

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Тарасенко Наталія Владасівна**

УДК 677.494

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**СТВОРЕННЯ ХЕМОСОРБЦІЙНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ  
НА ОСНОВІ ВОЛОКНИСТИХ ВІДХОДІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ  
РОЗЧИНІВ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ**

161 хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

 Н.В. Тарасенко

Науковий керівник **Плаван Вікторія Петрівна**, доктор технічних наук,  
професор

Київ – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Тарасенко Н.В.* Створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі волокнистих відходів для очищення водних розчинів від іонів важких металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2023.

Дисертацію присвячено вирішенню важливого науково-прикладного завдання підвищення сорбційної здатності хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон для очищення водних розчинів від іонів важких металів через введення в структуру композиційного матеріалу глинистих адсорбентів різних типів.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю утилізації виробничих відходів хімічних волокон з одного боку, та удосконалення технологій водоочищення з іншого боку, зокрема шляхом створення композиційних матеріалів із сорбційними властивостями на основі відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон, модифікованих глинистими мінералами. Це, в свою чергу, відкриває шлях до створення стійких, ефективних та екологічно безпечних технологій водоочищення для забезпечення населення чистою водою для різних потреб і збереження водних ресурсів.

Метою дисертаційної роботи є створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі волокнистих відходів для очищення водних розчинів від іонів важких металів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання: аналіз існуючих технологій отримання хемосорбційних композиційних матеріалів на основі волокнистих відходів для очищення водних розчинів від іонів важких металів; дослідження хемосорбційних властивостей поліуретан-поліамідних волокон по відношенню до іонів  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та визначення ймовірного механізму

взаємодії методом ІЧ спектроскопії з метою подальшої модифікації хімічних волокон для поліпшення їх сорбційних властивостей; дослідження глинистих мінералів, як адсорбентів у складі хемосорбційних композиційних матеріалів; порівняльний морфометричний аналіз частинок адсорбентів різних типів і марок для обґрунтованого їх застосування в процесах водоочищення; визначення впливу процесів попередньої механічної і кислотної активації на розмірні характеристики та форму частинок глинопорошків різного типу для подальшого застосування у складі композиційних матеріалів; визначення впливу структурних особливостей нетканих матеріалів, отриманих з волокнистих відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон, як основи для хемосорбційних композиційних матеріалів; розроблення методу скріплення нетканих матеріалів отриманих з відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон, з мінеральними глинами, зокрема шляхом просочення розчинами водорозчинних полімерів; визначення сорбційної здатності волокнистих матеріалів, модифікованими глинистими мінералами, для визначення можливості застосування створених матеріалів при очищенні водних розчинів від іонів важких металів; дослідження впливу типу та концентрації полімерної сполучної речовини та кількості введеного адсорбенту на реологічні характеристики наповнених полімерних дисперсій і фізико-механічні властивості комбінованих волокнистих матеріалів; розроблення алгоритму технологічного процесу створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками.

Об'єкт дослідження: процес формування хемосорбційних властивостей композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками, визначення ефективності їх застосування для очищення водних розчинів від іонів важких металів.

Предмет дослідження: технологічний процес створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених

глинопорошками; неткані матеріали з відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон, як полімерна основа для одержання хемосорбційних композиційних матеріалів; глинопорошки монтморилонітового та палигорськітового типу Черкаського родовища виробництва АТ «Дашуківські бентоніти».

Наукова новизна роботи полягає у встановленні закономірностей формування сорбційних властивостей композиційних матеріалів на основі відходів комплексних хімічних волокон складу ПУ/ПА-6,6 при додаванні різних типів та кількості глинистих адсорбентів, зокрема модифікованих, із застосуванням різних способів їх введення та скріплення.

При цьому вперше встановлено:

- можливість регулювання сорбційних властивостей нетканих матеріалів на основі відходів комплексних хімічних волокон складу ПУ/ПА-6,6 розчинами рослинних поліфенолів різної природи для поліпшення сорбційної здатності волокнистих матеріалів. Визначено, що взаємодія  $Fe^{3+}$  з функціональними групами хімічних волокон відбувається в результаті утворення хімічних зв'язків різних типів, в тому числі за участі СО-груп поліамідних і поліуретанових волокон.
- можливість підвищення сорбційної здатності волокнистих матеріалів відносно барвника метиленового синього шляхом наповнення глинами монтморилонітового та палигорськітового типу. Виявлено, що багат шарова будова монтморилоніту, на відміну від шарувато-стрічкової будови з вкрапленнями голчатих кристалітів у палигорськітової глини, сприяє більш ефективній сорбції. При цьому ступінь поглинання метиленового синього монтморилонітовою глиною становить ~70%, на відміну від палигорськітової глини, де цей показник складає ~45% за однакових умов обробки.
- ефект впливу природи /біофізичних властивостей водорозчинних полімерів, як зв'язуючої речовини для закріплення глинопорошків в структурі нетканої

основи композиційного матеріалу, на його фізико-механічні і сорбційні властивості.

Отримали подальший розвиток уявлення про властивості глинистих мінералів, як мінеральних адсорбентів:

- доведений вплив процесу механічної активації на розмірні характеристики та форму частинок глинопорошків. Встановлено, що зменшення середніх значень еквівалентного діаметру частинок в процесі механічного впливу (~ на 14-15%) реалізується переважно за рахунок руйнування найбільш великих їх агрегатів. Процес механоактивації призводить до збільшення однорідності розподілу частинок за показником форми, що сприяє підвищенню ефективності процесу сорбції.
- доведений вплив кислотної активації частинок глинопорошків на їх сорбційну здатність у складі композиційних матеріалів із хемосорбційними властивостями. В результаті обробки площа поверхні і загальний об'єм пор збільшуються приблизно у 2.3 (ММТ) та 1.76 (ПАЛ) рази. В результаті активації, ефективність сорбції зростає на 6-14% в порівнянні з немодифікованими зразками, що визначається тривалістю обробки та типом глини. Збільшення тривалості обробки з 24 до 72 год. призводить до зростання ефективності сорбції активованих ММТ та ПАЛ зразків на 36 та 30% відповідно.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що вперше запропоновано спосіб переробки відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон для одержання композиційних матеріалів із сорбційними властивостями.

Запропоновано метод спрямованого регулювання сорбційних властивостей композиційних матеріалів шляхом наповнення волокнистої основи глинистими мінералами після їх механічної і кислотної активації. Для підсилення механічної міцності одержаних композиційних матеріалів доцільно

використати трикотажну основу, а введення глинистих мінералів у волокнисту основу композиційних матеріалів у складі дисперсій водорозчинних полімерів не тільки забезпечує надійне закріплення часточок глини в структурі, але й підвищує сорбційну здатність отриманого композиційного матеріалу.

Запропоновано алгоритм технологічного процесу створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками. Введення в волокнисті матеріали високодисперсних частинок наповнювачів-адсорбентів дозволить поєднувати сорбційні і фільтрувальні властивості, що підвищить ефективність очистки стічних вод підприємств легкої і хімічної промисловості від іонів важких металів. Отримані матеріали можуть бути в подальшому використані для розробки ефективних та екологічно безпечних технологій водоочищення для забезпечення населення чистою водою для різних потреб і збереження водних ресурсів.

Укладений ліцензійний договір № 31-08/23 від 31.08.2023 р. про продаж не виключної ліцензії на використання корисної моделі за патентом України № 147134 “Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу”, автори: Будащ Ю.О., Плаван В.П., Іщенко О.В., Резанова Н.М., Тарасенко Н.В., за заявкою № u202007326 з пріоритетом від 17.11.2020 р.

Результати досліджень впроваджені в освітній процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, за освітньою програмою «Хімічні технології полімерних і композиційних матеріалів» на кафедрі хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД, використовуються при підготовці курсових, дипломних робіт, кваліфікаційних робіт магістрів.

**Ключові слова:** полімери, композиційні матеріали, виробничі відходи, волокнисті відходи, поліуретан-поліамідні волокна, неткані матеріали, глинисті мінерали, адсорбенти, монтморилоніт, палигорськіт, модифікація, морфологія, сорбційні властивості, важкі метали, очищення водних розчинів.

## СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Yrii Budash, Viktoriia Plavan, Nataliia Tarasenko, Olena Ishchenko, Maksym Koliada. Effect of Acid Modification on Porous Structure and Adsorption Properties of Different Type Ukrainian Clays for Water Purification Technologies. *Journal of Ecological Engineering*. 2023, 24(5). P. 210–221. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/161691> **Scopus**.

*Особистий внесок здобувача: постановка задачі дослідження, проведення експерименту, аналіз отриманих даних, обговорення результатів, підготовка статті до друку.*

2. Тарасенко Н.В., Плаван В.П., Будащ Ю.О., Коляда М.К., Рачинська О.В. Дослідження хемосорбційних властивостей волокнистих сорбентів для очищення стічних вод від іонів  $Fe^{3+}$ . *Вісник КНУТД. Технічні науки*. 2019, 5(138). С. 150-159. DOI: <https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.17> **Фахове видання**.

*Особистий внесок здобувача: проведення модифікації поліуретан-поліамідних волокон рослинними поліфенолами та дослідження їх сорбційної ефективності щодо іонів  $Fe^{3+}$ , постановка задачі і формулювання висновків, підготовка статті до друку.*

3. Тарасенко Н. В., Плаван В. П., Будащ Ю. О., Ткаченко І. М. Дослідження сорбційних властивостей волокнистих матеріалів, модифікованих глинистими мінералами. *Технології та інжиніринг*. 2021, 3. С. 14 – 23. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.3.7> **Фахове видання**.

*Особистий внесок здобувача: оцінка сорбційних властивостей модифікованих волокнистих матеріалів з різними глинистими адсорбентами з водним розчином барвника метиленового синього, обговорення результатів, аналіз науково-технічної літератури та підготовка публікації*

4. Будащ Ю. О., Тарасенко Н. В., Плаван В. П., Затолокін І.М., Шилінцева Т.М. Вплив механічної активації на розмірні характеристики та

форму частинок глинопорошків різного типу. *Технології та інжиніринг*. 2021, 4. С. 59-62. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.4.6> **Фахове видання.**

*Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, отримання експериментальних даних для визначення впливу механічної активації на розмірні характеристики глинопорошків, обговорення отриманих результатів, підготовка статті до друку.*

5. Плаван В. П., Тарасенко Н. В., Дутчин Т., Будащ Ю.О. Регулювання сорбційної здатності комбінованих волокнистих матеріалів, наповнених глинистими мінералами. *Технічні науки та технології*. 2021. 4(26). С.113-120. DOI: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2021-4\(26\)-113-120](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2021-4(26)-113-120) **Фахове видання.**

*Особистий внесок здобувача: виконання експериментальних досліджень щодо визначення кінетичних закономірностей сорбції за метиленовим синім для одержаних композитних матеріалів, постановка задачі дослідження і обговорення результатів, підготовка статті до друку.*

6. Будащ Ю., Плаван В., Тарасенко Н., Іщенко О., Петрунько Р. Порівняльний аналіз розмірних характеристик частинок гібридних та мінеральних адсорбентів для процесів водоочищення. *Технічні науки та технології*. 2022, 3(29). С.114-125. DOI: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-3\(29\)-114-125](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-3(29)-114-125) **Фахове видання.**

*Особистий внесок здобувача: виконання експериментальних досліджень обговорення отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка статті до друку.*

7. Плаван В. П., Іщенко О. В., Тарасенко Н. В., Будащ Ю. О., Колодій А. І. Застосування наповнених дисперсій водорозчинних полімерів для функціоналізації волокнистих матеріалів *Технології та інжиніринг*. 2023, 1(12). С. 73-85. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.1.7> **Фахове видання.**



*Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, отримання експериментальних даних, обговорення результатів, підготовка статті до друку.*

8. Патент 147134, МПК G06T 7/40 (2017.01) Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу / Будащ Юрій Олександрович, Плаван Вікторія Петрівна, Іщенко Олена Володимирівна, Резанова Наталія Михайлівна, Тарасенко Наталія Владасівна (UA), заявник і патентовласник - Київський національний університет технологій та дизайну (UA). - № u 2020 07326; заявл. 17.11.2020; опубл. 14.04.2021, Бюл. №15, 2021р.

*Особистий внесок здобувача: проведення патентного пошуку, постановка задачі, обробка експериментальних даних, участь в оформленні заявки.*

9. Plavan V., Tarasenko N., Kucherenko E., Rezanova N., Shevtsova D. Sorbents from chemical fibers waste for purification wastewater from metal ions // *International Scientific Conference «Advanced polymer materials and technologies: theory and practice»*. Multi-authored monograph. Kyiv, Ukraine, September, 2018; KNUTD: Kyiv, 2018; P. 194-201.

*Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, одержання і обробка експериментальних даних, формулювання висновків.*

10. Nataliia Tarasenko, Yurii Budash, Viktoriia Plavan, Maksym Koliada, R.Ya. Petrunko Development of a method of acid-polymeric surface modification of clay minerals for wastewater treatment. *Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities*. Multi-authored monograph. Kyiv, Lviv, Ukraine, 2022; LPNU, KNUTD: Kyiv, Lviv 2022; P. 32-37.

*Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, одержання і обробка експериментальних даних, формулювання висновків, підготовка публікації до друку.*

11. Тарасенко Н.В., Плаван В.П., Кучеренко Є.В., Шевцова Д. Очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою волокнистих сорбентів. Тези доповідей *VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*. Київ, Україна, 11-13 квітня, 2018; «КПІ ім. Ігоря Сікорського»: Київ, 2018; С.188.

*Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, одержання і обробка експериментальних даних, формулювання висновків, підготовка публікації до друку.*

12. N. Tarasenko, V. Plavan, M. Koliada. Improvement of the fibrous sorbents properties for wastewater treatment from iron ions. *OpenReadings 2019. 62 International conference for students of physics and natural sciences*. Vilnius, Lithuania, March 19-22, 2019; P.172.

*Особистий внесок здобувача: постановка задачі і формулювання висновків, одержання і обробка експериментальних даних, участь у підготовці публікації.*

13. Тарасенко Н.В., Плаван В.П. Процес хемосорбції іонів d- металів модифікованими хімічними волокнами. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі*, Тези доповідей XVIII Всеукраїнської наукової конференції молодих учених та студентів. Т. 2, Київ, Україна, 18-19 квітня 2019; КНУТД: Київ, 2019; С. 435-436.

*Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, одержання і обробка експериментальних даних, формулювання висновків, підготовка публікації до друку.*

14. Тарасенко Н.В., Юзупкіна Є.Е. Використання відходів легкої промисловості для очищення стічних вод від іонів важких металів. *Сучасний вектор розвитку науки*. Збірка наукових матеріалів XXXIX Міжнародна науково-практична інтернет-конференція. Ч.8, Вінниця, Україна, 20 січня, 2020; С.54-56.

*Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, одержання і обробка експериментальних даних, формулювання висновків, підготовка публікації до друку.*

15. Tarasenko N., Koliada M., Plavan V., BudashYu. Obtaining the hybrid fibrous materials with adsorption properties. *Chemistry and Chemical Technology 2021. Book of abstracts 16th International Conference Lithuanian Chemical Society. Vilnius, Lithuania, September 24, 2021; P.20.*

*Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, одержання і обробка експериментальних даних, формулювання висновків, підготовка публікації до друку.*

16. Тарасенко Н.В Аналіз існуючих видів сорбентів для процесів сорбції нафтопродуктів з поверхні води. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи. Збірник матеріалів V Всеукраїнської наукової конференції. Житомир, Україна, 15 квітня 2021; ЖДУ ім. Івана Франка: Житомир, 2021; С. 47-48.*

*Особистий внесок здобувача: аналіз науково-технічної літератури, одержання і обробка експериментальних даних, формулювання висновків, підготовка публікації до друку.*

## ABSTRACT

*Tarasenko N.V.* Creation of chemisorption composite materials based on fibrous waste for purification of aqueous solutions from heavy metal ions. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Doctor of Philosophy dissertation (specialty 161 - chemical technologies and engineering). Kyiv National University of Technology and Design, Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the solution of an important scientific and applied task of increasing the sorption capacity of chemisorption composite materials based on polyurethane-polyamide chemical fiber waste for the purification of aqueous solutions from heavy metal ions through the introduction of clay adsorbents of various types into the structure of the composite material.

The urgency of the work is due to the need to dispose of industrial waste chemical fibers on the one hand, and to improve water purification technologies on the other hand, in particular by creating composite materials with sorption properties based on waste polyurethane-polyamide chemical fibers modified with clay minerals. This, in turn, paves the way for the creation of sustainable, efficient and environmentally safe water purification technologies to provide the population with clean water for various needs and preserve water resources.

The aim of the dissertation work is to create chemisorption composite materials based on fibrous waste for the purification of aqueous solutions from heavy metal ions.

To achieve the goal, the following tasks were solved: analysis of existing technologies for obtaining chemisorption composite materials based on fibrous waste for cleaning aqueous solutions from heavy metal ions; research of chemisorption properties of polyurethane-polyamide fibers in relation to  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ions and determination of the probable mechanism of interaction by IR spectroscopy with the aim of further modification of chemical fibers to improve their sorption properties; research of clay minerals as adsorbents in chemisorption composite materials;

comparative morphometric analysis of adsorbent particles of different types and brands for their justified use in water purification processes; determining the influence of the processes of preliminary mechanical and acid activation on the dimensional characteristics and shape of clay powder particles of various types for further use in the composition of composite materials; determination of the impact of structural features of non-woven materials obtained from fibrous waste polyurethane-polyamide chemical fibers as a basis for chemisorption composite materials; development of a method of bonding non-woven materials obtained from waste polyurethane-polyamide chemical fibers with mineral clays, in particular by impregnation with solutions of water-soluble polymers; determination of the sorption capacity of fibrous materials modified with clay minerals to determine the possibility of using the created materials in the purification of aqueous solutions from heavy metal ions; study of the influence of the type and concentration of the polymer binder and the amount of introduced adsorbent on the rheological characteristics of filled polymer dispersions and the physical and mechanical properties of combined fibrous materials; development of an algorithm for the technological process of creating chemisorption composite materials based on waste chemical fibers filled with clay powders.

The object of the research: the process of forming chemisorption properties of composite materials based on waste chemical fibers filled with clay powders, determining the effectiveness of their use for the purification of aqueous solutions from heavy metal ions.

Research subject: technological process of creating chemisorption composite materials based on waste chemical fibers filled with clay powders; non-woven materials from waste polyurethane-polyamide chemical fibers, as a polymer basis for the production of chemisorption composite materials; clay powders of the montmorillonite and palygorskite type from the Cherkasy deposit produced by JSC "Dashukiv Bentonites".

The scientific novelty of the work is to establish the regularities of the formation of sorption properties of composite materials based on the waste of complex chemical fibers of PU/PA-6,6 composition with the addition of different types and amounts of clay adsorbents, in particular modified ones, using different methods of their introduction and bonding.

At the same time, the following was established for the first time:

- the possibility of adjusting the sorption properties of non-woven materials based on the waste of complex chemical fibers of PU/PA-6,6 composition with solutions of plant polyphenols of various nature to improve the sorption capacity of fibrous materials. It was determined that the interaction of  $\text{Fe}^{3+}$  with functional groups of chemical fibers occurs as a result of the formation of chemical bonds of various types, including with the participation of CO - groups of polyamide and polyurethane fibers.
- the possibility of increasing the sorption capacity of fibrous materials relative to the dye methylene blue by filling with clays of the montmorillonite and palyhorskite types. It was found that the multi-layered structure of montmorillonite, in contrast to the layered-ribbon structure with interspersed needle crystallites in palyhorskite clay, contributes to more effective sorption. At the same time, the degree of absorption of methylene blue by montmorillonite clay is ~70%, in contrast to palyhorskite clay, where this indicator is ~45% under the same processing conditions.
- the effect of the nature/biophysical properties of water-soluble polymers, as a binder for fixing clay powders in the structure of the non-woven base of the composite material, on its physico-mechanical and sorption properties.

We received further development of ideas about the properties of clay minerals as mineral adsorbents:

- the influence of the mechanical activation process on the dimensional characteristics and shape of clay powder particles is proven. It was established

that the reduction of the average values of the equivalent diameter of particles in the process of mechanical impact (~ by 14-15%) is realized mainly due to the destruction of their largest aggregates. The process of mechanoactivation leads to an increase in the homogeneity of the distribution of particles according to the shape indicator, which contributes to increasing the efficiency of the sorption process.

- proven effect of acid activation of clay powder particles on their sorption capacity as part of composite materials with chemisorption properties. As a result of the treatment, the surface area and total pore volume increase by approximately 2.3 (MMT) and 1.76 (PAL) times. As a result of activation, the sorption efficiency increases by 6-14% compared to unmodified samples, which is determined by the duration of treatment and the type of clay. Increasing the processing time from 24 to 72 hours. leads to an increase in the sorption efficiency of activated MMT and PAL samples by 36 and 30%, respectively.

The practical significance of the obtained results is that, for the first time, a method of processing waste polyurethane-polyamide chemical fibers to obtain composite materials with sorption properties has been proposed.

A method of directed regulation of the sorption properties of composite materials by filling the fibrous base with clay minerals after their mechanical and acid activation is proposed. To strengthen the mechanical strength of the obtained composite materials, it is advisable to use a knitted base, and the introduction of clay minerals into the fibrous base of composite materials in the composition of dispersions of water-soluble polymers not only ensures reliable fixing of clay particles in the structure, but also increases the sorption capacity of the obtained composite material.

An algorithm for the technological process of creating chemisorption composite materials based on waste chemical fibers filled with clay powders is proposed. The

introduction of highly dispersed particles of adsorbent fillers into fibrous materials will allow combining absorption and filtering properties, which will increase the efficiency of wastewater treatment of light and chemical industry enterprises from heavy metal ions. The obtained materials can be used in the future for the development of effective and environmentally safe water purification technologies to provide the population with clean water for various needs and preserve water resources.

The concluded license agreement № 31-08/23 dated 31.08.2023 on the sale of a non-exclusive license for the use of a utility model under Ukrainian Patent № 147134 "Method of determining the textural characteristics of a composite material", authors: Yu.O. Budash, V.P. Plavan., Ishchenko O.V., Rezanova N.M., Tarasenko N.V., according to application № u202007326 with priority from November 17, 2020.

The research results are implemented in the educational process of training specialists in the specialty 161 - chemical technologies and engineering, according to the educational program "Chemical technologies of polymer and composite materials" at the Department of Chemical Technologies and Resource Saving of KNUTD, are used in the preparation of coursework, diploma theses, master's qualification works.

**Key words:** polymers, composite materials, industrial waste, fibrous waste, polyurethane-polyamide fibers, non-woven materials, clay minerals, adsorbents, montmorillonite, palyhorskite, modification, morphology, sorption properties, heavy metals, purification of aqueous solutions.



## ЗМІСТ

	АНОТАЦІЯ	2
	СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	7
	ABSTRACT	12
	ЗМІСТ	17
	ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	20
	ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1.	ХЕМОСОРБЦІЙНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВОЛОКНИСТИХ ВІДХОДІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ	31
1.1.	Теоретичні основи створення хемосорбційних композиційних матеріалів	32
1.2.	Застосування волокнистих відходів для одержання композиційних матеріалів	37
1.3.	Аналіз технологій водоочищення із застосуванням хемосорбційних композиційних матеріалів	42
РОЗДІЛ 2.	МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	51
2.1.	Характеристика нетканих матеріалів, отриманих із волокнистих відходів, як основи для хемосорбційних композитних матеріалів	51
2.2.	Характеристика глинистих мінералів, як адсорбентів у складі хемосорбційних композитних матеріалів	56
2.3.	Характеристика вуглецевих адсорбентів у складі хемосорбційних композитних матеріалів	59
2.4.	Методи дослідження	61
2.4.1.	Методи дослідження властивостей нетканих матеріалів, отриманих з волокнистих відходів, як основи для хемосорбційних композитних матеріалів	61
2.4.2.	Метод визначення поверхневої щільності матеріалів	64
2.4.3.	Дослідження реологічних властивостей розчинів полімерів	65
2.4.4.	Методи визначення вмісту важких металів у водних розчинах	67
2.4.5.	Методи підготовки природніх мінеральних глин	70
2.4.6.	Морфометричний аналіз частинок глин	70

2.4.7.	Методи визначення показників пористої структури глинистих мінералів	71
2.4.8.	Метод визначення сорбційних властивостей композиційних матеріалів	72
2.4.9.	Метод ІЧ-спектроскопії	74
2.4.10.	Методи обробки результатів експерименту і точність вимірювань	74
РОЗДІЛ 3.	СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВОЛОКНИСТИХ ВІДХОДІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	76
3.1.	Модифікація волокнистих матеріалів розчинами рослинних поліфенолів різної природи та дослідження собційної здатності до іонів $\text{Cr}^{3+}$ та $\text{Fe}^{3+}$	76
3.2.	Спектроскопічні дослідження взаємодії волокнистих матеріалів, модифікованих розчинами рослинних поліфенолів, з іонами $\text{Fe}^{3+}$	82
РОЗДІЛ 4.	ГЛИНИСТІ МІНЕРАЛИ ЯК ЕФЕКТИВНІ АДСОРБЕНТИ ДЛЯ ПОЛІПШЕННЯ ХЕМОСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВОЛОКНИСТИХ ВІДХОДІВ	88
4.1.	Порівняльний аналіз розмірних характеристик частинок гібридних та мінеральних адсорбентів для процесів водоочищення	88
4.2.	Вплив механічної активації на розмірні характеристики та форму частинок глинопорошків монтморилоніту і палигорськіту	94
4.3.	Дослідження впливу механічної активації глинистих мінералів на сорбційні властивості волокнистих матеріалів	101
4.4.	Вплив кислотної активації на пористу структуру та адсорбційні властивості глинопорошків	104
РОЗДІЛ 5.	ЗАСТОСУВАННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ У ХЕМОСОРБЦІЙНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ	116
5.1.	Регулювання сорбційної здатності комбінованих волокнистих матеріалів, наповнених глинистими мінералами	116

5.2.	Мікроструктурний аналіз плівок з наповнених дисперсій крохмалю і ПВС різних концентрацій за допомогою оптичної мікроскопії	122
5.3.	Застосування наповнених дисперсій водорозчинних полімерів для функціоналізації волокнистих матеріалів	124
5.4.	Отримання композиційного матеріалу із сорбційними властивостями на основі волокнистих відходів і практичні рекомендації щодо його застосування для очищення води	136
	<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ</b>	143
	<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	145
	<b>ДОДАТОК А. Акт впровадження в навчальний процес і наукову діяльність результатів дисертаційної роботи</b>	165
	<b>ДОДАТОК Б. Ліцензійний договір</b>	167
	<b>ДОДАТОК В. Список наукових праць за темою дисертації</b>	172

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ**

ПА – поліамід

ПУ – поліуретан

НМ – неткані матеріали

ММТ – монтморилоніт

ПАЛ – палигорськіт

ВМ – важки метали

МС – метиленовий синій

БВЧ – бікомпоненті волокна

ПВС – полівініловий спирт

КР – крохмаль

КМК – карбоксиметильований крохмаль

КМЦ – карбоксиметилцелюлоза

СДГ – сажа марки ДГ-100

КГП – колоїдно-графітовий препарат марки С-1

МБ – вуглецевий адсорбент «Möbius»

В – вологопоглинання, %

П – паропроникність, мг/см<sup>2</sup>·год

P<sub>p</sub> – розривне навантаження, Н

ε<sub>p</sub> – відносне розривне подовження, %

σ – поверхнева щільність (масова щільність) матеріалу, г/см<sup>2</sup>

D<sub>e</sub> – еквівалентний діаметр

SF – показник форми

## ВСТУП

Проблема забруднення водних ресурсів важкими металами як ніколи актуальна і надзвичайно важлива для збереження природи та забезпечення людства питною водою належної якості. Іони таких важких металів як хром, залізо, свинець, мідь, кадмій, і багато інших через токсичність для людей та навколишнього середовища є серйозними забруднювачами природних водойм [1].

Створення ефективних та екологічно безпечних методів очищення води від іонів важких металів є одним з найважливіших завдань в галузі захисту довкілля та водної безпеки. У цьому контексті виникає необхідність створення нових хемосорбційних матеріалів для вилучення іонів важких металів із водних розчинів, зокрема на основі волокнистих відходів.

Лляні, конопляні і бамбукові волокна, шерсть, хімічні і синтетичні волокна мають високу площу поверхні та добре розвинуту пористу структуру, що робить їх хорошими сорбентами для видалення іонів важких металів з водних розчинів. В умовах гострого дефіциту натуральної сировини для текстильної промисловості, утилізація і повторне використання волокнистих відходів має велике економічне значення [2]. Повторне використання відходів дозволяє значно зменшити витрати на придбання нових матеріалів і забезпечити більш ефективне використання ресурсів.

Такий підхід до створення хемосорбційних матеріалів на основі волокнистих відходів відкриває нові можливості для раціонального використання природних ресурсів та вирішення проблеми забруднення води. Застосування таких матеріалів дозволить не лише ефективно видаляти іони важких металів, але й використовувати відходи, які зазвичай вивозяться на звалища або підлягають спалюванню, тобто використовуються не ефективно, що негативно впливає на довкілля.

Для забезпечення ефективної утилізації та повторного використання відходів натуральних і хімічних волокон використовують різноманітні технології,

такі як механічна чи хімічна переробка відходів, їх подрібнення та подальша переробка на вторинні матеріали. Модифікація є важливим напрямом створення нових видів хімічних волокон та матеріалів на їх основі. Модифікація хімічних волокон дозволяє регулювати властивості волокнистих матеріалів і за певних умов одержати високотехнологічні композитні матеріали, які мають високу спорідненість до іонів d-металів [3].

Крім того, як адсорбенти для видалення небезпечних хімічних продуктів органічного та неорганічного походження в технологіях водоочищення також активно використовуються глинисті мінерали завдяки специфічній шаруватій структурі, великій площі поверхні частинок, пористості, наявності активних центрів, високій катіонообмінній ємності [4, 5]. Для покращення адсорбційної здатності, глини, як правило, активують різними методами в залежності від специфіки певного забруднювача [6].

Розробкою технологічних процесів одержання хемосорбційних композиційних матеріалів та дослідженням їх властивостей, впровадженням розроблених технологій у виробництво займалась ціла низка вчених, зокрема широко відомі як в Україні так і за кордоном роботи професорів КНУТД Цебрєнко М.В., Ірклея В.М., Романкевича О.В. Технологіям реагентного водоочищення присвячені роботи професорів НТУУ КПІ ім. Сікорського М.Д. Гомелі, Я.В. Радовенчика. Розробці технологій водоочищення шляхом адсорбції за допомогою природних і модифікованих бентонітів присвячені роботи професорів М.С. Мальованого, Г.В. Сакалової, Ю.О. Будаша.

Вдосконалення сорбційних властивостей волокнистих матеріалів за допомогою модифікації глинистими мінералами, що пропонується в роботі, може мати вирішальне значення для ефективної сорбції, розділення та очищення стічних вод промислових підприємств. Введення в волокнисті матеріали високодисперсних частинок наповнювачів-адсорбентів дозволить поєднувати сорбційні і фільтрувальні властивості.

Таким чином, **актуальність роботи** обумовлена необхідністю утилізації виробничих відходів хімічних волокон з одного боку, та удосконалення технологій водоочищення з іншого боку, зокрема шляхом створення композиційних матеріалів із сорбційними властивостями на основі відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон, модифікованих глинистими мінералами. Це, в свою чергу, відкриває шлях до створення стійких, ефективних та екологічно безпечних технологій водоочищення для забезпечення населення чистою водою для різних потреб і збереження водних ресурсів.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічних технологій та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну у рамках державної науково-дослідницької теми №16.04.75 ДБ «Розробка комплексної технології очищення стічних вод з використанням поліфункціональних полімерних композиційних матеріалів з керованою структурою» (2022-2023), № 0122U001821.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі волокнистих відходів для очищення водних розчинів від іонів важких металів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- аналіз існуючих технологій отримання хемосорбційних композиційних матеріалів на основі волокнистих відходів для очищення водних розчинів від іонів важких металів;
- дослідження хемосорбційних властивостей поліуретан-поліамідних волокон по відношенню до іонів  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та визначення ймовірного механізму взаємодії методом ІЧ спектроскопії з метою подальшої модифікації хімічних волокон для поліпшення їх сорбційних властивостей;
- дослідження глинистих мінералів, як адсорбентів у складі хемосорбційних композиційних матеріалів; порівняльний морфометричний аналіз частинок

- адсорбентів різних типів і марок для обґрунтованого їх застосування в процесах водоочищення;
- визначення впливу процесів попередньої механічної і кислотної активації на розмірні характеристики та форму частинок глинопорошків різного типу для подальшого застосування у складі композиційних матеріалів; визначення впливу структурних особливостей нетканих матеріалів, отриманих з волокнистих відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон, як основи для хемосорбційних композиційних матеріалів;
  - розроблення методу скріплення нетканих матеріалів отриманих з відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон, з мінеральними глинами, зокрема шляхом просочення розчинами водорозчинних полімерів; визначення сорбційної здатності волокнистих матеріалів, модифікованими глинистими мінералами, для визначення можливості застосування створених матеріалів при очищенні водних розчинів від іонів важких металів;
  - дослідження впливу типу та концентрації полімерної сполучної речовини та кількості введеного адсорбенту на реологічні характеристики наповнених полімерних дисперсій і фізико-механічні властивості комбінованих волокнистих матеріалів;
  - розроблення алгоритму технологічного процесу створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками.

**Об'єкт дослідження:** процес формування хемосорбційних властивостей композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками, визначення ефективності їх застосування для очищення водних розчинів від іонів важких металів.

**Предмет дослідження:** технологічний процес створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками; неткані матеріали з відходів поліуретан-поліамідних хімічних



волокон, як полімерна основа для одержання хемосорбційних композиційних матеріалів; глинопорошки монтморилонітового та палигорськітового типу Черкаського родовища виробництва АТ «Дашуківські бентоніти».

**Методологія дослідження.** Для одержання хемосорбційних композиційних матеріалів як полімерну основу використали неткані матеріали з відходів поліамідних ПА-6,6 (Nylon 6.6 f20/1, лінійна густина 3,3 текс) і поліуретанових волокон ПУ (Lucra 162С, лінійна густина 4,4 текс) у співвідношенні 70/30 мас. %. Сорбційну здатність хімічних волокон ПУ/ПА-6,6 визначали аналітичними методами за ступенем поглинання іонів  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  з модельних розчинів; методом ІЧ-спектроскопії визначали природу взаємодії іонів  $\text{Fe}^{3+}$  з функціональними групами хімічних волокон вихідних і модифікованих. Сорбційні властивості волокнистих матеріалів, наповнених глинистими адсорбентами, визначали за поглинанням барвника метиленового синього і оцінювали за зміною оптичної густини на спектрофотометрі UNICO 2150 E; для аналізу розмірів частинок глини використовувався метод оптичної поляризаційної мікроскопії (мікроскоп Amplitval, CarlZeissJena, Germany) з фіксацією цифрових зображень об'єктів дослідження. Пористість зразків глинистих мінералів монтморилонітового і палигорськітового типу визначали на порозиметрі QuantachromeNova 2200e (BoynntonBeach, FL). Площу поверхні пор розраховували методом Brunauer-Emmette-Teller (BET). Загальний об'єм, середні діаметри і розподіл пор за розмірами були отримані за допомогою методу Density-functional theory (DFT). Морфометричні показники частинок визначали методом аналізу зображень у програмі «ImageJ». Мікрофотографії попередньо диспергованих в імерсійній рідині частинок отримували за допомогою цифрової фотокамери «Olympus» з високороздільною матрицею (10 Мп). Статистичну обробку експериментальних даних проводили за допомогою програмного пакету «Statistica»; реологічні властивості наповнених полімерних композицій визначалися за допомогою ротаційного віскозиметра

NDJ-9S (КНР). Механічні характеристики нетканих матеріалів визначали на розривній машині типу РМ-30, відповідно стандарту ДСТУ ISO 9073-3:2003.

**Наукова новизна роботи** полягає у встановленні закономірностей формування сорбційних властивостей композиційних матеріалів на основі відходів комплексних хімічних волокон складу ПУ/ПА-6,6 при додаванні різних типів та кількості глинистих адсорбентів, зокрема модифікованих, із застосуванням різних способів їх введення та скріплення.

При цьому вперше встановлено:

- можливість регулювання сорбційних властивостей нетканих матеріалів на основі відходів комплексних хімічних волокон складу ПУ/ПА-6,6 розчинами рослинних поліфенолів різної природи для поліпшення сорбційної здатності волокнистих матеріалів. Визначено, що взаємодія  $Fe^{3+}$  з функціональними групами хімічних волокон відбувається в результаті утворення хімічних зв'язків різних типів, в тому числі за участі СО-груп поліамідних і поліуретанових волокон.
- можливість підвищення сорбційної здатності волокнистих матеріалів відносно барвника метиленового синього шляхом наповнення глинами монтморилонітового та палигорськітового типу. Виявлено, що багат шарова будова монтморилоніту, на відміну від шарувато-стрічкової будови з вкрапленнями голчатих кристалітів у палигорськітової глини, сприяє більш ефективній сорбції. При цьому ступінь поглинання метиленового синього монтморилонітовою глиною становить  $\sim 70\%$ , на відміну від палигорськітової глини, де цей показник складає  $\sim 45\%$  за однакових умов обробки.
- ефект впливу природи /біофізичних властивостей водорозчинних полімерів, як зв'язуючої речовини для закріплення глинопорошків в структурі нетканої основи композиційного матеріалу, на його фізико-механічні і сорбційні властивості.

Отримали подальший розвиток уявлення про властивості глинистих мінералів, як мінеральних адсорбентів:

- доведений вплив процесу механічної активації на розмірні характеристики та форму частинок глинопорошків. Встановлено, що зменшення середніх значень еквівалентного діаметру частинок в процесі механічного впливу (~ на 14-15%) реалізується переважно за рахунок руйнування найбільш великих їх агрегатів. Процес механоактивації призводить до збільшення однорідності розподілу частинок за показником форми, що сприяє підвищенню ефективності процесу сорбції.
- доведений вплив кислотної активації частинок глинопорошків на їх сорбційну здатність у складі композиційних матеріалів із хемосорбційними властивостями. В результаті обробки площа поверхні і загальний об'єм пор збільшуються приблизно у 2.3 (ММТ) та 1.76 (ПАЛ) рази. В результаті активації, ефективність сорбції зростає на 6-14% в порівнянні з немодифікованими зразками, що визначається тривалістю обробки та типом глини. Збільшення тривалості обробки з 24 до 72 год. призводить до зростання ефективності сорбції активованих ММТ та ПАЛ зразків на 36 та 30% відповідно.

полягає у встановленні закономірностей формування сорбційних властивостей композиційних матеріалів на основі відходів комплексних хімічних волокон складу ПУ/ПА-6,6 при додаванні різних типів та кількості глинистих адсорбентів, зокрема модифікованих, із застосуванням різних способів їх введення та скріплення.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає в тому, що вперше запропоновано спосіб переробки відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон для одержання композиційних матеріалів із сорбційними властивостями.

Запропоновано метод спрямованого регулювання сорбційних властивостей композиційних матеріалів шляхом наповнення волокнистої основи глинистими мінералами після їх механічної і кислотної активації. Для підсилення механічної міцності одержаних композиційних матеріалів доцільно використати трикотажну основу, а введення глинистих мінералів у волокнисту основу композиційних матеріалів у складі дисперсій водорозчинних полімерів не тільки забезпечує надійне закріплення часточок глини в структурі, але й підвищує сорбційну здатність отриманого композиційного матеріалу.

Запропоновано алгоритм технологічного процесу створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками. Введення в волокнисті матеріали високодисперсних частинок наповнювачів-адсорбентів дозволить поєднувати сорбційні і фільтрувальні властивості, що підвищить ефективність очистки стічних вод підприємств легкої і хімічної промисловості від іонів важких металів. Отримані матеріали можуть бути в подальшому використані для розробки ефективних та екологічно безпечних технологій водоочищення для забезпечення населення чистою водою для різних потреб і збереження водних ресурсів.

Укладений ліцензійний договір № 31-08/23 від 31.08.2023 р. про продаж не виключної ліцензії на використання корисної моделі за патентом України № 147134 “Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу”, автори: Будащ Ю.О., Плаван В.П., Іщенко О.В., Резанова Н.М., Тарасенко Н.В., за заявкою № u202007326 з пріоритетом від 17.11.2020 р.

Результати досліджень впроваджені в освітній процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, за освітньою програмою «Хімічні технології полімерних і композиційних матеріалів» на кафедрі хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД, використовуються при підготовці курсових, дипломних робіт, кваліфікаційних робіт магістрів.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі науково-технічної і патентної літератури за темою роботи, опрацюванні методики експерименту, виконанні експериментальних досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, у формулюванні в співавторстві з науковим керівником мети, задач і висновків по роботі. Здобувач брала безпосередню участь в отриманні дослідних зразків композиційних матеріалів та визначенні їх сорбційних властивостей. Морфометричний аналіз глинопорошків проведений в навчально-науковій лабораторії перспективних волокнистих матеріалів КНУТД під керівництвом проф. Ю.О. Будаша. Визначення показників пористої структури глини методом Brunauer-Emmette-Teller (BET) і Density-functional theory (DFT) проведено спільно з ст. викладачем кафедри технології неорганічних речовин водоочищення та загальної хімічної технології КПІ ім. Ігоря Сікорського Кримець Григорієм Володимировичем. Постановку завдань досліджень та обговорення результатів проведено разом з науковим керівником.

#### **Апробація результатів дисертації.**

Результати дисертаційних досліджень представлялись та обговорювалися на 8-ми вітчизняних і міжнародних конференціях: IV International Scientific Conference «Advanced Polymer Materials and Technologies», October 11, 2022, Kyiv, Lviv; Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», Житомирський державний університет ім. Івана Франка, 15 квітня 2021р.; 16th International Conference Lithuanian Chemical Society "Chemistry and Chemical Technology 2021», Sept. 24, 2021, Vilnius; XXXIX Міжнародна науково-практична інтернет-конференція «Сучасний вектор розвитку науки», Вінниця, 20 січня 2020; VII Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених та студентів, КНУТД, Київ, 2019; «Open readings 2019», 62 International conference for students of physics and natural sciences. Vilnius, Lithuania, 19-22<sup>nd</sup> of March 2019; VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, 2018; II International

Scientific Conference «Advanced polymer materials and technologies», Kyiv, KNUTD, September 2018.

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 16 наукових робіт, зокрема 6 статей у фахових виданнях, 1 стаття у зарубіжному виданні з науково-метричної бази Scopus, 2 статті в інших виданнях, 1 патент на корисну модель, 6 тез доповідей на Всеукраїнських та Міжнародних конференціях.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертації викладені на 174 сторінках і містять 47 рисунків, 20 таблиць, 3 додатки, 157 посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів на 19 сторінках.

## **РОЗДІЛ 1. ХЕМОСОРБЦІЙНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВОЛОКНИСТИХ ВІДХОДІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ**

В Національній доповіді «Цілі Сталого розвитку: Україна» встановлення екологічної рівноваги визначається як пріоритетна ціль сталого розвитку України для досягнення до 2030 року [7]. Україна належить до групи країн зі складними проблемами довкілля. Вони є типовими, з одного боку, для країн, що розвиваються (незбалансоване використання, виснаження природних ресурсів), а з іншого – для індустріально розвинених країн (забруднення довкілля промисловою діяльністю). Водогосподарський комплекс країни потребує вдосконалення, насамперед з огляду на необхідність забезпечення збалансованості процесів використання та відтворення водних ресурсів, задоволення потреб населення і галузей національної економіки у водних ресурсах. Останніми роками на шляху забезпечення сталого розвитку довкілля спостерігався певний прогрес. Проте у зв'язку з антропогенним навантаженням близько 70% поверхневих вод і значна частка запасів ґрунтових вод в Україні втратили своє значення як джерело питного водопостачання. Проблемними залишаються питання поводження з відходами. Обсяги утворених відходів зростають, а частка тих, що перероблюються, є незначною.

Одним з основних завдань на шляху до досягнення цілей сталого розвитку є забезпечення доступності та сталого управління водними ресурсами [8] зокрема через зменшення обсягів скидання неочищених стічних вод, у першу чергу з використанням інноваційних технологій водоочищення.

## 1.1. Теоретичні основи створення хемосорбційних композиційних матеріалів

Сучасний світ стикається з ростом проблем, пов'язаних з забрудненням довкілля та наявністю шкідливих речовин у природних та промислових середовищах. Розвиток ефективних методів видалення та зменшення концентрації цих забруднень відіграє ключову роль у збереженні довкілля та забезпеченні здоров'я людей. Одним із ефективних підходів до розв'язання цих проблем є застосування хемосорбційних композиційних матеріалів.

Хемосорбція (хімічна адсорбція), яка характеризується сильною взаємодією, має властивість ковалентного зв'язку [9]. Такий процес адсорбції зазвичай посилюється з підвищенням температури. Молекули, які були адсорбовані, можуть бути розщеплені, або ні. Характеристики хемосорбції включають наступне:

- Висока специфічність: хемосорбція є високоселективною, відбувається лише тоді, коли можливий хімічний зв'язок між адсорбентом і адсорбатом.
- Площа поверхні: хемосорбція, як і фізична адсорбція, посилюється зі збільшенням площі поверхні адсорбенту.
- Висока ентальпія хемосорбції (близько 80-240 кДж моль<sup>-1</sup>), оскільки вона включає утворення хімічних зв'язків.
- Необоротність: оскільки хемосорбція передбачає утворення хімічної сполуки, це природний необоротний процес.
- Хемосорбція – це екзотермічна реакція, яка триває довго за низьких температур через високу енергію активації. Адсорбція, як і інші хімічні зміни, часто посилюється з підвищенням температури.
- Фізична сорбція газу, адсорбованого при низьких температурах, може переходити в хемосорбцію при високих температурах. Хемосорбції зазвичай сприяє середовище високого тиску.



За останні роки хемосорбційні матеріали в технологіях водоочищення здобули велику популярність завдяки своїм сорбційним властивостям, які можуть бути використані для очищення водних середовищ від різних забруднюючих речовин, включаючи іони важких металів, органічні сполуки та інші небезпечні речовини [10].

Хемосорбенти взаємодіють зі забруднюючими речовинами через різноманітні хімічні процеси, такі як адсорбція, іонний обмін, комплексоутворення та інші. Ці процеси можуть відбуватися на поверхні хемосорбентів або всередині їх структури [11]. Механізми хемосорбції (утворення поверхневих комплексів, осадження, хімічне відновлення), іонообмінних процесів (катіонний обмін, аніонний обмін) і фізичної сорбції (переважно електростатичні взаємодії) пояснюються авторами [12]. Авторами [13] було запропоновано п'ять механізмів сорбції металів біовугіллям із водних розчинів: комплексоутворення, катіонний обмін, осадження, електростатичні взаємодії та хімічне відновлення (рис. 1.1). Однак роль кожного механізму для кожного металу значно відрізняється.

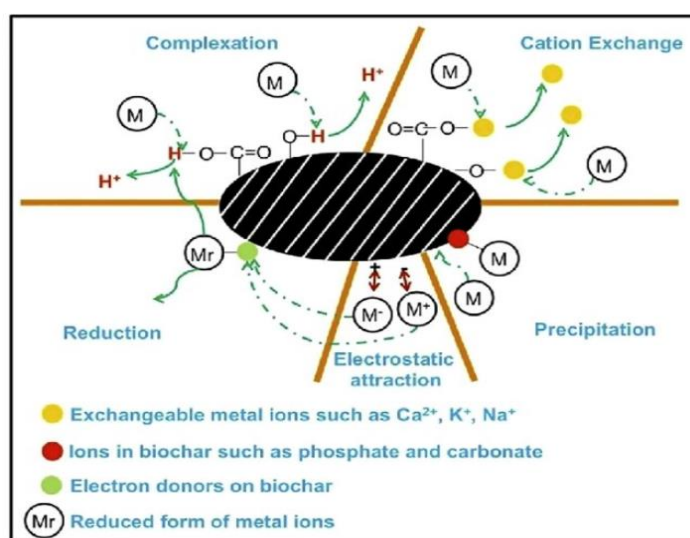


Рис.1.1 – Концептуальна ілюстрація механізмів сорбції важких металів на біовугіллі

1. Іони важких металів реагують з багатим на електрони і функціональними групами адсорбентом для утворення поверхневих комплексів: хемосорбція.
2. Іноді іони важких металів реагують з адсорбентом і утворюють деякі нерозчинні солі з утворенням осаду: хемосорбція.
3. Відновлення іонів важкого металу та адсорбція відновлених речовин відома як адсорбція хімічного відновлення: хемосорбція.
4. Між іонами металів і протонами на поверхні біовугілля відбувається катіонний обмін: Іонний обмін.
5. Електростатична взаємодія побудована на основі взаємодії між різноманітними зарядами. Позитивно заряджені іони важких металів притягуються до негативно зарядженої поверхні біовугілля та адсорбуються: фізіосорбція та хемосорбція.

Тобто в основі більшості сорбційних методів вилучення іонів важких металів із водних розчинів, зокрема із стічних вод, лежить явище хемосорбції. Різноманітні адсорбенти, наприклад, наноматеріали на основі вуглецю, шаруваті двовимірні (2D) матеріали, глини, оксиди, полімерні матеріали та їх поєднання, показали здатність видаляти кілька видів органічних і неорганічних забруднень із стічних вод, в тому числі іони важких металів.

В основі створення хемосорбційних композиційних матеріалів лежить поєднання різних матеріалів для досягнення високої ефективності та селективності в у вилученні забруднювачів. Одним з перших кроків у створенні хемосорбційних композитів є вибір відповідних базових матеріалів. Базовий матеріал виступає як носій для хемосорбенту, який в свою чергу взаємодіє з забруднюючими речовинами і утримує їх на своїй поверхні. Ці матеріали мають бути стійкими до хімічних реакцій та забезпечувати велику площу поверхні для взаємодії з розчиненими речовинами. Текстильні матеріали, зокрема волокнисті відходи, можуть служити хорошими базовими матеріалами для створення хемосорбційних композитів [14].

Сполучення базових матеріалів та хемосорбентів може відбуватися різними методами, в тому числі такими як фізичне змішування [15], хімічне зв'язування [16]. Оптимальне сполучення компонентів гарантує стійкість композиційних матеріалів та ефективну взаємодію з забруднюючими речовинами.

Хемосорбційні матеріали володіють рядом унікальних властивостей, які роблять їх незамінними в інженерних та екологічних застосуваннях.

*Властивості хемосорбційних матеріалів:*

1. Мають високу адсорбційну активність, що означає їх здатність ефективно зв'язувати забруднюючі речовини з оточуючого середовища [17].
2. Володіють високою хімічною стабільністю, що дозволяє їм зберігати свої адсорбційні властивості протягом тривалого періоду часу. Вони можуть витримувати різні умови, такі як зміни рН, температури, вологості та інших факторів без значного зниження ефективності [18,19].
3. Хемосорбційні матеріали гнучкі та легкі у використанні, можуть бути виготовлені в різних формах, таких як гранули [20], порошки [21], волокна [22,23], плівки [24].
4. Хемосорбційні матеріали можуть бути спеціально розроблені для вибіркового зв'язування певних забруднюючих речовин, вони можуть міцно утримувати цільові речовини, не впливаючи на інші компоненти оточуючого середовища. Адсорбенти на основі заліза [25] або мангану [26], такі як гідроксиди та оксиди, можуть бути ефективними для забезпечення очищення води від таких важких металів, як Zn (II), Cu (II), Pb (II), Cd (II), Cr (VI), As (V), Hg (II) тощо.
5. Хемосорбційні матеріали можуть бути регенеровані, тобто після зв'язування забруднюючих речовин вони можуть бути очищені або відновлені до початкового стану, що дозволяє повторно використовувати матеріали та зменшувати відходи [27-29].

Враховуючи ці властивості хемосорбційних матеріалів є можливість створювати матеріали з високою адсорбційною активністю, вибірковістю та стабільністю, що забезпечує їх ефективність у вирішенні проблем забруднення довкілля сполуками важких металів.

Все більшого значення набуває використання волокнистих матеріалів як активних сорбентів. Fahim Uddin із співавторами [30] розглядають адсорбцію барвника метиленового синього з водного розчину на поверхні овечої вовни та бавовняних волокон. У метиленовому синьому на волокні овечої вовни максимальна адсорбція досягається через 30 хвилин і становить 82,50%, тоді як у бавовняному волокні максимальна адсорбція відбувається через 10 хвилин і становить 72,0%. Усі результати, отримані для системи метиленовий синій – овеча вовна, демонструють найкращу адсорбційну здатність порівняно із системою метиленовий синій – бавовняне волокно при високих температурах.

Як підтверджує дослідження [31], на швидкість адсорбції впливають різні фактори, такі як розмір частинок сорбенту, швидкість руху рідини через сорбційний матеріал, концентрація забруднення, температура та рН середовища, а також величина константи взаємодії між сорбентом і аналітичним розчином.

Волокнисті відходи можуть бути використані повторно як основа для створення композитів, завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям. Вони характеризуються великою площею активної поверхні, мають значний об'єм мікропор і високий коефіцієнт масопередачі, також можуть містити функціональні групи на своїй поверхні, що сприятиме активній взаємодії з іонами важких металів [23].

## 1.2. Застосування волокнистих відходів для одержання композиційних матеріалів

У сучасному світі нагромадження волокнистих відходів стало актуальною проблемою, що обумовлена зростанням чисельності населення планети, підвищенням рівня життя та споживанням значної кількості текстильних матеріалів. Ці відходи є результатом індустріальних та споживчих процесів і включають в себе залишки тканин, ниток та інших матеріалів, що втратили свою цінність після виробництва або використання [32].

*Волокнисті відходи* складаються з натуральних та хімічних волокон або волокнистих частинок. До натуральних волокон відносять волокна природного походження: рослинні, тваринні чи мінеральні. Природні (бавовна, льон, вовна, шовк, коноплі, кокосове волокно, бамбукове волокно, ротанг) високомолекулярні сполуки утворюються в процесі розвитку волокон. Основною речовиною всіх рослинних волокон є целюлоза, тваринних волокон – білок (шерсті – кератин, шовку – натуральний шовк). Хімічні волокна поділяються на штучні і синтетичні. Штучні волокна (ацетатні, віскозні) отримують з природних високомолекулярних сполук, в основному целюлози та її похідних. Синтетичні волокна (поліестер (лавсан), поліамід (нейлон, капрон), поліпропілен, поліакрилонітрил та інші) виготовляють з низькомолекулярних речовин в результаті реакції полімеризації або поліконденсації, в основному з продуктів переробки нафти і кам'яного вугілля.

Для ефективного використання накопичених волокнистих відходів розроблено різноманітні технології переробки, такі як повторне використання, спалювання та захоронення, а також розчинення та де полімеризація [33].

Авторами статті [34] розглядається використання волокнистих відходів із для іонного обміну у складі нетканих сорбційно-фільтрувальних матеріалів. Хемосорбція газів, парів і аерозолів кислотної природи здійснюється шляхом

реакцій нейтралізації гідроксильної або карбонатної форми сильноосновних аніонітів або утворення солей «амонію» з первинними, вторинними або третинними аміногрупами слабоосновних іонообмінних волокнистих матеріалів. Для поглинання кислих газів можна використовувати низькокислотні катіоніти у формі солі. Хемосорбція газоподібного аміаку, аліфатичних і ароматичних амінів, а також аерозолів їдких лугів відбувається на катіонообмінниках в Н- і металевій формах, а також на аніонітах в сольовій формі.

Сучасні технології вимагають матеріалів з незвичайними комбінаціями властивостей, яким не можуть задовольнити звичайні металеві сплави, кераміка та полімерні матеріали. Наприклад, інженери все частіше шукають матеріали, які мають низьку щільність, міцні, жорсткі, стійкі до стирання та ударів і не піддаються корозії. Це досить різне поєднання характеристик, оскільки дуже часто збільшення міцності або жорсткості призводить до зниження ударної в'язкості [35].

В даний час найбільшого поширення набули полімерні композиційні матеріали, армовані волокнистим наповнювачем, застосування яких дає такі істотні переваги як технологічність, зниження матеріаломісткості, поліпшення експлуатаційних характеристик, підвищення надійності [36].

В асортименті композиційних матеріалів в окрему групу можна виділити ті, в яких, як армувальна основа, використовуються текстильні елементи – волокна, нитки та пряжа, тканини, трикотаж і неткані матеріали [37].

Текстильні елементи в комбінованому матеріалі можуть надавати йому міцності та декоративні властивості, створювати незвичайну структуру, а також різні спеціальні властивості (вогне-, термостійкість, водо-, масло-, брудовідштовхування, антибактеріальні, сорбційні, теплозахисні, магнітні та інші) [38].

Створення композитних матеріалів на основі волокнистих відходів передбачає їх поєднання з найбільш поширеними адсорбентами, такими як мінеральні глини [39,40], вугілля [41,42], оксиди деяких металів [43], та іонообмінні сорбенти [44], природні (хітин та хітозан) [45] та синтетичні полімери [46]. Вони всі мають специфічні хімічні властивості, які роблять їх здатними хімічно зв'язувати певні іони чи речовини. Вибір мінеральних адсорбентів залежить від галузі використання сорбційного матеріалу і визначається складом стічних вод, які підлягають очищенню; експлуатаційною надійністю, можливістю регенерації і повторної переробки, доступністю та вартістю.

Глинисті мінерали є одними з найпоширеніших, екологічно толерантних, високодисперсних природних матеріалів, що знайшли використання для великої кількості промислових застосувань [47]. Вони ефективно використовуються наприклад, для покращення механічних характеристик полімерів [48], збільшення їх стійкості до підвищених температур [49], регулювання структури полімерних композицій [50].

Завдяки специфічній шаруватій структурі, великій площі поверхні частинок, пористості, наявності активних центрів, високій катіонообмінній ємності, глини також активно використовуються в захисті навколишнього середовища як адсорбенти для видалення небезпечних хімічних продуктів органічного та неорганічного походження [51,52]. Для покращення адсорбційної здатності глини, як правило, модифікують (активують) різними методами в залежності від специфіки певного забруднювача [53].

На даний час зростає інтерес дослідників до необхідності модифікації полімерних волокнистих матеріалів з метою надання їм додаткових експлуатаційних властивостей. Модифікацію волокон проводять на різних етапах виробництва, зокрема під час синтезу волокнистого полімеру. Відомі модифіковані поліефірні волокна у складі фільтрувальних матеріалів для

газових викидів металургійних підприємств [54]. Також в процесі переробки полімеру в волокно або нитку [55] на стадії заключної обробки сформованого волокна або безпосередньо перед використанням готового волокна [56]. Поряд із мінеральними та органічними волокнами у виробництві композиційних матеріалів, застосовуються волокнисті відходи текстильної промисловості – вторинні матеріальні ресурси.

Автори Kovo G. Akpomie, Jeanet Conradie у своїй роботі [57] запропонували використовувати відходи бавовни з різними типами модифікації поверхні з метою підвищення ефективності сорбентів для вилучення іонів важких металів. Ці модифікації були здійснені за допомогою термічних, фізичних та хімічних методів обробки, для отримання активованого вугілля, біовугілля, іонних рідин, аерогелів, гідрогелів, хітозану та сорбентів на основі бавовни.

Автори Racho, P., & Waiwong, W. у своїх дослідженнях [58] використовували хімічно модифіковані текстильні відходи для видалення свинцю Pb(II) та хрому Cr(VI) з водних розчинів. За допомогою вільнорадикальної полімеризації отримували кополімер текстилю з поліакриловою кислотою. Авторами було визначено, що максимальне поглинання складало 11,81 мг/г для свинцю Pb(II) і 1,97 мг/г для шестивалентного хрому Cr(VI). Зазначається, що модифіковані текстильні відходи виявили високий потенціал для ефективного зв'язування важких металів. А авторами Zhou, T., Xia, F., Deng, Y., & Zhao, Y. [59] було вивчено використання комбінації відходів текстилю та поліакрилової кислоти для видалення Pb(II) з водних розчинів. Відходи текстилю були модифіковані шляхом щеплення акрилової кислоти за допомогою процесу радикальної полімеризації. Результати показали, що композит має максимальну адсорбційну здатність до Pb(II) 128,21 мг/г при рН 5,0 і початковій концентрації Pb(II) 100 мг/л. Очищення композиту від поглинутого Pb(II) здійснювалося за допомогою



розчину азотної кислоти, і адсорбційна здатність матеріалу залишалася стабільною протягом трьох циклів регенерації.

Також дослідники Majumder, M., Zheng, J., Liu, Y., Wei, W., Zhou, Y., Zhou, Y., & Deng, Z. [60] розглянули ефективну функціоналізацію та модифікацію поліакрилонітрильних волокон (ПАН), які використовуються як адсорбенти для ефективної адсорбції та селективного видалення іонів металів з водного розчину. У роботі показано, що ПАН-волокна, отримані методом електроформування, є ефективним сорбентом для видалення іонів важких металів із водних середовищ. Для модифікації поверхні ПАН-волокон було застосовано хімічний процес. Нітрильні групи на ПАН -волоконках були перетворені в аміно групи за допомогою гідрохлориду гідроксиламіну в нейтральному середовищі. Модифіковані матеріали продемонстрували високу механічну стійкість, сорбційну здатність та ефективну можливість повторного використання, що є бажаним для адсорбції іонів металів, включаючи Fe(III), Cu(II), Cd(II) тощо, з водних розчинів.

Застосування волокнистих відходів для створення композитних матеріалів має свої переваги та недоліки, які варто розглянути з точки зору екологічної, технологічної та економічної перспектив.

До переваг можна віднести: споживання вторинної сировини, екологічна стійкість, варіативність (волокнисті відходи можуть бути використані для створення різних типів композитів з різними властивостями), енергозбереження (волокнисті відходи можуть бути перероблені з меншою витратою енергії порівняно зі виготовленням нових матеріалів), низька вартість.

Недоліки: волокнисті відходи можуть мати нерівномірну поверхневу щільність, неоднорідну структуру та інші характеристики, що може вплинути на якість та надійність отриманих композитів, питання стандартизації (відсутність стандартів та норм для використання волокнистих відходів у композитах може ускладнити контроль якості).

Попри вже досягнуті успіхи, хемосорбційні композиційні матеріали на основі волокнистих відходів мають значний потенціал для розвитку і вдосконалення. Це може включати оптимізацію структури матеріалу, дослідження нових методів модифікації для забезпечення ефективної сорбції іонів важких металів з водних розчинів.

Хемосорбційні композиційні матеріали можуть знайти застосування не тільки для очищення водних розчинів від важких металів, але й для видалення інших забруднюючих речовин, таких як органічні сполуки, пестициди та фармацевтичні залишки. Використання хемосорбційних композиційних матеріалів можна інтегрувати з іншими технологіями відновлення, такими як осадження або фільтрація, що дозволить досягнути більшої ефективності водоочищення та забезпечить зниження енерговитрат, що підтримуватиме рух до створення зелених технологій та сталого розвитку.

### **1.3. Аналіз технологій водоочищення із застосуванням хемосорбційних композиційних матеріалів**

Важкі метали присутні у стічних водах гальванічної, нафтохімічної, гірничодобувної, шкіряної, текстильної, целюлозно-паперової промисловості. Важкі метали не піддаються біологічному розкладанню [61] і можуть проявляти канцерогенні і мутагенні властивості [62-65]. Таким чином, наявність у воді цих металів у неналежних кількостях може призвести до серйозних екологічних проблем.

Найбільш поширеними важкими металами в стічних водах є свинець (Pb), цинк (Zn), ртуть (Hg), нікель (Ni), кадмій (Cd), мідь (Cu), хром (Cr) та миш'як (As). Хоча ці важкі метали можуть бути виявлені в малих концентраціях, однак вони є небезпечні. В таблиці 1.1. представлено типові важкі метали у стічних водах, джерела їх надходження, вплив цих металів на здоров'я людей та

дозволені кількості в питній воді згідно з рекомендаціями Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) [66].

Таблиця 1.1

## Важкі метали в стічних водах та їх джерела надходження

Важкий метал	Основні джерела надходження	Ураження основних органів і систем	ГДК (мкг/л)
Свинець (Pb)	Батареї на основі свинцю, сплави, пігменти для оболонки кабелю, інгібітори іржі, боєприпаси, глазури та стабілізатори пластику	Кістки, печінка, нирки, мозок, легені, селезінка, імунологічна, гематологічна, серцево-судинна та репродуктивна системи	10
Миш'як (As)	Виробництво електроніки та скла	Шкіра, легені, мозок, нирки, метаболічна, серцево-судинна, імунологічна та ендокринна системи	10
Мідь (Cu)	Корозійні сантехнічні системи, електроніка та кабельна промисловість	Печінка, мозок, нирки, рогівка ока, шлунково-кишковий тракт, легені, імунологічна та гематологічна системи	2000
Цинк (Zn)	Латунне покриття, гумові вироби, деякі косметичні засоби та аерозольні дезодоранти	Шлункові спазми, подразнення шкіри, нудота, анемія та судоми	3000
Хром (Cr <sup>6+</sup> )	Сталеплавильні заводи, та целюлозна та шкіряна промисловість	Шкіра, легені, нирки, печінка, мозок, підшлункова залоза, смакові рецептори, шлунково-кишковий тракт та репродуктивна система	50
Кадмій (Cd)	Батареї, фарби, сталеливарна промисловість, виробництво пластмас, заводи з очищення металів та корозійні оцинковані вироби	Кістки, печінка, нирки, легені, мозок, імунологічна та серцево-судинна системи	5
Ртуть (Hg)	Електролітичне виробництво хлору та каустичної соди, стоки зі звалищ і сільського	Мозок, легені, нирки, печінка, імунологічна, серцево-судинна ендокринна та репродуктивна	6

	господарства, електроприлади, лабораторне обладнання та нафтопереробні заводи	системи	
Нікель (Ni)	Виробництво нержавіючої сталі та нікелевих сплавів	Захворювання нирок, шкіри, шлунково-кишкового тракту, легеневий фіброз	70

Застосування методів очищення стічних вод є невід'ємною частиною зусиль з покращення якості водних ресурсів та збереження довкілля. Вибір найбільш підходящого методу залежить від різноманітних факторів, включаючи характер забруднень, об'єм стічних вод, екологічні обмеження та економічні фактори.

Для очищення стічних вод використовуються різні методи, такі як: механічний (проціджування, відстоювання, фільтрування); хімічний (окислення, відновлення, нейтралізація, флокуляція, коагуляція); фізико-хімічний (сорбція, екстракція, іонний обмін, електрохімічні методи); біологічний (біофільтри, біофільтрація, біосорбція); комбіновані [67].

У сучасних умовах для очищення промислових стічних вод, що містять ВМ, використовуються такі інноваційні технології як адсорбція на нових адсорбентах, мембранна фільтрація, електродіаліз, фотокаталіз [68,69]. Серед багатьох методів очищення стічних вод від іонів важких металів найширше використовуються фізико-хімічні методи [70].

Зокрема, методи хімічного осадження належать до найпоширеніших і практичних. Процес осадження полягає у використанні хімічних реагентів для видалення іонів важких металів зі стічних вод у вигляді осаду [71]. Він найчастіше використовується для видалення та відновлення металів із розчину.

Коагуляція та флокуляція – це ефективні методи для сприяння агрегації та видалення забруднених мікрочастинок із рідини. Коагулянти і флокулянти використовуються з метою полегшення та прискорення процесу осадження. Коагулянти, які застосовуються для очищення води, складаються з молекул, що

мають позитивний заряд, при їх додаванні до води і перемішуванні відбувається нейтралізація заряду. Цей процес сприяє зближенню забруднюючих частинок та сприяє формуванню менш щільних агрегатів. При очищенні води від твердих часток використовуються різні типи коагулянтів – органічні та неорганічні, а часто їх комбінації. Флокулянти, зі свого боку, допомагають збирати дезагреговані частинки колоїдів в більші структури, які називаються флокулами. Ці речовини викликають агломерацію та конгломерацію частинок, що сприяє їх видаленню з розчину. Заряди у радикалах флокулянтів, зазвичай негативні, протилежні до позитивних зарядів, що викликаються коагулянтами. Речовини флокулянтів як правило органічні та включають низько-, середньо- та високомолекулярні полімери. Ці речовини сприяють утворенню стійких структур та сприяють видаленню навіть дрібних частинок з розчину [72].

Біологічний метод очищення стічних вод використовує біологічні процеси та мікроорганізми для розкладання органічних та неорганічних речовин у стічних водах. Цей метод ґрунтується на природних процесах самоочищення водних екосистем, де бактерії, гриби та інші мікроорганізми розкладають органічні речовини на більш прості компоненти [73]. Зважаючи на це, біологічні методи видалення іонів важких металів зі стічних вод мають свої обмеження в практичному використанні. Деякі з таких обмежень включають необхідність присутності в стічних водах відповідних макро- та мікроелементів для забезпечення життєдіяльності біологічних агентів, а також відсутність високої концентрації токсичних речовин, які можуть призвести до вимирання живих організмів – біологічних агентів.

Ефективній роботі кожного методу заважає властивий йому недолік. Наприклад, використання хлору під час хімічного окислення спричиняє неминуче утворення побічних продуктів і викликає корозію металу відповідного обладнання. Незважаючи на те, що для фільтрації потрібен невеликий простір і низький тиск, потреба в енергії дуже висока [74]. Натомість

процес адсорбції, добре відомий метод для розділення газів та промислового каталізу, протягом останніх років отримав додатковий імпульс для використання в технологіях водоочищення. Процес адсорбції простий у проектуванні та експлуатації. Крім того, процес адсорбції не створює надлишкових побічних продуктів, а тверді матеріали можна регенерувати шляхом термічної десорбції [75].

Сорбційне вилучення металів є одним з ефективних методів доочищення стоків виробництв. Ефективність сорбційної очистки в залежності від застосовуваного сорбенту становить 80-95% і залежить від питомої поверхні сорбенту та наявності активних центрів на цій поверхні у відношенні до забруднених речовин у середовищі [76]. Автори Plazinski, W., Dziuba, J., & Rudzinski, W. визначили, що сорбція відбувається не тільки на поверхні сорбенту, але й в середині його пор [77], причому менші пори можуть сповільнювати процес адсорбції.

Також важливим фактором є розчинність – речовини з меншою розчинністю можуть бути адсорбовані швидше [78]. Цікавою особливістю є те, що адсорбція може включати не лише нейтральні молекули, але й іони. Позитивно заряджені іони можуть адсорбуватися на сорбентах з негативно зарядженою поверхнею, і навпаки. Цей процес супроводжується іонним обміном між адсорбентом і розчином, що може бути корисним для видалення різних іонних речовин [79].

Авторами Muhtarrem Ince та Olcaу Kaplan Ince доведено, що адсорбція є ефективним методом для очищення, через такі переваги, як стабільність, низька вартість, простота експлуатації та продуктивність [80].

Автори [81] досліджували адсорбцію іонів  $\text{Cu(II)}$  з водних розчинів на різній висушеній біомасі, такій як бананова шкірка, шкаралупа каштана та відходи чайного листа. Розроблений метод із застосуванням як адсорбентів біомаси харчових відходів було застосовано до зразків мінеральної води та

промислових стічних вод і порівняно їхній потенціал видалення Cu(II). Згідно з результатами, максимальна адсорбційна здатність бананової шкірки, каштанової шкаралупи та чайних відходів становила 1,94 мг/г, 2,25 мг/г та 3,36 мг/г відповідно.

Сорбцію Ni(II), Cu(II), Pb(II) та Zn(II) на відходах паперової промисловості досліджували Guo, X., Zhang, S., Shan, X.Q. [82]. Вони повідомили, що спорідненість лігніну з іонами металів із водного розчину зменшується в такому порядку: Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)>Zn(II)>Ni(II).

Авторами [83] здійснювалось дослідження ефективності сорбції щодо іонів міді, нікелю, цинку, хрому та заліза з використанням сорбента на основі кріогелю з іонним відбитком. Сорбент побудований на основі хітозанової матриці з природним цеолітом. Результати експериментів показали, що ефективність видалення застосованого сорбента досягає 50% протягом 30 хв, а рівновага сорбції досягається через 150 хв. Встановлено, що доза 6 г/л сорбента видалає 98,89% іонів Cu<sup>2+</sup>, 94,56% іонів Fe<sup>3+</sup>, 91,67% іонів Ni<sup>2+</sup>, 92,24% іонів Zn<sup>2+</sup> і 82,76% іонів Cr<sup>3+</sup> з промислових стічних вод.

Автори [84] досліджували сорбцію іонів хрому, марганцю, селену, нікелю, кобальту, заліза з водно-кислотних розчинів у періодичних та динамічних умовах на природних та синтетичних цеолітах. Отримані результати доводять, що сорбція селену покращується, якщо в кислому розчині з'являються іони інших металів, наприклад заліза. Ці ефективні умови сорбції селену можуть бути застосовані для видалення селену, як найбільш токсичного металу.

Для опису кінетики сорбції використовують різні моделі, такі як модель псевдо другого порядку, модель Вебера-Морріса та інші. Вони дозволяють описати залежність концентрації забруднення від часу та визначити параметри кінетики процесу, такі як швидкість сорбції та початкова концентрація забруднення [85].

Дослідники Bangash, F.K., Alam, S. та ін. визначали залежність адсорбції Cu(II) з водних розчинів на поверхні активованого вугілля від часу, концентрації адсорбату та температури в діапазоні 25-50°C [86]. Встановлено, що кінетика поверхневої адсорбції пропорційна концентрації адсорбату. Рівновага адсорбції досягалася протягом 20 хвилин. Спостерігалася зменшення адсорбції при підвищених температурах через екзотермічний характер процесу. Це підтверджувалося низькою енергією активації, вказуючи на більш сприятливі умови при нижчих температурах. Дані ізотерм адсорбції також дозволили обчислити термодинамічні параметри, такі як  $\Delta G'$ ,  $\Delta H'$  і  $\Delta S'$ . Негативні значення цих параметрів підтверджують спонтанний характер взаємодії адсорбату з адсорбентом.

В роботі [87], активоване вугілля, синтезоване з оливкових кісточок, використовувалося для видалення іонів важких металів (Cu(II), Ni(II) та Pb(II)) в одно- та бінарних водних розчинах. Дослідження бінарних адсорбційних систем: Cu–Ni та Cu–Pb показує, що спорідненість міді на поверхні активованого вугілля сильно залежала від початкової концентрації нікелю та свинцю. Було виявлено, що адсорбція міді збільшується в присутності нікелю і зменшується в присутності свинцю.

*Ще одним важливим фактором є температура, яка впливає на ефективність процесу сорбції. Зазвичай збільшення температури призводить до збільшення швидкості процесу сорбції, однак, залежно від типу сорбенту та забруднюючої речовини, можуть бути інші відмінності в ефекті температури.*

*Сорбція залежить від рН середовища, оскільки рівень кислотності може впливати на заряд поверхні сорбенту та заряд забруднюючої речовини. Авторами [88] досліджено адсорбцію іонів Cd(II) і Co(II) на каоліні при температурі від 10 до 70°C і різних значеннях рН. Встановлено, що обидва катіони адсорбуються на каоліні у дві стадії, розділені між рН 4 і 7. Початкова адсорбція розпочинається приблизно за однакового рН для обох катіонів, але*



друга стадія адсорбції відбувається при трохи нижчому рН для Co(II) порівняно з Cd(II) при кожній температурі. При рН 5,5 ефективність адсорбції для обох катіонів була приблизно однаковою при всіх температурах. Всі дані підтверджують, що адсорбція Cd(II) і Co(II) є ендотермічним процесом, а термодинамічні параметри вказують на можливий іонний обмін та комплексоутворення з гідроксильними групами.

Залежно від типу поверхні сорбенту та заряду забруднюючої речовини, ефективність сорбції може змінюватися зі зміною рН. Наприклад, для сорбентів з поверхнею з високою електропровідністю, таких як активоване вугілля, збільшення рН може знизити ефективність сорбції катіонів, оскільки поверхня сорбенту стає менш електронегативною та менше здатною залучати катіони.

Автори [89] досліджували адсорбцію важких металів (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb і Zn) на Na-монтморилоніті в залежності від рівня рН середовища та присутності лігандів, які можуть утворювати комплекси з металами. Результати показали, що адсорбція металів на глині була сильно залежною від рН середовища. Зокрема, концентрації металів Cu, Pb і Cd у стічних водах значно змінювалися зміною рН.

*Вплив концентрації іонів на процес сорбції* може бути дуже значним, оскільки велика концентрація іонів може зменшити кількість доступних місць на поверхні сорбенту для сорбції іонів. З іншого боку, дуже мала концентрація іонів може зменшити швидкість сорбції, оскільки є менше іонів, які можуть поглинатися на поверхню сорбенту. Тому важливо встановлювати оптимальну концентрацію іонів для забезпечення максимальної ефективності процесу сорбції.

Вибір найбільш відповідної технології для видалення іонів важких металів із стічних вод залежить від кількох ключових факторів, включаючи початкову концентрацію іонів металу, рівень рН, наявності хімічних домішок, ефективності видалення та економічної доцільності. З вище перелічених методів

особливо виокремлюється адсорбція як перспективний метод для видалення іонів важких металів із стічних вод завдяки простоті його виконання, високій швидкості видалення та вигідності з економічної точки зору. Однак успіх адсорбції в значній мірі залежить від вартості вибраних матеріалів, їх сорбційних властивостей та здатності до процесів регенерації.

Таким чином, вдосконалення сорбційних властивостей волокнистих матеріалів за допомогою модифікації глинистими мінералами, що пропонується в роботі, може мати вирішальне значення для ефективної сорбції, розділення та очищення стічних вод промислових підприємств. Введення в волокнисті матеріали високодисперсних частинок наповнювачів-адсорбентів дозволить поєднувати сорбційні і фільтрувальні властивості.

Створення композиційних матеріалів із сорбційними властивостями на основі відходів хімічних волокон, модифікованих глинистими мінералами для очищення водних розчинів від іонів важких металів відкриває шлях до створення стійких, ефективних та екологічно безпечних технологій водоочищення для забезпечення населення чистою водою для різних потреб і збереження водних ресурсів.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

**Об'єкт дослідження:** процес формування хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками, визначення ефективності їх застосування для очищення водних розчинів від іонів важких металів.

**Предмет дослідження:** алгоритм технологічного процесу створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками; неткані матеріали з відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон, як полімерна основа для одержання хемосорбційних композиційних матеріалів; глинопорошки монтморилонітового та палигорськітового типу Черкаського родовища виробництва АТ «Дашуківські бентоніти».

На рис. 2.1 представлена концептуальна схема проведення досліджень, що відображає комплексний підхід до формування хемосорбційних композиційних матеріалів та визначення їх властивостей. Згідно з наведеною схемою, нижче відображені характеристики матеріалів та описані методики, за якими проводились дослідження.

### **2.1. Характеристика нетканних матеріалів, отриманих із волокнистих відходів, як основи для хемосорбційних композитних матеріалів**

Неткані матеріали (НМ) є особливим класом матеріалів, який відрізняється від традиційних текстильних виробів відсутністю процесу ткання чи плетіння волокон. Замість цього, ці матеріали здатні досягати своєї цілісної структури завдяки різним механічним, тепловим або хімічним методам з'єднання. Ці методи дозволяють створити глибоку внутрішню структуру з вільно розташованими



Рис.2.1 – Концептуальна схема досліджень

волокнами, порами та каналами, які можуть служити для різноманітних функцій, таких як фільтрація, адсорбція або підсилення міцності [90,91].

Як волокнисту основу хемосорбційних композитів в роботі були використані неткані матеріали, отримані з відходів комбінованих ниток текстильної промисловості, які утворюються при виробництві панчішно-шкарпеткових виробів [92]. Відходи комбінованих ниток склалися з комплексних волокон Lycra 162 C, лінійна густина 4,4 текс (ПУ) та текстурованих комплексних волокон Nylon 6.6 f 20/1, лінійна густина 3,3 текс (ПА-6,6) у співвідношенні 70/30 мас. % (рис. 2.2).

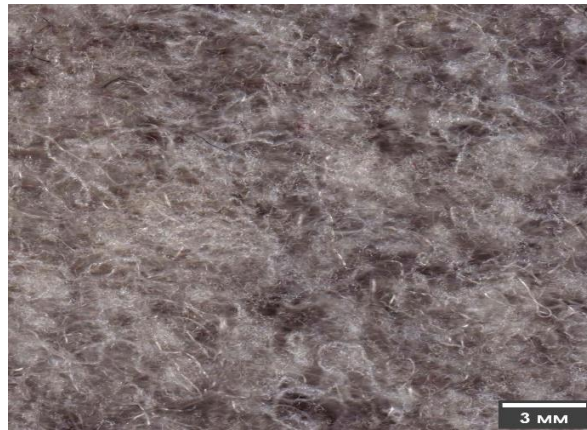


Рис. 2.2 - Зображення поверхні вихідного зразка нетканого полотна ПУ/ ПА-6,6, 70/30 мас. %.

Lycra 162 C - прозоре еластичне волокно з високою міцністю на розрив і відновною здатністю. Має широкі можливості для застосування у виготовленні панчішно-шкарпеткових виробів, плосков'язаних, круглов'язаних і основов'язаних трикотажних полотен. Підходить для використання у суміші з природними або синтетичними волокнами.

Lycra це найбільш популярна торгова назва поліуретанових ниток. Поліуретанові волокна відрізняються за структурою, а також за фізико-хімічними властивостями залежно від виробництва [93]. Відмінності обумовлені як хімічною будовою, так і технологією виробництва. Поліуретани це гетероланцюгові полімери, макромолекула яких містить незаміщену або заміщену уретанову групу

-N(R)-C(O)O-, де R – H, алкіли, арил або ацил. Поліуретанові нитки демонструють високу еластичність і видовження, яке в залежності від лінійної щільності може становити 400-700%. Залежно від виробництва поліуретанові волокна виготовляються з лінійною щільністю від 11 дтекс до кількох тисяч дтекс. Завдяки високому видовженню, низькій лінійній щільності, прозорості та іншим фізико-хімічним властивостям поліуретанова нитка знайшла широке застосування в текстильній промисловості, замінивши гумову пряжу, яка використовувалася у виробництві купальних костюмів, а потім у корсетних і панчішних виробках. Поліуретанові нитки використовуються практично у всіх виробках, які використовуються в техніці в'язання, наприклад: білизна; купальні костюми; спортивний одяг; корсети; панчішно-шкарпеткові вироби; верхній одяг.

Nylon 6.6 f 20/1 - являє собою легку та гладку нитку. Nylon 6.6 (полігексаметилендіамін адіпамід) — поліамід, отриманий з адипінової кислоти та гексаметилендіаміну шляхом поліконденсації [94]. Отриманий полімер екструдується в широкий діапазон типів волокон. Волокно Nylon 6.6 є одне з великої групи продуктів поліконденсації дикарбонових кислот і діамінів із властивостями формування волокон. Nylon 6.6 є кращим у багатьох застосуваннях завдяки своїй стабільності розмірів, вищій температурі плавлення та більш компактній молекулярній структурі. Волокно має хорошу стійкість до змивання барвника та стійкість до ультрафіолетового світла, а також чудову продуктивність у високошвидкісних процесах прядіння. Типовими перевагами Nylon 6.6 перед Nylon 6 є його вища міцність на розрив під час використання, відмінна стійкість до стирання та вища температура плавлення. Відмінна стійкість до стирання робить полімер Nylon 6.6 (рис. 2.3) ідеальним для використання в килимах, оббивці, транспортерах або ременях. Висока температура плавлення також сприяє утворенню волокна з високим розтягуванням і відновленням у прязі з текстурованою скруткою (наприклад, панчішно-шкарпеткові вироби) і термічною стабільністю під час високотемпературних операцій нанесення покриття, є

кращим у багатьох застосуваннях завдяки своїй стабільності розмірів, вищій температурі плавлення та більш компактній молекулярній структурі.

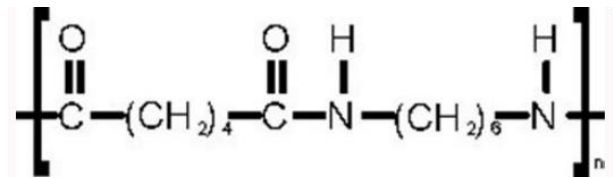


Рис. 2.3 - Мономер Nylon 6.6

Через різну структуру температура плавлення може бути в діапазоні від 249°C до 260°C. Температура склування цього волокна знаходиться в діапазоні 29°C-42°C. Температура розм'якшення, тобто температура текучості становить 230°C. Волокно знебарвлюється при витриманні при 150°C протягом 5 годин. Розкладання цього волокна починається при 350°C. Волокна Nylon 6.6 мають більше подовжених ланцюгів у порівнянні з волокном Nylon 6, що призводить до більшої кількості слабких міжмолекулярних взаємодій, які підсилюють структуру полімеру, за рахунок чого Nylon 6.6 більш стійкий до дії кислот та лугів порівняно з Nylon 6. Волокно розчиняється з частковим розкладанням у концентрованих розчинах хлоридної, сульфатної, нітратної та мурашиної кислот. Подібним чином волокно піддається впливу сильних лугів за екстремальних умов, інакше воно є інертним до лугів.

Поліуретанові волокна за своїми хімічними властивостями близькі до поліамідів, так як вони однаково містять амідні групи  $-\text{NH}-\text{CO}-$ . Однак додатковий атом кисню, що входить в поліуретановий ланцюг  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$  надає йому більшої гнучкості, тому поліуретани в порівнянні з поліамідами аналогічної будови мають нижчу температуру плавлення.

Хімічне руйнування як поліуретанів, так і поліамідів може відбуватися, зокрема, під впливом органічних розчинників, спиртів, кислот, лугів, фенолів та їх похідних, і супроводжується розщепленням зв'язків C-N. Внаслідок цього розриву утворюються дві макромолекули, що містять аміногрупу та карбоксильні групи.

До вихідного складу додавалися клейові бікомпонентні волокна Acebon 4/51 black, 0.44 текс (БВЧ) (20 мас. %). БВЧ волокна це клейовий вид волокон типу «ядро – оболонка», які складаються з поліетилентерефталату (ядро,  $T_{\text{пл}} = 265^{\circ}\text{C}$ ) та співполімеру ПЕТ (верхній легкоплавкий компонент  $T_{\text{пл}} = 110^{\circ}\text{C}$ ). На рис. 2.4 наведена мікрофотографія поверхні нетканого матеріалу у відбитому світлі після процесу термоскріплення. Як можна бачити, термічна обробка нетканого полотна призводить до плавлення поверхневого шару бікомпонентних волокон. При цьому в місцях перетину таких волокон утворюються когезійні зв'язки, позначені на мікрофотографії червоними стрілками. Поряд з тим добре видно, що в місцях контакту бікомпонентних волокон з основним волокнистим матеріалом (ПУ/ПА-6,6) відбувається утворення адгезійних зв'язків між ними (позначено на мікрофотографії зеленими стрілками).

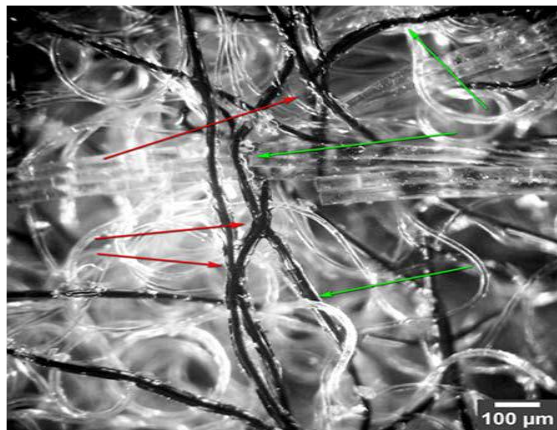


Рис. 2.4 - Мікрофотографія структури поверхні нетканого матеріалу ПУ/ПА-6,6)/БВЧ 80/20 у відбитому світлі після процесу термоскріплення

Таким чином, в результаті термообробки нетканних матеріалів, що вміщують бікомпонентні волокна, має місце утворення достатньо стійкої просторової сітки адгезійно-когезійних зчеплень, що може сприяти реалізації високих фізико-механічних характеристик матеріалу в цілому.

## **2.2. Характеристика глинистих мінералів, як адсорбентів у складі хемосорбційних композитних матеріалів**



Використання адсорбентів різної природи може суттєво розширити можливості цілеспрямованого та тонкого керування структурою та властивостями сорбційних матеріалів, що дозволяє регулювати їх фільтрувальну і сорбційну здатність, селективність по відношенню до різних забруднювачів, що сприятиме підвищенню ефективності водоочищення.

В дисертаційній роботі були досліджені два типи глинистих мінералів, як адсорбентів: монтморилоніт (ММТ), який має багат шарову будову монтморилоніту, на відміну від шарувато-стрічкової будови з вкрапленнями голчатих кристалітів у палигорськітової глини (ПАЛ), що сприяє більш ефективній сорбції. Основні характеристики промислових марок використаних глинистих мінералів наведено в табл.2.1.

Таблиця 2.1.

Основні характеристики зразків глин монтморилонітового та палигорськітового типу

Позначення	Промислова марка	Масова частка вологи, %	Залишок на ситі № 0071, %
ММТ	С4Т <sub>2</sub> К	8.7	2.1
ПАЛ	ПП-4	18.0	2.0

Глина монтморилонітова (ММТ) – є шаруватим силікатом зі складною структурою (рис. 2.5) і загальною формулою  $(Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \times nH_2O$ . Хімічний склад мінералу: SiO<sub>2</sub> – 51,9 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 17,10 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,92 %, MgO – 1,18 %, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O і CaO до 2 % і H<sub>2</sub>O – 8,78 %. Сингонія моноклінна. Форми виділення: тонкодисперсні, прихованокристалічні, щільні землісті агрегати, іноді утворює змішаношаруваті зростання з каолінітом та гідрослюдами. Густина 2. Твердість 1-2. Колір білий з сіруватим і червонуватим відтінками, зелений. Блиск матовий, восковий. Злам щільних різновидів – раковистий. Здатний інтенсивно поглинати воду в значних кількостях, при цьому сильно набухає; при сушінні важко віддає приєднану воду [95].

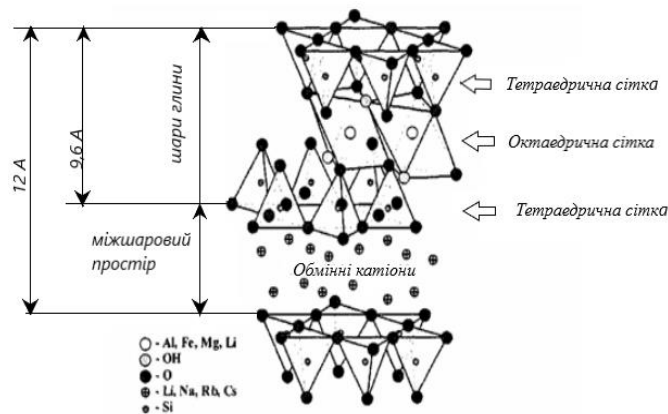


Рис. 2.5 – Структура монтморилоніту

Мінерал відноситься до силікатів типу 2:1 з кристалічною структурою, що складається з тришарових пакетів. У цих пакетах алюмогідроксильні октаедри розташовані між кремнекисневими тетраедрами таким чином, що вершини тетраедрів спрямовані одна на одну. Ці пакети утримуються разом завдяки слабким зв'язкам оксисен – оксиген та оксиген – обмінний катіон. Товщина трьохшарового пакету монтморилоніту – 0,94 нм. Для монтморилоніту характерна найвища серед глинистих мінералів ємність катіонного обміну (КОЄ) 1,0 ммоль/г, має стійкість до змін рН та температури [96].

Таблиця 2.2

## Фізико-хімічні властивості монтморилонітової глини як адсорбенту

Показник	Значення
Масова частка монтморилоніту, %	85
Масова частка карбонатів в перерахунку на CaCO <sub>3</sub> , %	7
Масова частка сульфідної сірки, %	0,06
Масова частка заліза в перерахунку на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	4,6
Залишок на ситі №0071, %	2,1
Масова частка вологи, %	9,4

Палигорськітова глина (ПАЛ) – є унікальним мінералом із шарувато-стрічковою структурою (рис. 2.6) і загальною формулою  $(Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O)$ . Хімічний склад мінералу: SiO<sub>2</sub> – 55,03 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10,24 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,53 %; MgO – 10,49 %; K<sub>2</sub>O – 0,47 %; H<sub>2</sub>O – 19,86 %. Сингонія ромбічна. Кристалічна структура

перехідна від стрічкової до шаруватої. Утворює сплутано-волокнисті, землисті, губчасто-волокнисті, листуваті агрегати. Густина 2,1-2,4. Твердість 2-3. Колір білий з жовтуватим, буруватим або сірим відтінком. Блиск тьмяний, шовковистий до воскового. Просвічується до непрозорого [97].

Особливістю кристалохімічної формули ПАЛ є наявність жорстких внутрішніх каналів визначеного розміру (0,37×0,64 нм). Всередині цих каналів можуть знаходитися обмінні катіони, молекули води та інші полярні молекули. Така особлива структура забезпечує можливість взаємодії та зв'язку з різноманітними зарядженими частинками,

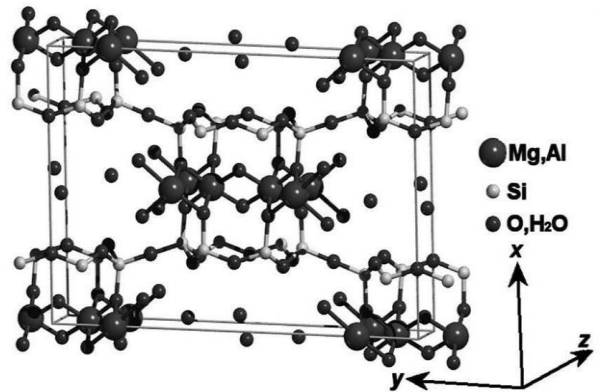


Рис. 2.6 – Структура палигорськітової глини

сприяючи властивостям мінералу та надають додаткові шляхи для хімічної та фізичної активності. Мінерал характеризується розвинутою вторинною пористою структурою, що сприяє її високій сорбційній активності [98].

Глинисті мінерали відрізняються специфічною властивістю, що полягає в можливості заміни силіцію в тетраедричних позиціях на катіони алюмінію, а також заміни алюмінію іншими катіонами [99]. Цей процес заміщення відкриває можливості для хімічної модифікації та створення високоефективних селективних сорбентів на основі глинистих мінералів.

### 2.3. Характеристика вуглецевих адсорбентів у складі хемосорбційних композитних матеріалів

1. Вуглецевий адсорбент «*Möbius*» виробництва компанії «Мебіус груп» (МБ). Це новий клас адсорбенту гібридного типу, що складається, в основному, з вуглецю (до 94-97% в перерахунку на беззольний продукт) [100]. Являє собою порошкоподібну речовину чорного кольору з коротковолокнистим армуючим компонентом. Матеріал призначений для сорбційної очистки води та твердих

поверхонь від розчинених органічних речовин і нафтопродуктів середньої і високої молекулярної маси, барвників, ПАР і пестицидів і інших речовин. Використовується при ліквідації розливів нафти, для очищення промислових стоків, первинного очищення комунальних стоків методом фільтрації, при виробництві фільтрів високої продуктивності, а також фільтрів малої і середньої продуктивності. Основні характеристики МБ представлені в табл.2.3.

Таблиця 2.3

## Фізико-хімічні властивості адсорбенту МБ

Показник	Значення
Насипна щільність при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	345,5
Масова частка золи, %	5,2
Масова частка загальної сірки, %	0,8
Масова частка вологи, %	2,7
рН водної витяжки, рН, од.	4,5
Плавуність, %	98

2. Сажа марки ДГ-100 (ТОВ «Будіндустрія») (СДГ). Дисперсний вуглецевий продукт неповного згоряння або термічного розкладання вуглеводнів. Відносно дешевий і поширений побічний продукт промислових виробництв. Використовується, при очищенні промислових вод від солей важких металів (наприклад, іонів свинцю). Основні характеристики адсорбенту СДГ представлені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

## Фізико-хімічні властивості адсорбенту СДГ

Показник	Значення
Щільність, кг/м <sup>3</sup>	1900
Насипна густина, кг/м <sup>3</sup>	320
Зольність, %	0,1
Питома умовна поверхня, м <sup>2</sup> /г	16
рН водної суспензії	8,5
Маслоємність, г/100г	75

3. Колоїдно-графітовий препарат марки С-1 (ТД «Укрспецмасла») (КГП).

Даний препарат складається з високодисперсного подрібненого порошку натурального графіту. У промисловості застосовується в якості компоненту для

приготування графітових сумішей і технологічних мастил, виготовлення хімічного і антикорозійного покриття, в якості добавки пластифікатора при таблетуванні, як компонент клею для прогумованих тканин, для контактів і резисторів, для інших цілей. Графіт С-1 безпечний і нетоксичний для людини. Основні характеристики адсорбенту КГП представлені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

## Фізико-хімічні властивості адсорбенту СДГ

Показник	Значення
Масова частка вуглецю, %	99,3
Масова частка золи, %	0,6
Масова частка сірки, %	0,02
Масова частка нерозчинних в соляній кислоті речовин, %	0,2
Масова частка вологи, %	0,3
Зниження масової частки графіту в водній суспензії після відстоювання протягом 1 години, %	35

## 2.4. Методи дослідження

### 2.4.1. Методи дослідження властивостей нетканих матеріалів, отриманих з волокнистих відходів, як основи для хемосорбційних композитних матеріалів

#### *Визначення показників водопоглинання нетканих матеріалів*

Визначення показників водопоглинання нетканих матеріалів в неізотермічних умовах проводили згідно з ISO 20158:2018 [101].

Метод визначення полягає у зважуванні зразка матеріалу до й після його занурення у воду на певний час. Різниця між масою зразка до і після занурення у воду показує, скільки води змогла поглинути тканина. Водопоглинання вимірюється у відсотках від маси зразка до ваги зразка після поглинання води.

Цей метод використовується для оцінки водопоглинання текстильних матеріалів, таких як тканини, волокнисті основи, волокна та інші матеріали. Водопоглинання може бути важливою характеристикою для оцінки здатності

матеріалу до зберігання вологи, а також для розуміння, як матеріал буде взаємодіяти з рідиною, наприклад, в процесі очищення стічних вод.

У стаканчики наливають воду. Зважують кожну наважку, зафіксують її в склянці із водою і встановлюють в гнізда приладу під навантаженням 10 г. Через 10 хвилин елементарні проби виймають із склянок. При виявленні крапель води на поверхні наважок їх обережно видаляють фільтрувальним папером і кожну зважують. Водопоглинання (W) розраховують у відсотках за формулою (2.1):

$$W = \frac{(m_5 - m)}{m} \cdot 100 \quad (2.1)$$

де  $m_5$  – маса наважки до випробування, г;

$m$  – маса наважки після випробування, г.

#### *Визначення показників паропроникності та вологопоглинання нетканих матеріалів*

Визначення вологопоглинання та паропроникності в неізотермічних умовах проводили згідно ISO 20158:2018 [101] та ISO 15496:2018 [102].

Принцип визначення паропроникності полягає у встановленні кількості водяної пари за масою, що пройшла через одиницю площі зразка за одиницю часу в неізотермічних умовах.

Для проведення випробування використовується: камера (ексикатор), що забезпечує регулювання і стабільне підтримання в робочому об'ємі відносної вологості  $65 \pm 5\%$ , температури  $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$  та розміщення в ній нагрівального пристрою з 12 пронумерованими стаканчиками з корозійностійкого матеріалу. Розміри стаканчика становили: діаметр робочого отвору в горловині, внутрішні діаметри отворів стаканчика, гумової та металевій прокладок – 40 мм (утворюють робочий переріз площею  $10 \text{ cm}^2$ ; висота від дна склянки до її виступу –  $40,0 \pm 0,2$  мм; зовнішній діаметр гумової прокладки –  $41,0 \pm 0,2$  мм). Ваги лабораторні, що забезпечують похибку зважування не більше 0,0001 г; вода дистильована згідно з ISO 3696:2003 [103].

У кожний стаканчик наливають  $25 \pm 1$  мл дистильованої води. На виступ стаканчика поміщають гумову прокладку, елементарний зразок поміщають лицьовою або зворотною стороною до води, в залежності від того, яка сторона контактує з водяною парою в процесі експлуатації, фіксують гумовою пробкою. При необхідності визначення вологопоглинання в процесі визначення паропроникності елементарні наважки перед закріпленням в стаканчиках зважують. Кожен стаканчик з елементарною пробкою перед випробуванням зважують і встановлюють в гнізда приладу на 24 години. Через 24 години стаканчики з елементарними наважками виймають з приладу і знову зважують.

Обробка результатів. Паропроникність в неізотермічних умовах ( $\Pi$ ) в  $\text{мг/см}^2 \cdot \text{год}$  обчислюють за формулою (2.2):

$$\Pi = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^3}{240} \quad (2.2)$$

де  $m_1$  – маса стаканчика з елементарної пробкою до випробування, г;

$m_2$  – маса стаканчика з елементарною пробкою після випробування, г;

240 – коефіцієнт, рівний  $S \cdot t$ , де  $S$  – робоча площа елементарної проби ( $10 \text{ см}^2$ );  $t$  - час випробування (24 год).

За остаточний результат випробування приймають середнє арифметичне результатів паралельних визначень, округлене до першого десяткового знаку.

#### *Визначення фізико-механічних показників нетканих матеріалів*

Визначення механічних характеристик нетканих матеріалів є невід'ємною складовою процесу виготовлення виробів, призначених для ефективної роботи в різних умовах експлуатації. Особливо важливим є врахування впливу зовнішніх деформуючих сил на ці матеріали. Для забезпечення оптимальної та безпечної ефективності конструкцій, максимально допустимі значення відносного подовження та розривної міцності при розтягуванні визначаються в процесі випробувань на спеціальному випробувальному стенді, який можна охарактеризувати як тип розривної машини. Цей випробувальний процес передбачає піддавання матеріалів інтенсивним навантаженням з метою з'ясування їхньої поведінки під навантаженням та визначення критичних точок.

Дослідження проводили шляхом визначення характеристик механічних властивостей нетканих матеріалів при розтягуванні на розривній машині типу РМ-30, відповідно до стандарту [104]. Розривне навантаження нетканого матеріалу (Р, Н) визначали для елементарної проби шириною 5 см, при попередньому навантаженні 100 сН та швидкості опускання нижнього затискача 100 мм/хв. Питоме розривне навантаження нетканого матеріалу (Р<sub>0</sub>, Н·м/г) розраховували за формулою (2.3):

$$P_0 = \frac{P}{M \cdot B} \quad (2.3)$$

де Р – розривне навантаження, Н; М – поверхнева щільність нетканого матеріалу, г/м<sup>2</sup>; В – ширина елементарної проби, м.

Абсолютне розривне подовження  $l_p$  (мм) – приріст довжини проби матеріалу до моменту розриву розраховували за формулою (2.4):

$$l_p = L_k - L_0 \quad (2.4)$$

де L<sub>к</sub> – кінцева довжина проби у момент розриву, мм; L<sub>0</sub> – початкова (затискна) довжина проби, мм.

Відносне розривне видовження  $\varepsilon_p$  (%) – відношення абсолютного розривного подовження до початкової довжини проби, виражене у відсотках розраховували за формулою (2.5):

$$\varepsilon_p = \frac{l_p}{l_0} \cdot 100 \quad (2.5)$$

Прилади та матеріали: розривна машина РМ-30, зразки матеріалів для випробування на розривну міцність.

#### **2.4.2. Метод визначення поверхневої щільності матеріалів**

Поверхнева щільність (або масова щільність) визначається як маса матеріалу, яка знаходиться на одиницю площі поверхні. Поверхнева щільність ( $\sigma$ ) визначається за формулою (2.6) як відношення маси матеріалу (m) до площі поверхні (A), на яку ця маса розподілена:



$$\sigma = \frac{m}{A} \quad (2.6)$$

де:  $\sigma$  – поверхнева щільність (масова щільність) матеріалу ( $\text{г}/\text{см}^2$ );  $m$  – маса матеріалу ( $\text{г}$ );  $A$  – площа поверхні ( $\text{м}^2$ ).

В роботі використали:

- 1) голкопробивний нетканий матеріал з поверхневою щільністю  $227 \text{ г}/\text{м}^2$  (ПУ/ПА), отриманий з еластичних волокнистих відходів текстильної промисловості. Складається з комплексних волокон Lustra 162C (лінійна густина  $4,4 \text{ текс}$ ) (ПУ), та волокон Nylon 6.6 f20/1 (лінійна густина  $3,3 \text{ текс}$ ) (ПА-6,6) у співвідношенні 70/30 мас. %.
- 2) трикотажне полотно поверхневою щільністю  $240 \text{ г}/\text{м}^2$ , яке було виготовлено платованим переплетенням з використанням бавовняної пряжі з лінійною щільністю  $25 \text{ Текс}$  та поліетиленових комплексних ниток лінійною щільністю  $16,5 \text{ Текс}$  на однофонтурній кругов'язальній машині типу МС.

### 2.4.3. Дослідження реологічних властивостей розчинів полімерів

Реологічні властивості розчинів полімерних композицій визначаються внутрішньою будовою досліджуваних речовин. Найбільш поширеним реологічним показником, що характеризує особливості течії полімерних композицій, є їх в'язкість. Реологічні властивості полімерних сполучних визначалися за допомогою ротаційного віскозиметра NDJ-9S (КНР).

Даний прилад призначений для вимірювання середньої динамічної в'язкості концентрованих розчинів полімерів [105]. Температура досліджуваних розчинів  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . На рис. 2.7 представлений цифровий віскозиметр з рідкокристалічним дисплеєм, на якому відображається поточна в'язкість ( $\text{сПз}$  або  $\text{мПа}\cdot\text{с}$ ), обертаючий момент шпинделя (%), частота обертання шпинделя (об. /хв.), тип вимірювальної системи з додатковою індикацією температури (стандартно), швидкості зсуву та сили зсуву.

Принцип дії віскозиметра NDJ-9S (КНР) заснований на обертанні спеціального вимірювального шпинделя, зануреного в досліджувану рідину за допомогою пружини калібрувальної котушки. Кожен шпиндель характеризується двома константами, які використовуються для розрахунку в'язкості, напруги зсуву та швидкості зсуву.

Рис. 2.7 – Зовнішній вигляд ротаційного віскозиметра NDJ-9S (КНР): 1-дисплей; 2 – панель налаштування; 3 – ротор (шпиндель); 4 – рівень; 5 – вимикач.



Характерною особливістю технології отримання плівок на основі водорозчинних полімерів є багатofакторність, яка визначається цілим комплексом фізико-хімічних властивостей розчину полімерної композиції. Величина в'язкості розчину полімерної композиції є найбільш важливим показником з практичної точки зору.

В'язкість визначається, як коефіцієнт пропорційності між напругою зсуву  $\tau$  та градієнт швидкості зсуву  $\gamma$  розраховували за формулою (2.7):

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.7)$$

Для багатьох, як правило, низькомолекулярних рідин, в'язкість є постійним показником і не залежить від режиму деформації. Системи, які відповідають цим умовам, називають «ньютонівськими». Зміни, які відбуваються в структурі таких систем під дією зовнішнього напруження, швидко відновлюються за рахунок внутрішнього теплового руху.

Для більшості полімерних розчинів значення  $\eta$  залежить від швидкості та напруження зсуву. Система в'язкість якої залежить від напруження та швидкості зсуву називається «неньютонівська» або аномально-в'язка, а відношення  $\tau / \gamma$  ефективною в'язкістю.

Регулювання в'язкості відбувається шляхом зміни концентрації полімеру в розчині. Тому в роботі було необхідно дослідити вплив вмісту вхідних полімерів на реологічні характеристики наповнених полімерних дисперсій.

В досліджуваному інтервалі швидкостей зсуву, в'язкість розчинів полімерної композиції відповідає ступеневому закону та описується рівнянням Оствальда–де Вілла (2.8):

$$\eta = K \cdot \gamma^{n-1} \quad (2.8)$$

Рівняння Оствальда–де Вілла має дві константи:  $K$  – коефіцієнт консистенції, що залежить як від природи матеріалу, так і від виду вимірювальної апаратури, та  $n$  – індекс течії. Коефіцієнт  $K$  найбільш чутливий, в порівнянні з  $n$ , до зміни температури матеріалу. Константи рівняння справедливі тільки для певного діапазону швидкостей зсуву. Для ньютонівських рідин  $n=1$ , але з ростом структурованості розчину та збільшенням аномальної в'язкості течії, показник  $n$  знижується.

#### **2.4.4. Методи визначення вмісту важких металів у водних розчинах**

##### *Визначення вмісту заліза титрометричним методом*

Як модель залізовмісних стічних вод використали розчин залізоамонійних галунів  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  з концентрацією іонів  $\text{Fe}^{3+}$   $\sim 10$  г/л, обробку проводили за температури 20 і 40 °С, концентрацію сполук заліза у відпрацьованому розчині визначали через 1, 2, 4 і 24 години обробки.

Суть методу полягає у відділенні сполук заліза у вигляді нерозчинного гідроксиду з наступним розчиненням осаду і визначенням заліза титрометричним методом в присутності сульфосаліцилової кислоти. Чутливість методу - від 0,5 мг в пробі - від 5 мг/л без додаткового випарювання.

Підготовка проби до аналізу. Пробу, що містить від 0,5 до 5 мг заліза, поміщають у склянку, при необхідності випарюють до об'єму 80-100 см<sup>3</sup>; додають 20 см<sup>3</sup> аміаку водного і кип'ятять до утворення пластинчастого осаду. Після цього осад кількісно переносять на фільтр і кілька разів промивають його гарячою

дистильованою водою. При необхідності визначення супутніх катіонів (кальцію, магнію) промивні води збирають в конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>.

Осад на фільтрі розчиняють в 10 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти з масовою часткою 5%, змивають кількісно в конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>. Для повного перенесення заліза фільтр кілька разів промивають водою і збирають промивні води в ту ж конічну колбу.

В отриманий розчин додають 3-5 см<sup>3</sup> 10%-вого водного розчину аміаку, доливають в колбу 1 см<sup>3</sup> розчину сульфосаліцилової кислоти. Розчин повинен набути насичений винно-червоний колір. Потім розчин нагрівають до температури 70-80 0С і, не даючи йому охолонути, титрують розчином трилону Б з молярною концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> до переходу винно-червоного забарвлення в солом'яно-жовте.

Вміст заліза в пробі (мг) розраховують за формулою (2.9):

$$X_{Fe} = \frac{56 \cdot a \cdot 0.01}{V_{\text{проби}}} \cdot 1000 \quad (2.9)$$

де 56 – молекулярна маса заліза, мг/моль; а – об'єм трилону Б концентрації точно 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, що пішов на титрування проби, см<sup>3</sup>; 0,01 – молярна концентрація трилону Б, моль/дм<sup>3</sup>; V проби – об'єм проби для аналізу, см<sup>3</sup> [106].

#### *Рентген-флуоресцентний аналіз*

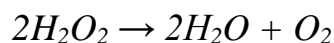
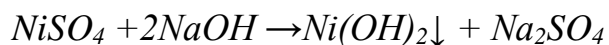
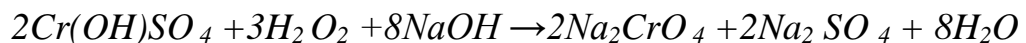
Рентген-флуоресцентний аналіз один з найпростіших, найточніших та найекономніших аналітичних методів для визначення хімічного складу багатьох матеріалів. Це не руйнуючий і достовірний метод, який вимагає не значної підготовки зразків, або взагалі така підготовка не потрібна, та придатний для аналізу твердих, рідких та порошкоподібних зразків.

Настільний лабораторний рентгено-флуоресцентний аналізатор X-Supreme 8000 представляє нове покоління аналітичного устаткування для високоточного аналізу елементного складу речовин. X-Supreme 8000 OXFORD Instruments – це настільний Енергодисперсійний рентгенфлуорес-центний спектрометр, який не потребує рідкого азоту для експлуатації та зберігання. Використовуючи

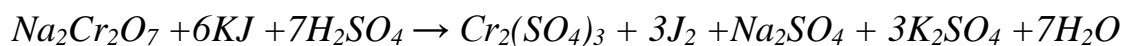
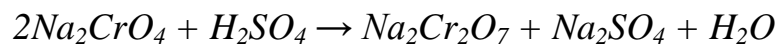
спектрометр X-Supreme 8000 з'являється можливість оперативного неруйнівного елементного аналізу сировини і продукції довільної форми без попередньої пробопідготовки на всіх етапах виробничого циклу або лабораторних досліджень. Прилад призначений для експресного якісного та кількісного аналізу складу металевих сплавів на вміст хімічних елементів від Ti (атомний номер  $Z = 22$ ) до U ( $Z = 92$ ) в широкому діапазоні концентрацій. Точність визначення масових часток металів не менше 0,1%. Рентген-флуоресцентний аналіз використовували для визначення вмісту  $Fe^{3+}$  у розчинах після обробки волокнистими сорбентами [107].

*Аналітичний метод визначення вмісту солей хрому (в перерахунку на  $Cr_2O_3$ )*

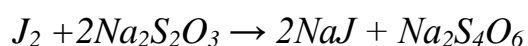
10 мл аналітичного розчину хромвмісного розчину вміщують в термостійку колбу на 250 мл, додають 50-60 мл дистильованої води, 10 мл 1,0 н розчину гідроксиду натрію (до розчинення осаду), 10 мл 3%-го розчину перекису водню та кип'ятять протягом 15-20 хвилин до появи великих бульбашок – процес окиснення хрому закінчився. Колбу з розчином охолоджують, додають 10 мл 5%-го розчину сірчаноокислого нікелю (для руйнування залишку перексиду водню, при цьому утвориться осад гідрату нікелю) та кип'ятять ще 15-20 хвилини.



Колбу знову охолоджують, додають 10 мл 20% -го розчину сірчаної кислоти для розчинення осаду, а потім 10мл 10%-го розчину йодиду калію. Після чого колбу накривають кришкою і залишають в темному місці на 5 хвилин.



Вільний йод, що виділився в результаті реакції, титрують 0,1н розчином натрію тіосульфату до жовто-солом'яного кольору, потім у колбу додають розчин крохмалю і титрують далі до появи блідо-блакитного кольору.



*Вміст оксиду хрому визначають за формулою, г/л:*

$$X_1 = \frac{\alpha \cdot K \cdot 0,002533 \cdot M \cdot 1000}{V_0} \quad (2.10)$$

де:  $\alpha$  – кількість 0,1 н розчину натрію тіосульфату, яка пішла на титрування, мл;  $K$  – поправочний коефіцієнт до нормальності розчину тіосульфату (якщо для титрування використовувався 0,1 н розчин натрію тіосульфату, то  $K=1$ ); 0,002533 – кількість оксиду хрому, що відповідає 1 мл 0,1 н розчину гіпосульфїту натрію;  $M$  – кратність розведення вихідного хромвмісного розчину, визначається як відношення [108].

#### 2.4.5. Метод підготовки природніх мінеральних глин

Очищення глинистих мінералів ММТ та ПАЛ від домішок, таких як кварц, польовий шпат, карбонати, оксиди алюмінію та заліза, здійснюється відповідно до методики [109].

Чисту фракцію глинистих мінералів (ПАЛ та ММТ) отримували наступним чином. Вихідний порошкоподібний зразок попередньо просіювали через сито № 0071 для видалення грубих домішок. Далі глину промивали дистильованою водою у співвідношенні твердої та рідкої фаз 1:100 при ретельному перемішуванні за допомогою механічної мішалки. Після відстоювання отриманої суспензії впродовж 24 годин, високодисперсну фракцію декантували сифоном в іншу ємність. Очищений від домішок зразок обробляли на центрифугі 30 хвилин та висушували в керамічних чашках при 80 °С у сушильній шафі до постійної маси. Отримані зразки розтирали у порцеляновій ступці та просіювали через сито до отримання фракції  $\leq 0,20$  мм та зберігали у герметично закритому посуді.

#### 2.4.6. Морфометричний аналіз частинок глин

Мікроструктуру глинопорошків вивчали методами оптичної (мікроскопи: Біолам, МП-6, МП-8, МИН-8, МБС-10, МБИ-15, Amplival) та скануючої електронної мікроскопії (SSM-2, Hitachi). Отримання цифрових зображень

зразків, здійснювали за допомогою різних пристроїв реєстрації (сканери, цифрові фотоапарати з адаптером, спеціальні окулярні насадки).

Для сухого подрібнення глинопорошків монтморилонітового та палигорськітового типу застосовано лабораторний циліндричний кульовий млин з використанням в якості розмельних елементів керамічних куль діаметром 20 мм. Частота обертання млина складала 60 об/хв; час обробки – 20 хв. Для мікроаналізу розмірів частинок глин використовувався метод оптичної поляризаційної мікроскопії (мікроскоп *Amplival, CarlZeissJena, Germany*) з фіксацією цифрових зображень об'єктів дослідження. Морфометричні показники частинок досліджених зразків глин до та після механоактивації визначали методом аналізу зображень у програмі «*ImageJ*» [110]. При цьому визначали площу ( $S_p$ ) та периметр ( $P_p$ ) окремих частинок зразків. Еквівалентний діаметр ( $D_e$ ) і показник форми ( $SF$ ) частинок розраховували за формулами (2.11) і (2.12):

$$D_e = \sqrt{\frac{4S_p}{\pi}} \quad (2.11)$$

$$SF = \frac{4\pi S_p}{P_p^2} \quad (2.12)$$

#### **2.4.7. Методи визначення показників пористої структури глинистих мінералів**

Характеристики пористості зразків визначали на порозиметрі *QuantachromeNova 2200e (BoynntonBeach, FL)*. Перед вимірюванням зразки дегазували при 150 °С у вакуумі протягом 3 год. Ізотерми адсорбції/десорбції реєстрували при 0°С з використанням азоту як адсорбату. Площу поверхні пор розраховували методом Brunauer-Emmette-Teller (BET) [111] за адсорбційною гілкою ізотерм, в діапазоні відносного тиску адсорбату  $P/P_0 = 0.2-0.4$ .

Метод був розроблений для прямого вимірювання площі поверхні та розмірів пор порошкоподібних зразків в умовах високого вакууму. У типовому

ВЕТ-аналізі площа поверхні визначається за об'ємом азоту, адсорбованого частинками зразка. Передбачається, що газ має доступ до всієї поверхні матеріалу. Вимірювання площі поверхні засноване на адсорбції молекул газу в нескінченних шарах без урахування взаємодії між шарами [112]. Модель ВЕТ передбачає багат шарову адсорбцію газу на поверхні адсорбенту [113].

Загальний об'єм, середні діаметри і розподіл пор за розмірами були отримані за допомогою методу Density-functional theory (DFT) [114]. Метод базується на описі процесу заповнення мікро- і навіть вузьких мезопор на молекулярному рівні. Завдяки цьому, забезпечується більш точний підхід для аналізу розміру пор в порівнянні з класичними макроскопічними теоріями та напівемпіричними методами. Для розрахунків використовувалося програмне забезпечення NovaWin v.11.04.

#### 2.4.8. Метод визначення сорбційних властивостей композиційних матеріалів

Метиленовий синій – органічний барвник тіазинового ряду, похідне фенотіазину (рис. 2.8). Його застосовують для забарвлення паперу, бавовни, вовни та шовку в яскраво-блакитний колір. Він інтенсивно забарвлює тканини живого організму, тому його використовують як барвник у мікроскопії. Метиленовий синій застосовують в аналітичній хімії як окисно-відновний металохромний індикатор для визначення катіонів магнію, кальцію, кадмію, кобальту, нікелю, цинку; як реагент для фотометричного визначення титану, тіоціанатів, хлоратів, перхлоратів [115].

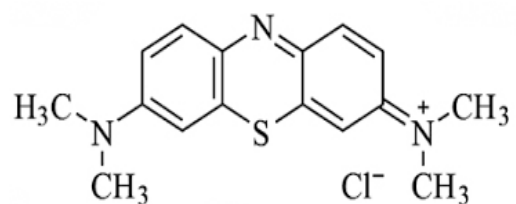


Рис. 2.8 - Метиленовий синій

Оцінка сорбційних властивостей модифікованих волокнистих матеріалів з різними глинистими адсорбентами проводилась з водним розчином метиленового синього (МС) [116].

Процес адсорбції на досліджуваних зразках вивчали за статичних умов. Сорбційні властивості модифікованих волокнистих матеріалів у водному середовищі



досліджували за такою схемою: спочатку готували вихідний розчин МС з концентрацією 50 мг/л, у скляний стаканчик 50 мл вихідного розчину додавали по 1г різних адсорбентів у кожному склянці. Після перемішування залишали за температури 20°C, через 24 год відібрали першу пробу, подальші проби відбирались через 48 та 72 години.

Вимірювання концентрації барвника МС здійснювали за допомогою приладу КФК 2. Оптичну густину приготовленого розчину порівняння вимірювали, використовуючи світлофільтр з довжиною хвилі 670 нм в кюветах з товщиною поглинаючого світло шару 10 мм. Як контрольний розчин застосовували дистильовану воду. За отриманими даними будували градуїований графік залежності оптичної густини від масової концентрації розчину порівняння. Ефективність сорбції матеріалів оцінювали за ступенем поглинання барвника метиленового синього (МС), який розраховували за формулою (2.13):

$$\eta = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\% \quad (2.13)$$

де  $C_n$  – вихідна концентрація досліджуваної речовини;  $C_k$  – кінцева концентрація досліджуваної речовини через певний проміжок часу.

Зв'язування метиленового синього (МС) з адсорбентами мінеральних глин може відбуватися за рахунок різних видів хімічних та фізичних взаємодій між молекулами МС та поверхнею глини. Мінеральні глини мають велику поверхневу площу і велику кількість активних адсорбційних місць, де молекули МС можуть фізично адсорбуватися на поверхні, це може бути зумовлено взаємодією слабких Ван-дер-Ваальсових сил. Метиленовий синій містить катіонні групи, що можуть утворювати іонно-обмінні взаємодії з адсорбентами мінеральних глин, які також містять поверхневі заряди, що може включати електростатичні взаємодії між катіонними і аніонними центрами. Молекули МС мають функціональні групи (аміногрупи, ароматичні групи), які можуть утворювати водневі зв'язки з гідроксильними або іншими групами на поверхні глини. Мінеральні глини

можуть мати пористу структуру, яка дозволяє молекулам МС проникати всередину пор, де вони можуть фізично утримуватися [117,118].

#### **2.4.9. Метод ІЧ-спектроскопії**

Метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії є однією з найпоширеніших та найефективніших технік аналізу різних видів матеріалів [119]. Цей метод заснований на взаємодії інфрачервоного випромінювання з зразком, що дозволяє визначити його хімічний склад та структуру. Принцип ІЧ-спектроскопії ґрунтується на тому, що атоми та молекули мають власні коливальні рухи. Коли інфрачервоне світло падає на зразок, деяка частина його енергії поглинається і використовується для збудження цих коливань. Наявність і інтенсивність абсорбційних піків на спектрі ІЧ вказує на типи хімічних зв'язків, які присутні в матеріалі. Однією з важливих переваг цього методу є можливість неконтактного та неруйнівного аналізу різних типів зразків, включаючи рідини, тверді речовини та гази.

Для дослідження природи взаємодії сполук заліза з волокнистим сорбентом використовувався метод інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на універсальному Фур'є-ІЧ-спектрометрі TENSOR-37 (BRUKER, Німеччина). Дослідні зразки ретельно подрібнювали і пресували в таблетки з КВг. ІЧ-спектри поглинання вивчали в області частот  $400 \dots 3800 \text{ см}^{-1}$ . Інфрачервоні спектри досліджуваних зразків характеризували за допомогою таких показників:  $A$  – площа піку за Гаусом, в.о. (відносних одиниць);  $W$  – напівширина піку, в.о.;  $\nu$  – частота,  $\text{см}^{-1}$  (максимум піку). Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень, оцінювали за допомогою таблиць характеристичних частот [120].

#### **2.4.10. Методи обробки результатів експерименту і точність вимірювань**

Всі дослідження виконували в кількох паралельних пробах. Якщо для певного показника отримані значення  $a_1$ ,  $a_2$ , то його середнє значення дорівнюватиме

$$a_{cp} = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (2.14).$$

Відхилення цих показників від середнього розраховують по формулі (2.15) і називають абсолютним відхиленням.

$$d = + (a_1 - a_{cp}) = - (a_2 - a_{cp}) \quad (2.15)$$

Відносна точність методу дорівнює  $d/a_{cp} \cdot 100\%$ .

Величина відхилення кожного індивідуального значення  $x$  від середнього  $\bar{x}$  характеризує варіацію показника. Для оцінки варіації показника застосовували середнє квадратичне відхилення, яке розраховують за формулами (2.16) (2.17):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}} \quad (2.16)$$

$$\sqrt{\frac{\sum d^2}{n}} \quad (2.17)$$

Для характеристики ступеню варіації користувались коефіцієнтом варіації, який розраховували за формулою (2.18):

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (2.18)$$

Нами застосовувались методи, відносна точність яких від 1 до 3%.

Таким чином, у розділі 2 розглянуті методи дослідження властивостей нетканих матеріалів, отриманих із волокнистих відходів, як основи для хемосорбційних композитних матеріалів. Методи дослідження властивостей нетканих матеріалів, отриманих з волокнистих відходів, включають мікроскопічний аналіз, механічні випробування та оцінку структури. Дослідження реологічних властивостей розчинів полімерів дозволяють визначити їхню текучість та стійкість, що важливо при виборі обладнання для виробничих процесів. Методи визначення вмісту важких металів у водних розчинах дозволяють встановити їхню концентрацію та ступінь поглинання. Методи визначення показників пористої структури глинистих мінералів допомагають з'ясувати їхню поглинальну здатність.

## РОЗДІЛ 3. СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВОЛОКНИСТИХ ВІДХОДІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

### 3.1. Модифікація волокнистих матеріалів розчинами рослинних поліфенолів різної природи та дослідження собційної здатності до іонів $\text{Cr}^{3+}$ та $\text{Fe}^{3+}$

Для досліджень використали неткані матеріали які містять 70 % поліуретанового волокна і 30 % поліаміду (рис. 3.1), одержані з відходів хімічних волокон голкопробивним методом.

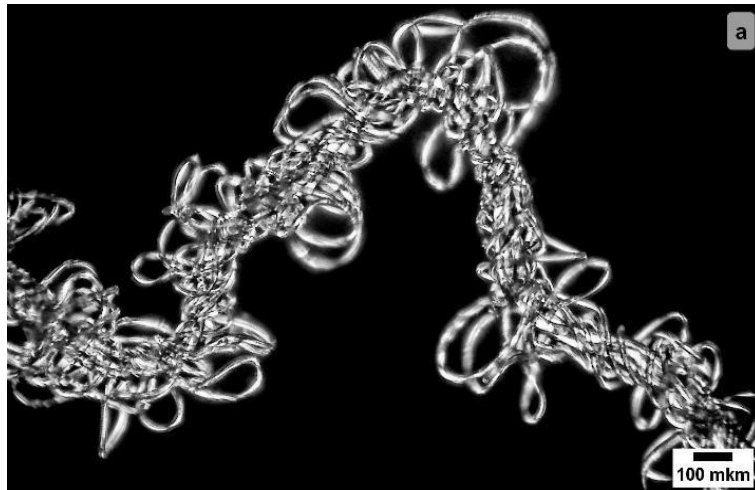


Рис. 3.1 – Мікрофотографія в поляризованому світлі вихідних комбінованих ПУ-ПА волокон

Поліуретанові волокна за своїми хімічними властивостями близькі до поліамідів, так як вони однаково містять амідні групи  $-\text{NH}-\text{CO}-$ , які беруть участь в утворенні водневих зв'язків. Однак додатковий атом кисню, що входить в поліуретановий ланцюг  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$  надає йому більшої гнучкості, тому поліуретани в порівнянні з поліамідами аналогічної будови мають нижчу температуру плавлення ( $\sim 178$  °С для поліуретану проти 255 °С для поліаміду 6.6).

Враховуючи те, що ефективність сорбенту залежить від присутності активних функціональних груп, здатних необоротно зв'язувати іони важких металів, представляє інтерес визначення ефективного способу модифікації

натуральних і хімічних волокон для підвищення активності їх функціональних груп, зокрема методом контрольованої хімічної деструкції. Така деструкція як поліуретанів так і поліамідів може відбуватись зокрема під дією органічних розчинників, спиртів, кислот, лугів, фенолів та їх похідних і супроводжується розривом зв'язків C–N. В результаті такого розриву утворюються дві макромолекули, які містять аміно- і карбоксильні групи (рис. 3.2).

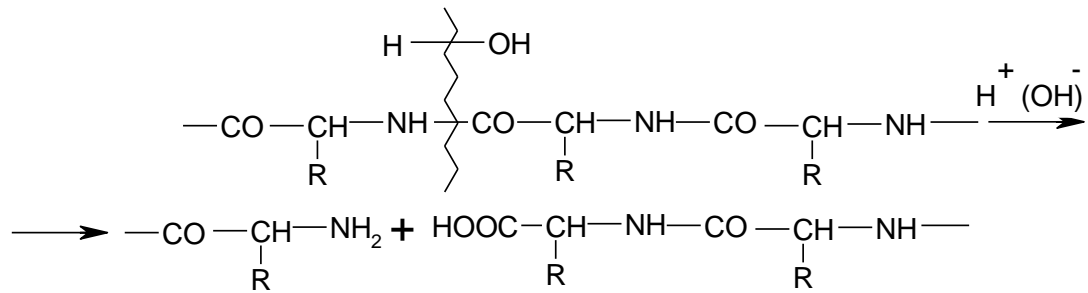


Рис. 3.2 – Схема контрольованої хімічної деструкції поліуретанових і поліамідних хімічних волокон

Марія Канеллі із співавторами [121] застосували модифікацію поліамідних волокон (ПА 6.6) шляхом ферментативної обробки, яка була зосереджена на поверхневому гідролізі амідних зв'язків з вивільненням кінцевих карбоксильних та аміногруп, для підвищення ефективності процесу фарбування поліамідних текстильних матеріалів реактивними барвниками. Попередня ферментативна обробка забезпечила підвищення кількості поглинутого і зв'язаного барвника, що в свою чергу сприяло підвищенню інтенсивності забарвлення.

Для підвищення сорбційної здатності поліуретан-поліамідних хімічних волокон, зокрема для збільшення ступеня іонізації утворених карбоксильних груп, проводили модифікацію хімічних волокон рослинними поліфенолами квебрахо (КВ) і тари (Тара), які відносяться до різних класів і відрізняються природою функціональних груп поліфенолів в структурі танідів [122].

Таніди *тари* отримують із стручків невеличких дерев виду *Caesalpinia Spinosa* або *Caesalpinia Tinctoria* [123]. Ці дерева ростуть на територіях із

помірним кліматом в долинах Перуанських Андів. Стручки мають вміст танідів біля 50 %. Таніди тари належать до групи пірогалолових, тобто тих, які гідролізуються з утворенням суміші галової та елагової кислот (рис. 3.3) і мають карбоксильні і гідроксильні групи в структурі поліфенолів [124].

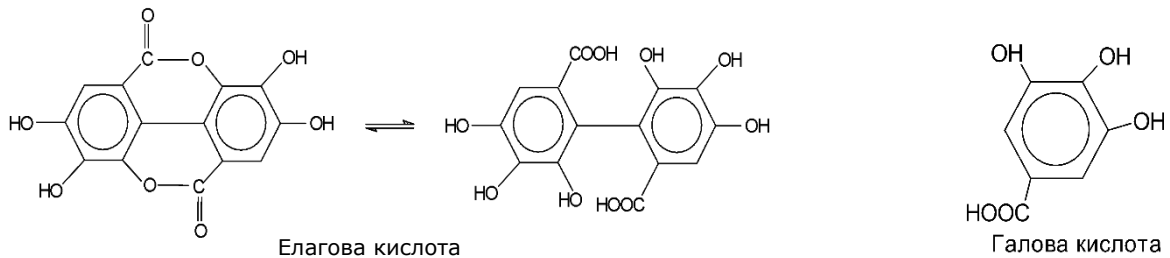


Рис. 3.3 – Поліфеноли танідів тари

Квебрахо – загальна назва різних видів дерев (*Quebrachia lorentzii* syn. *Schinopsis balansae*) родини *Anacardiaceae* і *Aprocunaceae*, які ростуть в Аргентині, Бразилії, Болівії, Парагваї та Уругваї. Таніди квебрахо відносяться до групи пірокатехінових. Таніди квебрахо мають тільки гідроксильні групи (рис. 3.4) в структурі поліфенолів [125], а отже процес сорбції важких металів буде відбуватись по-різному.

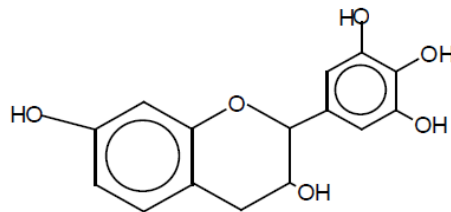


Рис. 3.4 - Поліфеноли танідів квебрахо

Для попередньої обробки волокон використали розчини танідів квебрахо і тари з концентрацією 10 г/л танідів. Для приготування розчину танідів квебрахо наважку сухого екстракту квебрахо зважували на аналітичних вагах (врахували, що вміст танідів в сухому екстракті становить 68 %), переносили в термостійку круглодонну колбу об'ємом 500 мл, додавали 200-250 мл теплої води, доводили розчин до кипіння для повного розчинення екстракту квебрахо, потім розчин охолоджували і кількісно переносили в мірну колбу на 1000 мл та доводили дистильованою водою до мітки. Аналогічно готували розчин танідів тари (вміст танідів тари в сухому екстракті 38 %). Попередню обробку волокон проводили

протягом 4 годин за температури 40 °С. Об'єм розчину танідів для обробки по відношенню до маси волокнистого матеріалу становив 10:1. Ступінь відпрацювання розчину танідів контролювали за зміною оптичної густини розчину за допомогою фотоколориметра.

Досліджували кінетику процесу контрольованої хімічної деструкції з використанням низки органічних розчинників. Контроль процесу деструкції проводили за втратою маси зразка. Для підвищення ступеню іонізації утворених карбоксильних груп модифікованих поліамідних волокон застосовується обробка рослинними поліфенолами, зокрема розчином танідів квебрахо конц. 4 г/л та визначається вплив температури, тривалості на результати такої обробки. Контроль взаємодії модифікованих поліамідних волокон з поліфенолами здійснюється за зміною оптичної густини розчину за допомогою фотоколориметра (рис. 3.5).

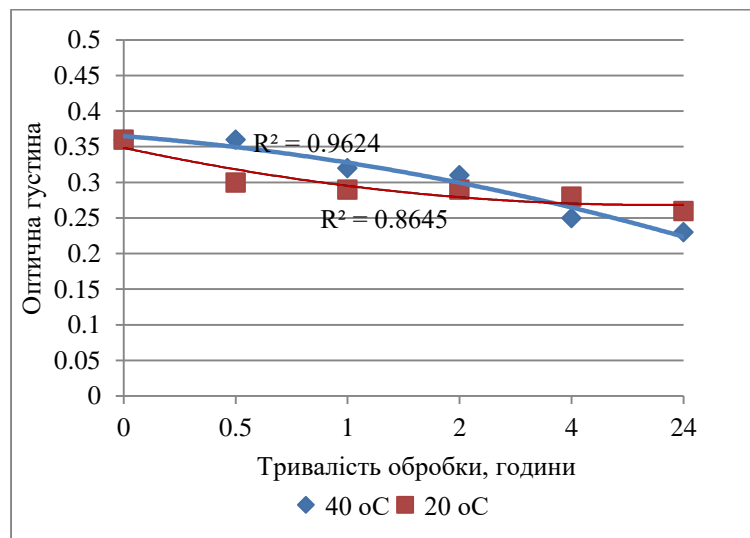


Рис. 3.5 – Графік залежності оптичної густини розчину квебрахо від часу обробки матеріалу

Обробка волокнистого сорбенту розчином квебрахо тривала 24 години, при цьому оптична густина зменшилася більш ніж на 30%, що вказує на поглинання таніду сорбентом. Крім того, при температурі обробки 40 °С швидкість поглинання була вищою, ніж при 20 °С.

Матеріал, насичений молекулами танінів пізніше використовувався для вивчення його ефективності щодо солей хрому. В якості моделі хромовмісних

стічних вод використовували хромові галуни  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  розчин з концентрацією іонів  $\text{Cr}^{3+}$  1,0 г/л, обробку проводили при температурі 20 °С та 40 °С, концентрація сполук хрому була визначена після 1, 2, 4 і 24 годин обробки (рис. 3.6). Як видно з наведених нижче даних, вміст сполук хрому після обробки волокнистим сорбентом зменшується переважно протягом перших 4 годин, а при 40 °С процес сорбції є більш інтенсивним, хоча швидкість поглинання сполук хрому від розчинів, як правило, не високий і становить близько 30%.

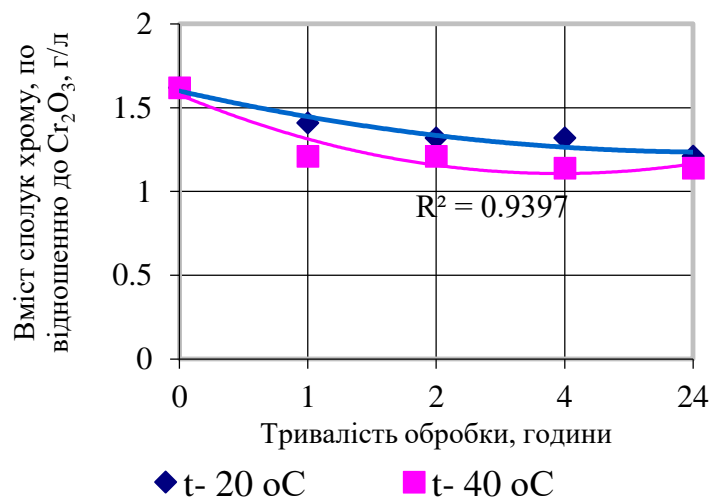


Рис. 3.6 – Графік залежності вмісту сполук хрому від тривалості обробки розчину

Дивлячись на графік, можна зробити висновок, що обробка протягом за перших двох годин є найбільш ефективною. Надалі ефективність обробки значно зменшується, а через добу починає відбуватися зворотній процес – десорбція. Слід зазначити, що при порівнянні графіків чітко видно, що обробка волокнистого сорбенту рослинними поліфенолами значно ефективніша при температурі 40 °С.

Сорбційну здатність відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон по відношенню до сполук заліза визначали аналітичними методами за вмістом  $\text{Fe}^{3+}$  у модельних розчинах залізоамонійних галунів до та після обробки, після чого розраховували ступінь відпрацювання розчину, %. Методом ІЧ-спектроскопії досліджували хімічні волокна до та після обробки рослинними поліфенолами різних класів і сполуками заліза (III) для визначення механізму взаємодії.



Взаємодія сполук заліза (III) з сорбентом відбувається внаслідок утворення хімічних зв'язків з карбонільними групами модифікованих поліамідних і поліуретанових волокон. Підвищенню ефективності такої взаємодії буде сприяти попереднє блокування аміногруп модифікованих поліамідних волокон, зокрема, в результаті взаємодії з поліфенолами та їх похідними, які можуть міститись в стічних водах підприємств легкої промисловості. Таким чином, може бути вирішена проблема комплексного очищення стічних вод.

По закінченню обробки, насичений танідами волокнистий матеріал віджимали, висушували і в подальшому використали для визначення його сорбційної ефективності по відношенню до солей заліза (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Параметри обробки модифікованого волокна сполуками заліза

Проба	Температура обробки сорбенту розчином $Fe^{3+}$ , °C	Час перебування обробленого танідами сорбенту в розчині $Fe^{3+}$ , год	Вид танідів для обробки сорбента	Вміст $Fe^{3+}$ у відпрацьованому розчині, $10^{-3}$ г/л		Ступінь відпрацювання розчину $Fe^{3+}$ , % (аналіт. методом)
				аналіт. метод	RFA	
KA/Fe	20	0,5	квебрахо	3897,6	1600,0	61,0
KB/Fe	20	1,0	квебрахо	3729,6	1567,5	62,7
KC/Fe	20	2,0	квебрахо	3852,8	1387,5	61,5
KD/Fe	20	4,0	квебрахо	3808,0	1077,5	61,9
KE/Fe	20	24,0	квебрахо	3539,2	1462,5	64,6
KA - 40/Fe	40	0,5	квебрахо	4760,0	1170,0	52,4
KB - 40/Fe	40	1,0	квебрахо	4894,4	1182,5	51,0
KC - 40/Fe	40	2,0	квебрахо	5219,2	1252,5	47,8
KD - 40/Fe	40	4,0	квебрахо	4838,0	1201,3	45,2
KE - 40/Fe	40	24,0	квебрахо	3146,0	1177,5	68,5
TA/Fe	20	0,5	Тара	3953,6	1857,5	60,47
TB/Fe	20	1,0	Тара	3640,0	770,0	63,60
TC/Fe	20	2,0	Тара	1934,4	612,5	80,66
TD/Fe	20	4,0	Тара	1537,3	570,0	84,63
TE/Fe	20	24,0	Тара	2531,2	867,5	75,69
TA - 40/Fe	40	0,5	Тара	1141,6	645	88,59
TB - 40/Fe	40	1,0	Тара	1087,2	455	89,13
TC - 40/Fe	40	2,0	Тара	1064,0	440	89,36
TD - 40/Fe	40	4,0	Тара	963,2	370	90,37
TE - 40/Fe	40	24,0	Тара	1142,4	570	88,58

Як видно з даних, сорбційна здатність волокнистого матеріалу після обробки рослинними поліфенолами тари за температури 40 °С вища, ніж після обробки рослинними поліфенолами квебрахо за аналогічних умов. Можна зробити висновок, що обробка протягом перших 4-х годин є найбільш ефективною. Надалі ефективність обробки значно зменшується, а через добу починає відбуватися зворотній процес – десорбція.

Для уточнення експериментальних даних щодо вмісту іонів  $Fe^{3+}$  у розчинах після обробки волокнистими сорбентами, отриманих аналітичними методами, застосовували рентген-флуоресцентний аналіз (RFA). Із даних табл. 3.1 видно, що вміст іонів  $Fe^{3+}$  у розчинах після обробки волокнистими сорбентами визначений методом RFA менший, ніж аналітичними методами, що свідчить про вищий ступінь відпрацювання розчину.

### **3.2. Спектроскопічні дослідження взаємодії волокнистих матеріалів, модифікованих розчинами рослинних поліфенолів, з іонами $Fe^{3+}$**

Для дослідження природи взаємодії сполук заліза з волокнистим сорбентом використовувався метод інфрачервоної спектроскопії. Результати ІЧ спектроскопічних досліджень, які оцінювали за допомогою таблиць характеристичних частот, наведені в (табл. 3.2 -3.3) та на (рис. 3.7-3.8).

Помітні піки при 3430, 2920, 2850 і 1640  $cm^{-1}$ , що спостерігаються для всіх зразків волокон автори [126] вважають характерними піками поглинання для поліаміду РА 6. Сильний пік поглинання з максимумом при 3430  $cm^{-1}$  автори [127] пояснюють валентними асиметричними коливаннями групи N-H амідів. Сильний пік поглинання при 1640  $cm^{-1}$  був пов'язаний із згинальними коливаннями аміду та води [128].

Таблиця 3.2

Результати ІЧ спектроскопічних досліджень зразків волокнистих матеріалів, оброблених поліфенолами квебрахо

Функціональні групи	Зразки								
	PU-PA			PU-PA+KB			PU-PA +KB+Fe		
	A, в.о.	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	W, в.о.	A, в.о.	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	W, в.о.	A, в.о.	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	W, в.о.
$\delta\text{N—H}$ (позаплощинні коливання крутильні і віялові в $\text{R-NH}_2$ , $\text{Ar-NH}_2$ )	141	687	190	24	697	66	3	683	23
$\delta_{\text{as}}\text{N—H}$ (площинні коливання ножничні в $\text{R-NH}_2$ , $\text{Ar-NH}_2$ )амід II	119	1544	103	114	1532	90	111	1531	86
$\nu_s\text{C=O}$ (амід I)	90	1659	60	41	1645	60	37	1643	62
$\nu_s\text{C=O}$ (амід I) ур.	14	1739	56	120	1675	133	133	1670	135
$\nu_s\text{N—H}$	69	3056	121	42	3069	87	54	3069	97
$\nu_{\text{as}}\text{N—H}$	344	3307	274	230	3303	220	236	3301	214

Таблиця 3.3

Результати ІЧ спектроскопічних досліджень зразків волокнистих матеріалів, оброблених поліфенолами тара

Функціональні групи	Зразки								
	PU-PA			PU-PA+tara			PU-PA +tara+Fe		
	A, в.о.	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	W, в.о.	A, в.о.	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	W, в.о.	A, в.о.	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	W, в.о.
$\delta\text{N—H}$ (позаплощинні коливання крутильні і віялові в $\text{R-NH}_2$ , $\text{Ar-NH}_2$ )	141	687	190	66	704	92	35	700	74
$\delta_{\text{as}}\text{N—H}$ (площинні коливання ножничні в $\text{R-NH}_2$ , $\text{Ar-NH}_2$ ) амід II	119	1544	103	132	1539	87	121	1533	93
$\nu_s\text{C=O}$ (амід I)	90	1659	66	103	1651	62	52	1649	64
$\nu_s\text{C=O}$ (амід I) ур.	14	1739	56	33	1733	67	88	1675	132
$\nu_s\text{NH}_2$	69	3056	121	53	3067	96	55	3069	99
$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$	344	3307	274	253	3302	220	219	3298	199

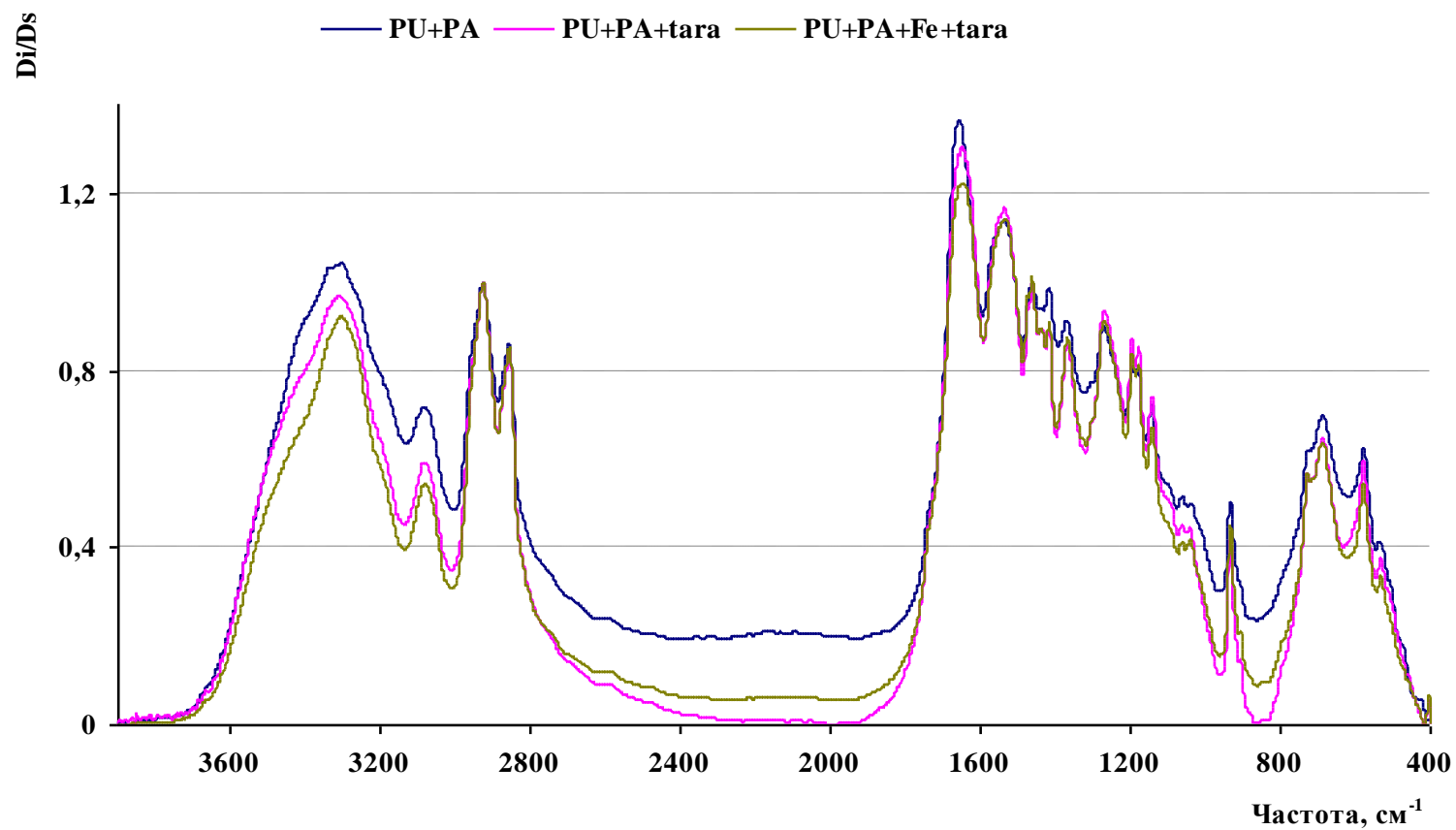


Рис. 3.7 - Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень хімічних волокон до та після обробки рослинними поліфенолами тари і сполуками заліза Fe<sup>3+</sup>

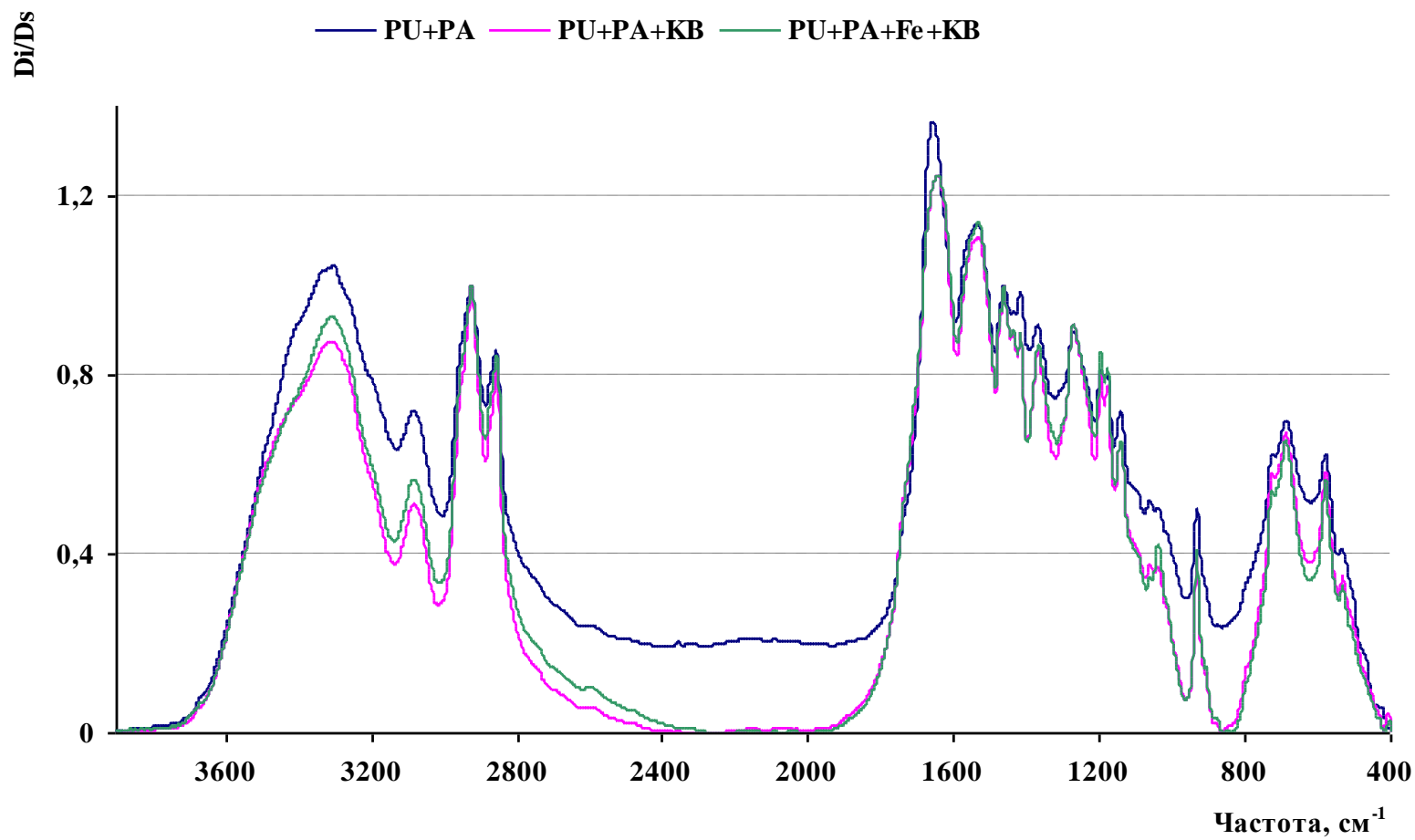


Рис. 3.8 - Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень хімічних волокон до та після обробки рослинними поліфенолами квебрахо і сполуками заліза Fe<sup>3+</sup>

Звертають на себе увагу зміни у низькочастотній області спектра. Поступово зменшується площа піка, який належить деформаційним коливанням групи N=H ( $\delta$ N-H) з максимумом  $687\text{ см}^{-1}$ , 141 в.о. вихідний полімерний матеріал, 66 в.о. після обробки полімерного матеріалу поліфенолами тари, 35 в.о. після обробки сполуками  $\text{Fe}^{+3}$ , це супроводжується зменшенням напівширини піку з 190 в.о. до 92, 76 в.о., відповідно. Аналогічна картина спостерігається у разі обробки полімерного волокна танідами Квебрахо. 190, 66, 23 в.о. – зменшується напівширина; 141, 24, 3 в.о. – зменшується площа піку за Гаусом.

Спостерігається зміщення частоти, яка відповідає валентним коливанням групи C=O ( $\nu_s$  C=O  $1739, 1675, 1670\text{ см}^{-1}$ ), в низькочастотну область, що супроводжується зменшенням напівширини смуги, яке може бути пов'язане за участі атомів кисню C=O груп у взаємодії з іонами металу ( $\text{Fe}^{+3}$ ) шляхом комплексоутворення.

Тобто, взаємодія  $\text{Fe}^{3+}$  з сорбентом ймовірно відбувається в результаті утворення хімічних зв'язків з СО- групами модифікованих поліамідних і поліуретанових волокон. Підвищенню ефективності такої взаємодії сприяє попереднє блокування аміногруп модифікованих поліамідних волокон, зокрема в результаті взаємодії з поліфенолами та їх похідними, які зазвичай містяться в стічних водах підприємств легкої промисловості. Таким чином вирішується завдання комплексної очистки стічних вод.

### **Висновки до розділу 3.**

1. Запропонований метод модифікації волокнистих матеріалів обробкою розчинами рослинних танідів різної природи, основним компонентом яких є рослинні поліфеноли. В ході досліджень, завдяки сорбційним властивостям матеріалу спостерігалось зменшення оптичної густини розчину поліфенолів з плином часу, що свідчить про поглинання компонентів розчину сорбентом.

2. Встановлено, ступінь поглинання сполук хрому із розчинів можна підвищити шляхом застосуванням попередньої регульованої деструкції хімічних

волокон з метою активації поверхневих функціональних груп. Вміст  $\text{Cr}^{3+}$  після обробки волокнистим сорбентом зменшується переважно протягом перших 4 годин, а при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  процес сорбції є більш інтенсивним, хоча ступінь поглинання сполук хрому з розчинів, не високий і становить близько 30 %.

3. Встановлено, сорбційна здатність волокнистого сорбенту по відношенню до  $\text{Fe}^{3+}$  після обробки рослинними поліфенолами тари за температури  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  вища, ніж після обробки рослинними поліфенолами квебрахо за аналогічних умов. Обробка протягом перших чотирьох годин є найбільш ефективною. При цьому ступінь відпрацювання розчину залізо-амонійних галунів сягає 90 %.

4. Визначили, методом ІЧ-спектроскопії, що взаємодія сполук заліза (III) з сорбентом ймовірно відбувається в результаті утворення хімічних зв'язків з карбонільними групами модифікованих поліамідних і поліуретанових волокон. Підвищенню ефективності такої взаємодії сприяє попереднє блокування аміногруп модифікованих поліамідних волокон, зокрема в результаті взаємодії з рослинними поліфенолами та їх похідними, які зазвичай містяться в стічних водах підприємств легкої промисловості. Таким чином вирішується завдання комплексної очистки стічних вод.

## РОЗДІЛ 4. ГЛИНИСТІ МІНЕРАЛИ ЯК ЕФЕКТИВНІ АДСОРБЕНТИ ДЛЯ ОПТИМІЗАЦІЇ ХЕМОСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВОЛОКНИСТИХ ВІДХОДІВ

### 4.1. Порівняльний аналіз розмірних характеристик частинок гібридних та мінеральних адсорбентів

Використання адсорбентів різної природи може суттєво розширити можливості цілеспрямованого та тонкого керування структурою та властивостями сорбційних матеріалів.

Використання методу оптичної поляризаційної мікроскопії в поєднанні з морфометричним аналізом частинок різних типів і марок адсорбентів дозволяє обґрунтовано підійти до вибору марки адсорбентів для їх застосування в технологіях водоочищення. В роботі були досліджені чотири типи вітчизняних адсорбентів: вуглецевий адсорбент «*Möbius*» виробництва компанії «Мебіус груп» (МБ); глинопорошок марки П<sub>1</sub>Т<sub>1</sub>КА (АТ «Дашуківські бентоніти», Україна) (ММТ); сажа марки ДГ-100 (ТОВ «Будіндустрія») (СДГ); колоїдно-графітовий препарат марки С-1 (ТД «Укрспецмасла») (КГП).

Визначали площу ( $S_p$ ) й периметр ( $P_p$ ) окремих частинок та розраховували їх еквівалентний діаметр ( $D_e = (4S_p/\pi)^{0.5}$ ) і показник форми ( $SF = 4\pi \cdot S_p/P_p^2$ ). Для різних зразків загальне число аналізованих частинок складало від 896 до 11839. Статистичну обробку даних проводили за допомогою програмного пакету «*Statistica*»: розраховували медіану, як величину, що розташована посередині ранжованого ряду вибірки, та моду, як значення, що трапляється найчастіше в сукупності спостережень. Число спостережень у цьому випадку відповідало кількості частинок, що аналізуються. На рис. 4.1 наведені мікрофотографії частинок досліджених адсорбентів.



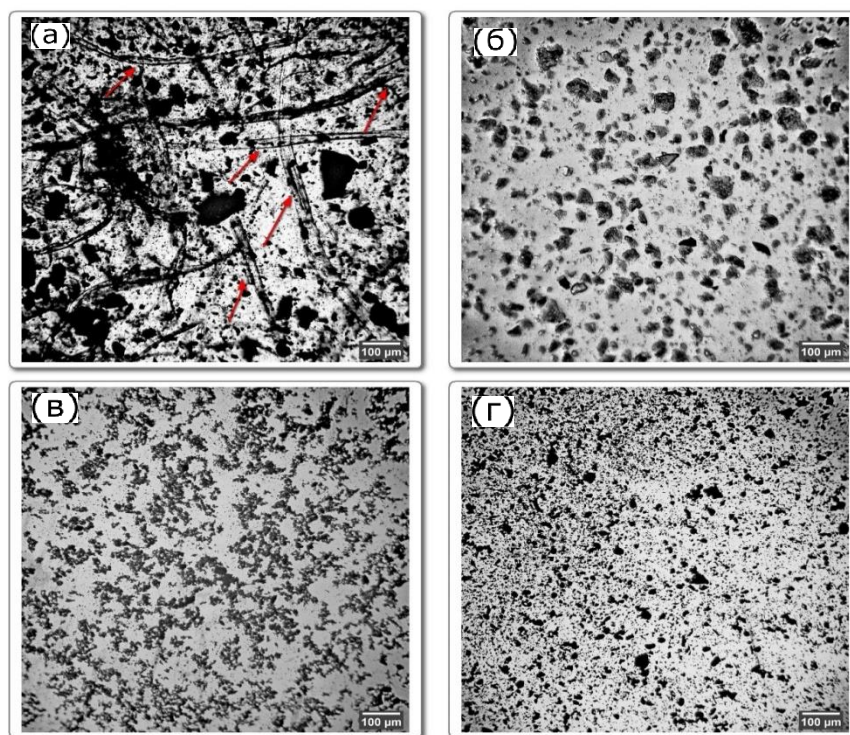


Рис. 4.1 - Мікрофотографії в прохідному світлі частинок досліджених адсорбентів: (а) вуглецевий адсорбент «Möbius» ; (б) глина ММТ марки П<sub>1</sub>Т<sub>1</sub>КА; (в) сажа марки DF-100; (г) колоїдно-графітовий препарат марки С-1

Встановлено, що зразки суттєво відрізняються за характером дисперсної структури, розмірними характеристиками частинок та ступенем їх агрегації в імерсійній рідині при мікроскопічних дослідженнях. Для МБ адсорбента (рис. 4.1а) спостерігаються два типи частинок: вуглецеві з достатньо широким розподілом за розмірами, а також фібрилярні (показано стрілками). Останні мають пласку, стрічкоподібну структуру, з вираженою оптичною анізотропією. Вимірювання їх поперечних розмірів (20-30 мкм) дозволяє віднести їх до природних целюлозних волокон [129,130]. Їх присутність у складі адсорбенту регулює текстурні характеристики і забезпечує часткову зв'язність адсорбенту при його практичному використанні. Зразок адсорбенту СДГ (рис. 4.1в) демонструє помітну агрегацію окремих частинок в імерсійній рідині, що може бути пов'язано

з їх поверхневими властивостями. Для зразків ММТ та КГП (рис. 4.1 б, г) характерний достатньо широкий розподіл частинок за формою та розмірами. В той же час помітної агрегації частинок не спостерігається.

На рис. 4.2 представлені гістограми розподілу частинок досліджених адсорбентів за еквівалентним діаметром ( $D_e$ ).

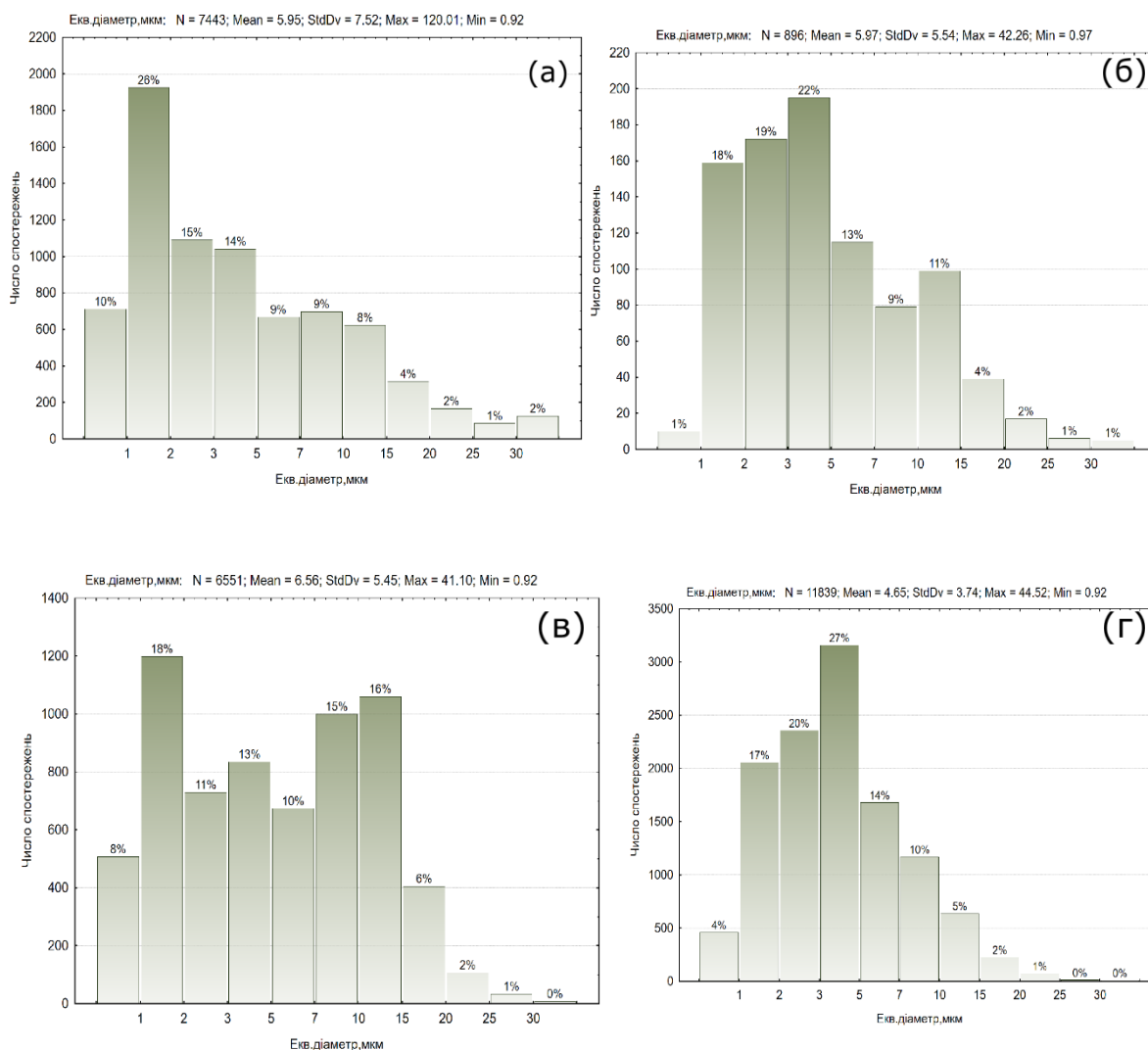


Рис. 4.2 - Гістограми розподілу частинок адсорбентів за еквівалентним діаметром: (а) вуглецевий адсорбент «Möbius» ; (б) глина ММТ марки П1Т1КА; (в) сажа марки DF-100; (г) колоїдно-графітовий препарат марки С-1

З наведених даних можна зробити висновок про те, що для частинок МБ адсорбенту (рис. 4.2а) найбільша фракція частинок (~26%) відноситься до достатньо вузького розмірного інтервалу  $D_e$  (1-2 мкм). В той же час для ММТ зразку (рис. 4.2б) більше половини аналізованих частинок (~59%) знаходиться в більш широкому розмірному інтервалі  $D_e$  (1-5 мкм). Для СДГ адсорбенту (рис. 3в) розподіл частинок за еквівалентним діаметром має бімодальний характер. Фракція частинок з розмірами 1-2 мкм складає ~18%. В той же час майже третина частинок (~31%) відповідає розмірному інтервалу 7-15 мкм. Як зазначалося вище, це може бути свідченням агрегації частинок в імерсійній рідині при мікроскопічних дослідженнях. Зразок КГП (рис. 4.2г) демонструє симетричний розподіл частинок за  $D_e$ , близький до нормального. Для переважної більшості аналізованих частинок КГП зразка (~64%) значення  $D_e$  відповідає інтервалу 1-5 мкм.

Середні статистичні показники розподілу частинок досліджених зразків адсорбентів за  $D_e$  представлені в табл. 4.1 Узагальнені результати свідчать, що найбільше середньоарифметичне значення еквівалентного діаметру частинок спостерігається для СДГ адсорбенту (6.6 мкм), а найменше – для КГП зразка (4.7 мкм).

Для всіх зразків медіанні та модальні значення  $D_e$  помітно менше за середньоарифметичні, що свідчить про асиметричність розподілу за цією характеристикою. Для гібридного МБ адсорбенту спостерігаються найбільші значення коефіцієнтів варіації та осциляції, що суттєво перевищують аналогічні значення інших зразків. Це може бути свідченням наявності в ньому двох різних типів частинок.

Таблиця 4.1

Статистичні показники розподілу частинок досліджених зразків адсорбентів за еквівалентним діаметром ( $D_e$ )

Зразок	Число об'єктів	Середнє значення, мкм	Інт. -95%	Інт. +95%	Медіана, мкм	Мода, мкм	Коеф. варіації, %	Коеф. осциляції
МБ	7443	6.0	5.8	6.1	3.0	0.9	126.4	20.0
ММТ	896	6.0	5.6	6.3	3.9	1.2	92.8	6.9
СДГ	6551	6.6	6.4	6.7	5.0	0.9	83.2	6.1
КГП	11839	4.7	4.6	4.7	3.6	0.9	80.4	9.4

Поряд з розмірними характеристиками, не меншу роль відіграє й форма частинок адсорбентів. Фактор форми суттєво впливає на питому площу поверхні частинок, а отже визначає ефективність міжфазної взаємодії адсорбенту й адсорбату в робочому процесі і в цілому ефективність сорбції.

Середні статистичні показники розподілу частинок досліджених зразків адсорбентів за показником форми  $SF$  представлені в табл. 4.2. Гістограми розподілу частинок досліджених адсорбентів за показником форми ( $SF$ ) представлені на (рис. 4.3).

Таблиця 4.2

Статистичні показники розподілу частинок досліджених зразків адсорбентів за показником форми ( $SF$ )

Зразок	Число об'єктів	Середнє значення	Інт. -95%	Інт. +95%	Медіана	Мода	Коефіцієнт, %	
							варіації	осциляції
МБ	7443	0.736	0.731	0.741	0.746	1.000	30.0	1.1
ММТ	896	0.686	0.674	0.699	0.713	0.967	27.3	1.3
СДГ	6551	0.736	0.732	0.741	0.732	1.000	27.0	1.1
КГП	11839	0.799	0.796	0.803	0.828	1.000	22.5	1.0

Для всіх досліджених вуглецевих адсорбентів характерний схожий характер розподілу (рис. 4.3 а, в, г). Виражена та найбільша за кількістю фракція (27-37%)

відповідає частинкам з формою близькою до округлої ( $SF > 0.9$ ). В той же час для глинистого адсорбенту ММТ (рис. 4.3 б) кількість таких частинок більш ніж у 2 рази менша (14%), а найбільша фракція (21%) відповідає частинкам з  $SF$  в інтервалі 0.7- 0.8. Таку помітну анізотричність частинок ММТ можна пояснити специфічною будовою частинок та агрегатів глинистих мінералів [131,132].

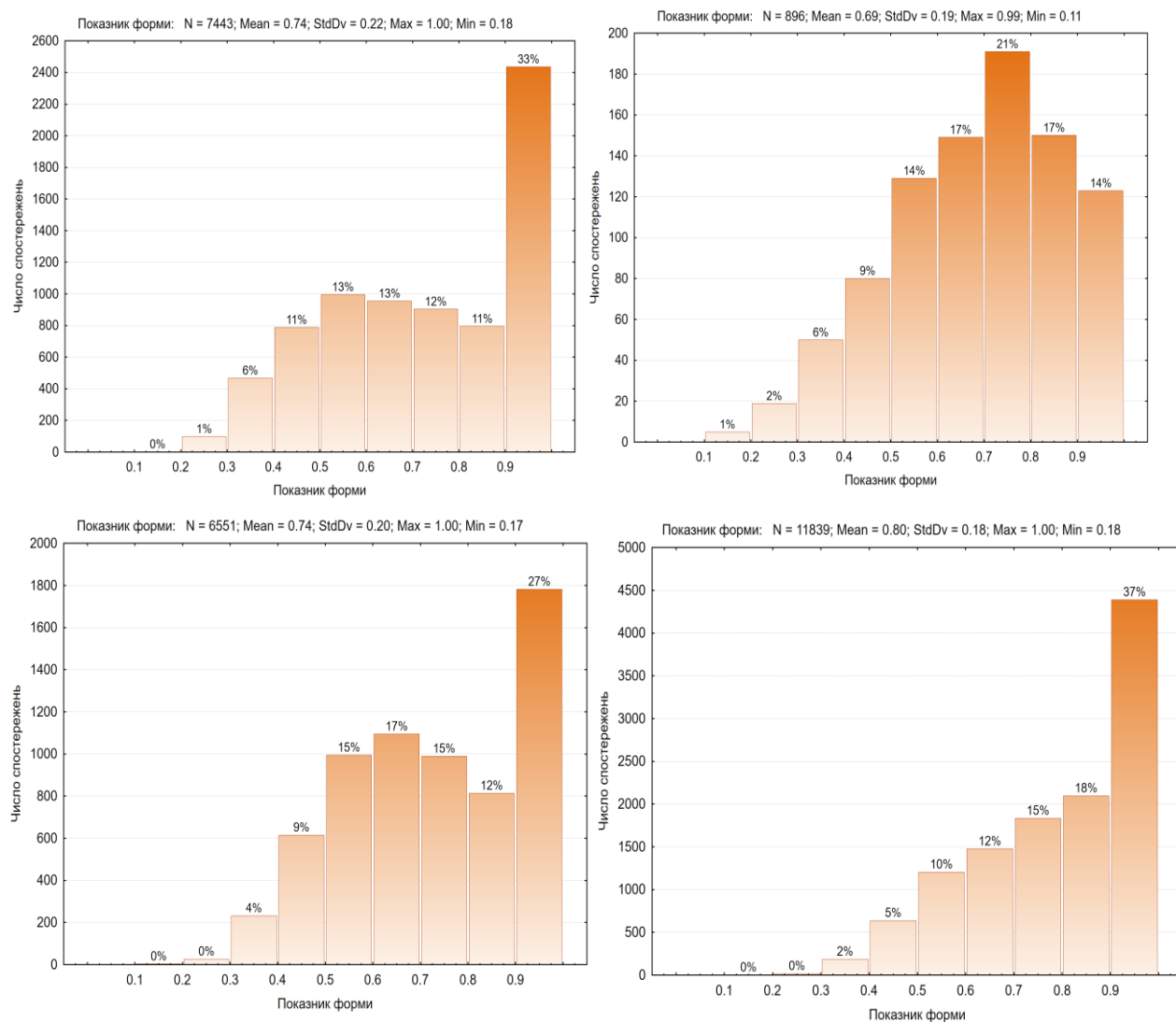


Рис. 4.3 - Гістограми розподілу частинок адсорбентів за показником форми: (а) вуглецевий адсорбент «Möbius» ; (б) глина ММТ марки П<sub>1</sub>Т<sub>1</sub>КА; (в) сажа марки DF-100; (г) колоїдно-графітовий препарат марки С-1

Статистична обробка підтверджує, що найменші значення коефіцієнтів варіації (22.5%) та осциляції (1.0) за показником форми спостерігаються для зразку колоїдно-графітового препарату КГП, що свідчить про високу однорідність розподілу частинок за показником форми для цього типу адсорбенту. Коефіцієнт варіації показника форми найбільший для МБ зразку (30%), що свідчить про суттєву неоднорідність адсорбенту за формою частинок. В той же час, найменші значення середньо арифметичних, медіанних та модальних значень показника форми частинок SF спостерігається для глинопорошку монтморилонітового типу (0,69; 0,71; 0,97, відповідно), що свідчить про їх високу однорідність. Це, в свою чергу може забезпечити вищу ефективність сорбції в технологіях водоочищення.

Як було зазначено вище, дисперсність адсорбенту визначає активну питому площу поверхні, яка приймає участь в процесах адсорбції. З цієї точки зору, найбільш прийнятними адсорбентами для технологій водоочищення можна визначити колоїдно-графітовий препарат КГП марки С-1 та глинопорошок монтморилонітового типу марки П<sub>1</sub>Т<sub>1</sub>КА.

#### **4.2. Вплив механічної активації на розмірні характеристики та форму частинок глинопорошків монтморилоніту і палигорськіту**

Відомо, що монтморилоніт це один із мінералів смектитового типу, кристалічна решітка яких складається із кількох шарів. В елементарну комірку входять три шари, верхній і нижній тетраедричні шари складаються з тетраєдрів Al, SiO<sub>4</sub>. Між ними розташований октаедричний шар, що складається з октаєдрів Al і Fe. В свою чергу тетраедричний шар складається з двох шарів кремнійкисневих тетраєдрів, з'єднаних шаром алюмогідроксилкисневих тетраєдрів. Палигорськіт, це глинистий мінерал, водний силікат магнію ланцюжково-шаруватої будови. В структурі палигорськіту кремнекисневі тетраєдри утворюють нескінченні стрічки, в яких два протилежно повернених

один до одного вершинами тетраедрів кремнекисневих елементи з'єднуються в стрічки іонами  $Mg^{2+}$  в октаедричній координації [133].

Важливою особливістю природних алюмосилікатів, є можливість модифікації або активації їх кристалічної структури різними методами [134], зокрема через попереднє нагрівання або прокалювання, іонний обмін, обробку кислотами чи лугами. Як правило, експерименти ведуться не комплексно, а однобічно. Розглядають способи модифікації лише однієї глини, тому порівняння різних природних матеріалів у модифікованому вигляді, а також способів модифікації представляє значний науково-практичний інтерес.

На наступному етапі роботи досліджували глинопорошки монтморилонітового (ММТ) та палигорськітового (ПАЛ) типу після механоактивації та обробки кислотою.

Для сухого подрібнення глинопорошків застосовано лабораторний циліндричний кульовий млин з використанням як розмельних елементів керамічних куль діаметром 20 мм. Частота обертання млина складала 60 об/хв; тривалість обробки 20 хв. Для мікроаналізу частинок глинопорошків використовувався метод оптичної поляризаційної мікроскопії з фіксацією цифрових зображень об'єктів дослідження.

На рис. 4.4 наведені мікрофотографії частинок досліджених зразків глин до та після механоактивації. Візуальний аналіз свідчить про помітний вплив цього процесу на розмірні характеристики частинок глин обох типів та характер їх розподілу.

Результати кількісного аналізу розподілу частинок зразків ММТ та ПАЛ за еквівалентним діаметром ( $D_e$ ) в початкових зразках та після проведення процесу механоактивації представлені на рис. 4.5.

Помітно, що в обох випадках реалізується якісно подібний характер розподілу частинок за  $D_e$ , який добре апроксимується логнормальною кривою с

довгим правим «хвостом». В той же час після механоактивації спостерігаються певні кількісні зміни, які полягають в зменшенні відносної кількості частинок великих розмірів. Це свідчить, що процес механоактивації впливає в першу чергу саме на такий тип частинок, збільшуючи їх кількість в середині розподілу. Це також підтверджується помітним загостренням апроксимуючих логнормальних кривих (рис. 4.5) на гістограмах розподілу частинок досліджених глин за еквівалентним діаметром.

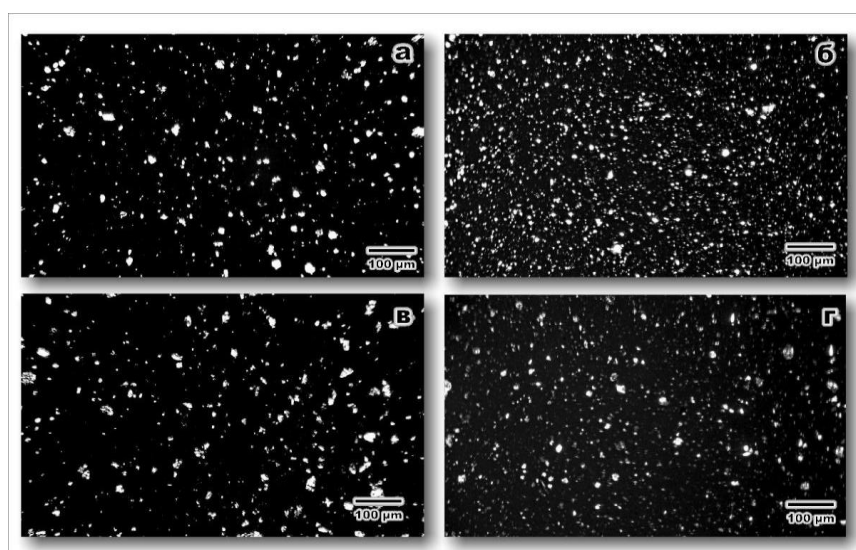


Рис. 4.4 - Мікрофотографії в поляризованому світлі (поляроїди схрещені) частинок глини зразків ММТ (а, б) та ПАЛ (в, г), до (а, в) та після (б, г) механоактивації

З результатів наведених в табл. 4.3 видно, що процес механоактивації призводить до зменшення середньоарифметичних значень  $D_e$  частинок досліджених зразків на 14-15%. Відбувається також звуження 95%-вого довірчого інтервалу значень  $D_e$  та зменшення коефіцієнту варіації розподілу, що більш помітно для зразку ММТ. Для обох типів глин проведення процесу механоактивації незначним чином впливає на частку частинок з  $D_e < 2$  мкм. В той же час кількість частинок в зразках ММТ та ПАЛ з відносно великими розмірами



( $D_e > 10$  мкм) суттєво знижується (в 2,2 та 1,6 рази відповідно). Таким чином, зменшення середніх значень розмірних характеристик частинок в процесі механічного впливу реалізується переважно за рахунок руйнування найбільш великих їх агрегатів. При цьому інтенсивність цього процесу помітно вища для глини монтморилонітового типу.

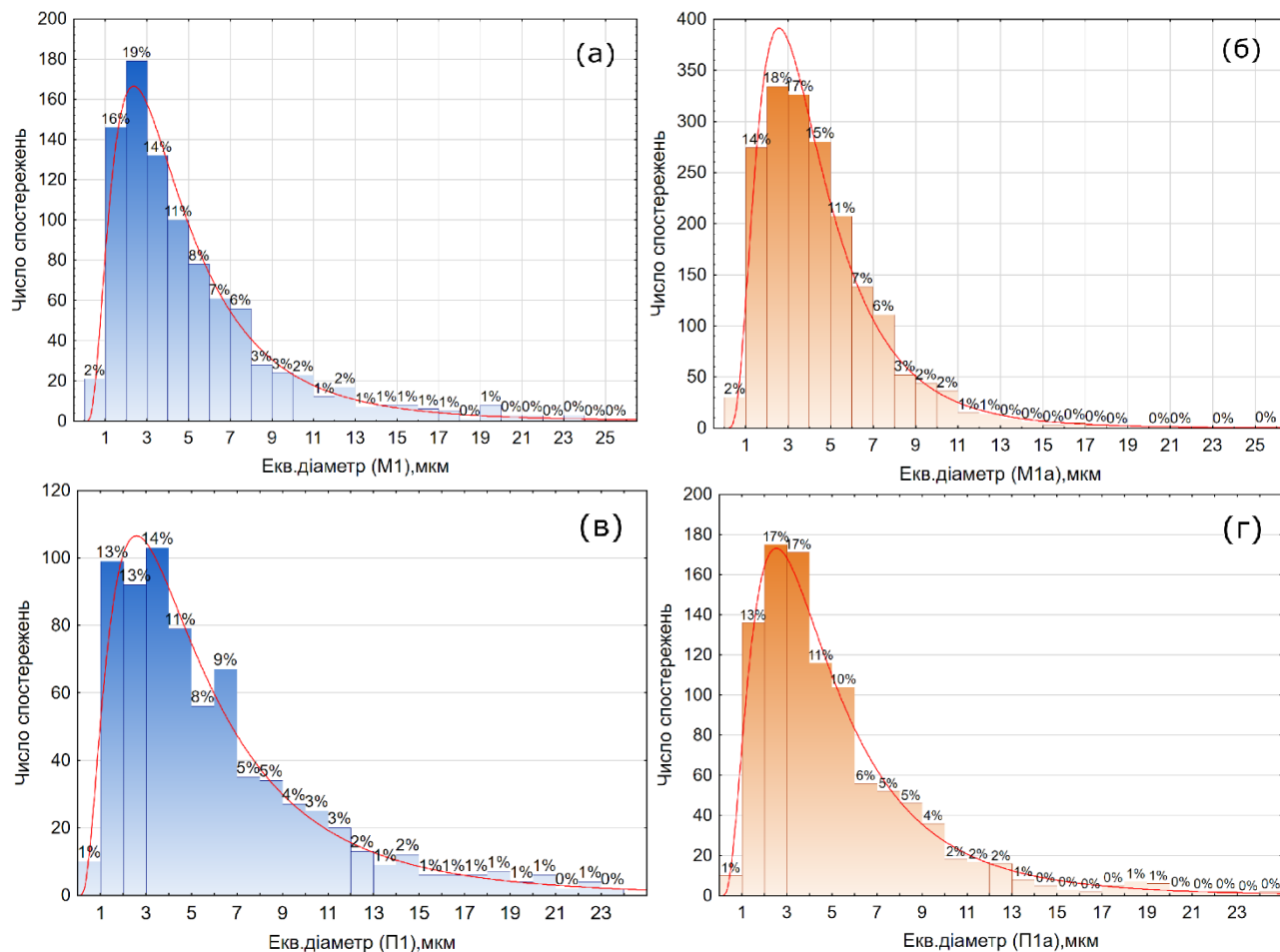


Рис. 4.5 - Гістограми розподілу частинок глини ММТ (а, б) та ПАЛ (в, г) за еквівалентним діаметром до (а, в) та після (б, г) механоактивації

Як відомо [135], наночастинки монтморилоніту мають шарувату структуру, в той час для палигорськіту характерна виражена шарувато-стрічкова структура з

суттєво більшою площею взаємодії частинок на рівні мікроагрегатів. Очевидно саме цим пояснюється більша стійкість агрегатів частинок палигорськіту до процесу механічного подрібнення.

В табл. 4.3 наведені узагальнені результати статистичного аналізу розподілу частинок глинопорошків ММТ та ПАЛ за еквівалентним діаметром до та після механоактивації.

Таблиця 4.3

Загальні статистичні показники розподілу частинок глинопорошків за еквівалентним діаметром до та після механоактивації

Зразок	Число об'єктів	Еквівалентний діаметр ( $D_e$ ) частинок, мкм				Коеф. варіації, %	Відносна кількість частинок з $D_e < 2$ мкм, %	Відносна кількість частинок з $D_e > 10$ мкм, %
		середнє значення	інтервал -95%	інтервал +95%	медіана			
ММТ	932	5,2	5,0	5,5	3,9	81,6	18	11
ММТ (актив.)	1893	4,5	4,4	4,7	3,9	64,7	16	5
ПАЛ	734	6,5	6,1	6,9	4,8	92,1	15	18
ПАЛ (актив.)	1010	5,5	5,2	5,8	4,1	86,6	14	11

Окрім зміни розмірних характеристик частинок глинопорошків при механоактивації, в роботі також було досліджено вплив цього процесу на їх показник форми ( $SF$ ). Ця характеристика безпосередньо впливає на ефективну площу взаємодії на кордоні між полімерною матрицею та частинками наповнювача, а отже обумовлює кінцеві властивості композиційного матеріалу.

На рис. 4.6 представлені гістограми розподілу частинок глин ММТ та ПАЛ (позначення М1 та П1) за показником форми в зразках до та після проведення процесу механоактивації.

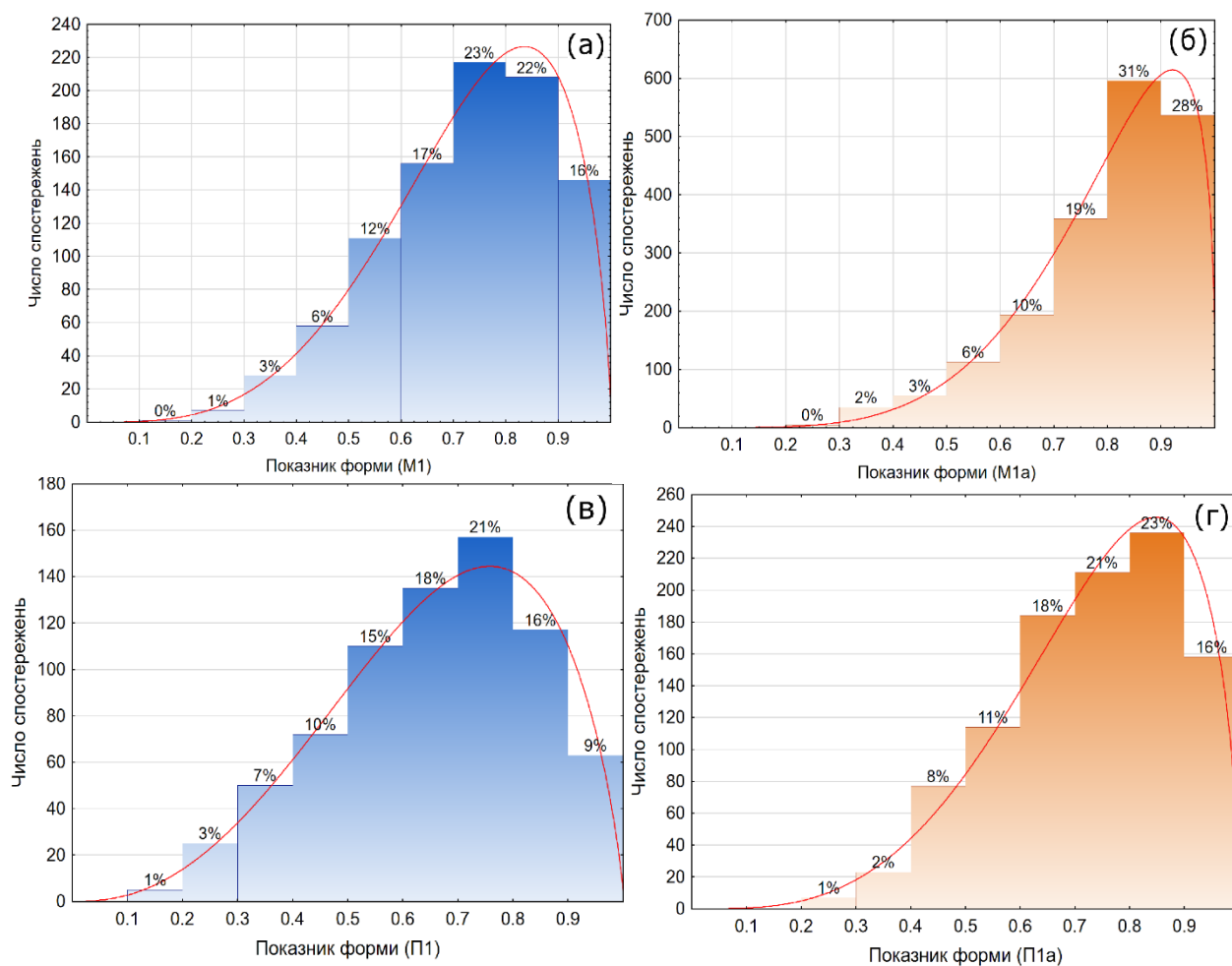


Рис. 4.6 - Гістограми розподілу частинок глини ММТ (а, б) та ПАЛ (в, г) за показником форми до (а, в) та після (б, г) механоактивації

Для обох початкових зразків характерний несиметричний характер розподілу, зміщений в бік більших значень  $SF$ . Для його апроксимації може бути застосований бета-розподіл, який використовується для опису процесів із природними нижньою і верхньою межами [136], а його область визначення співпадає з інтервалом значень  $SF$  (0-1). Помітно, що після проведення процесу механоактивації відбувається додатковий зсув найбільш вірогідних значень апроксимуючих кривих в бік більших значень  $SF$ . Це свідчить про зростання відносної кількості частинок, форма яких наближається до округлої.

В табл. 4.4 наведені узагальнені результати статистичного аналізу розподілу частинок глинопорошків ММТ та ПАЛ за показником форми. Отримані результати свідчать, що для обох досліджених зразків процес механоактивації призводить до помітного зростання як середньоарифметичних, так і медіанних значень  $SF$  частинок (~ на 9-10%). Помітне зменшення коефіцієнту варіації вказує на збільшення однорідності розподілу частинок за цим показником. Про це також свідчить різке (~ у 2 рази) зниження відносної кількості частинок з  $SF < 0,5$  та нееквівалентне зростання частки частинок з  $SF > 0,8$  в результаті процесу механоактивації. Отримані закономірності вказують на певне вирівнювання розподілу частинок за показником форми в результаті механоактивації в основному за рахунок частинок, форма яких суттєво відрізняється від круглої.

Таблиця 4.4

Зразок	Число об'єктів	Показник форми ( $SF$ ) частинок				Коеф. варіації, %	Відносна кількість частинок з $SF < 0,5$ , %	Відносна кількість частинок з $SF > 0,8$ , %
		середнє значення	інтервал -95%	інтервал +95%	медіана			
ММТ	932	0,73	0,72	0,74	0,75	22,6	10	38
ММТ (актив.)	1893	0,80	0,79	0,81	0,83	18,2	5	59
ПАЛ	734	0,66	0,64	0,67	0,68	28,2	21	25
ПАЛ (актив.)	1010	0,73	0,72	0,74	0,74	22,2	11	39

Таким чином, попередня механічна активація глинопорошків досліджених типів є достатньо ефективним інструментом впливу на розмірні характеристики частинок, їх форму а також на загальний характер розподілу за цими показниками. Її використання дозволить покращити технологічні властивості глинистих наповнювачів для одержання полімерних композиційних матеріалів з сорбційними властивостями.

### **4.3. Дослідження впливу механічної активації глинистих мінералів на сорбційні властивості волокнистих матеріалів**

На наступному етапі дослідження постало завдання отримати волокнистий матеріал із сорбційними властивостями з відходів поліамід-поліуретанових хімічних волокон, у міжволоконному просторі якого знаходяться дрібнодисперсні частинки механічно активованих глинистих мінералів монтморилонітового і палигорськітового типу, в ролі адсорбенту.

Порошок глини рівномірно наносили на всю поверхню попередньо виготовленого нетканого матеріалу способом просипання через дрібну металеву сітку. Для рівномірного проникнення адсорбенту в структуру нетканого матеріалу використовували ракельний ніж, що рухався паралельно та перпендикулярно поверхні нетканого матеріалу.

В подальшому зразки обробляли катіонактивною ПАР способом розпилення. Як зв'язуюче використовували водну дисперсію акрилових смол. Готовий зразок висушували у сушильній шафі (~ 60 хв;  $t=100^{\circ}\text{C}$ ) до постійної маси. На заключному етапі отримання волокнистого сорбційного матеріалу проводили процес термоскріплення за температури поверхні пресу  $170^{\circ}\text{C}$ , тривалість пресування 10 сек., відносне навантаження  $0,21 \text{ кг/см}^2$ . Зображення вихідного зразка нетканої основи ПУ/ПА/БВ 80/20 мас.%, та поверхні нетканого матеріалу, що вміщує глинисті мінерали, наведено на рис. 4.7.

Оцінка сорбційних властивостей волокнистих матеріалів, модифікованих різними глинистими адсорбентами проводились з водним розчином метиленового синього. На рис. 4.8-4.9 наведені результати дослідження сорбційних властивостей волокнистих матеріалів, модифікованих глинами ММТ та ПАЛ, по адсорбції барвника МС.

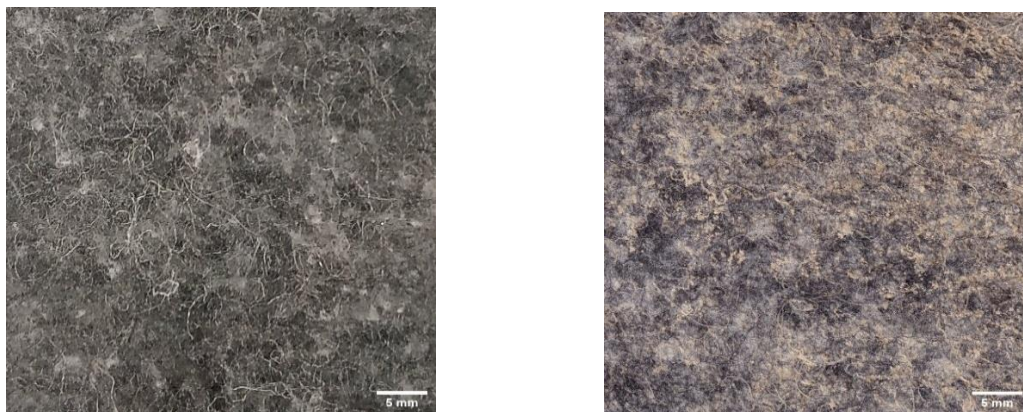


Рис. 4.7 - Зображення зразка нетканної основи ПУ/ПА/БВ 80/20 а) вихідного; б) наповненого глинистим адсорбентом

З отриманих результатів випливає, що модифіковані волокнисті матеріали до складу основи яких входять як адсорбенти глини ММТ і ПАЛ, мають високу поглинальну здатність до барвника МС. Із збільшенням тривалості обробки ступінь поглинання поступово підвищується і залежить від кількості адсорбенту введеного в матеріал. Максимальний ступінь поглинання 70% демонструють зразки волокнистого матеріалу, наповненого глиною ММТ вже через 24 години обробки. Із подальшим збільшенням тривалості обробки ступінь поглинання значно не збільшується і становить 70% при використанні глини ММТ у кількості 40% від маси волокнистого матеріалу, що вище, ніж у разі використання глини ПАЛ (45%) за однакових умов.

Модифікація природними глинистими мінералами суттєво підвищує сорбційну здатність волокнистих матеріалів за рахунок збільшення площі питомої поверхні зразка, а також завдяки явищу хемоадсорбції на катіонних центрах глинистих мінералів, як було зазначено в роботі [137]. Зростання сорбційної здатності зразків при проведенні кінетичних досліджень може бути пояснене явищем багаточастинкової сорбції МС частинками глинистих мінералів.

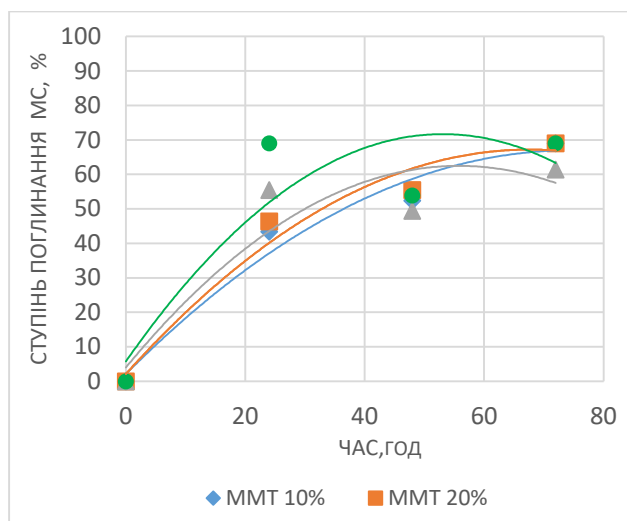


Рис. 4.8 – Кінетичні залежності ступеня поглинання МС зразками волокнистих матеріалів модифікованих різною кількістю глини ММТ

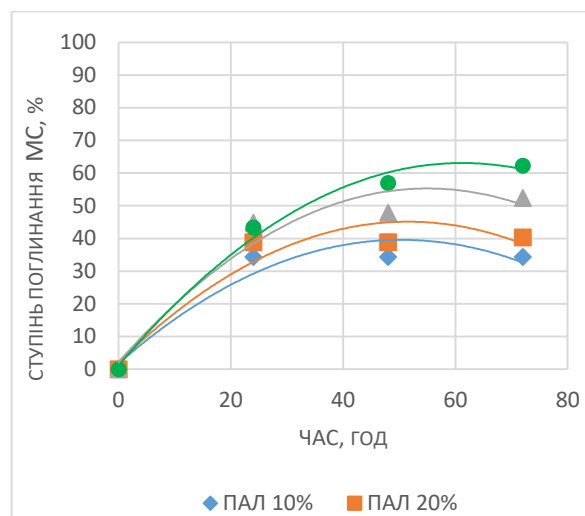


Рис. 4.9 – Кінетичні залежності ступеня поглинання МС зразками волокнистих матеріалів модифікованих різною кількістю глини ПАЛ

У порожнини між шарами мінералів можуть входити молекули води, а також позитивно або негативно заряджені іони, може відбуватися іонний обмін з іонами з навколишнього середовища. Крім того, глинисті мінерали можуть набухати через збільшення простору між шарами, де розташовані поглинуті іони або молекули [138]. Подібні результати спостерігали автори при вилученні аніонних барвників з водних розчинів модифікованими бентонітовими глинами [139].

Використання як адсорбентів глини монтморилонітового та палигорськітового типу є технологічно ефективно, екологічно безпечно та економічно вигідно в умовах України, так як наявна потужна вітчизняна сировинна база покладів глинистих мінералів. В подальшому можливість різноманітної модифікації глинистих мінералів у складі волокнистих сорбційних матеріалів дозволить покращити їх селективність, сорбційні та іонообмінні характеристики.

#### 4.4. Вплив кислотної активації на пористу структуру та адсорбційні властивості глинопорошків

Для досліджень в роботі були використані глинопорошки монтморилонітового та палигорськітового типу. Для поліпшення сорбційних характеристик глинистих матеріалів було проведено кислотну модифікацію.

Для кислотної модифікації очищених ММТ та ПАЛ використовували 30% розчин HCl при співвідношенні твердої та рідкої фаз 1:1,5, на водяній бані за температури 95–100°C при постійному перемішуванні. Тривалість обробки 1 година. Після цього, проводили багаторазове відмивання зразків дистильованою водою до негативної реакції на Cl<sup>-</sup> іони у промивній воді (контролювали якісно за допомогою розчину AgNO<sub>3</sub>). Отримані зразки висушували при 80°C у сушильній шафі до постійної маси, розтирали у порцеляновій ступці та просіювали через сито № 0071.

Початкові розміри, форма частинок та характер розподілу за цими показниками є одними з основних фізичних характеристик глинистих мінералів [140]. Вони визначають як технологічні особливості їх підготовки до використання так і розмір активної питомої поверхні в процесі адсорбції. Попередні дослідження мінеральних глин показали, що для зразків характерна виражена оптична анізотропія та достатньо широкий розподіл за розмірними показниками та їх формою.

##### *Вплив кислотної активації на пористу структуру ММТ та ПАЛ глин*

Для визначення структурно-сорбційних характеристик зразків мінеральних глин ММТ та ПАЛ було проведено дослідження сорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome NOVA 2200e, за яким можливо встановити характеристику пор, питому площу поверхні. Площу поверхні пор розраховували методом Brunauer-Emmette-Teller (BET) за адсорбційною гілкою ізотерм, в діапазоні відносного тиску адсорбату  $P/P_0 = 0.2-0$ . Загальний об'єм, середні діаметри і



розподіл пор за розмірами були отримані за допомогою методу теорії функціоналу густини Density Functional Theory (DFT).

На рис. 4.10 а наведені ізотерми адсорбції/десорбції азоту для вихідного та кислотно активованого ММТ зразка. В обох випадках реалізуються ізотерми IV типу, що характерно для мезопористих матеріалів з петлею гістерезису типу НЗ, яка пов'язана з виникненням парової конденсації [141]. Початкову частину ізотерми IV типу можна віднести до моношарово-багатошарової адсорбції. Відповідно до емпіричної класифікації IUPAC [142] гістерезис типу НЗ не демонструє будь-якої граничної адсорбції при високих значеннях  $P/P_0$  та спостерігається для агрегатів шаруватих частинок з щілиноподібними порами.

В результаті кислотної модифікації відбувається суттєве зростання об'єму адсорбованого азоту у всьому досліджуваному інтервалі значень відносного тиску та збільшення площі петлі гістерезису. Кореляційний аналіз початкової частини ізотерм в координатах  $1/(1 - W((P_0/P) - 1)) = f(P/P_0)$  в діапазоні відносного тиску адсорбату  $P/P_0 = 0.2-0.4$  (рис. 4.10 б, в) демонструє практично лінійний характер залежностей (коефіцієнти детермінації  $R^2 = 0,997$  (ММТ) та  $0,999$  (ММТ Н+)). Це дозволяє використати стандартну мультиточкову процедуру ВЕТ методу для розрахунку основних характеристик зразків (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Вплив кислотної активації на характеристики (метод ВЕТ) глинистого адсорбенту

Характеристика	Глиняний адсорбент			
	ММТ	ММТ Н+	ПАЛ	ПАЛ Н+
Slope	43.164	16.309	25.342	14.796
Intercept	-1.5150	-0.2180	-0.5830	-0.3530
C constant	-27.491	-73.812	-42.468	-40.915
Weight of a monolayer	0.0240	0.0621	0.0404	0.0692
BET surface area, m <sup>2</sup> /g	83.61	216.43	140.66	241.13

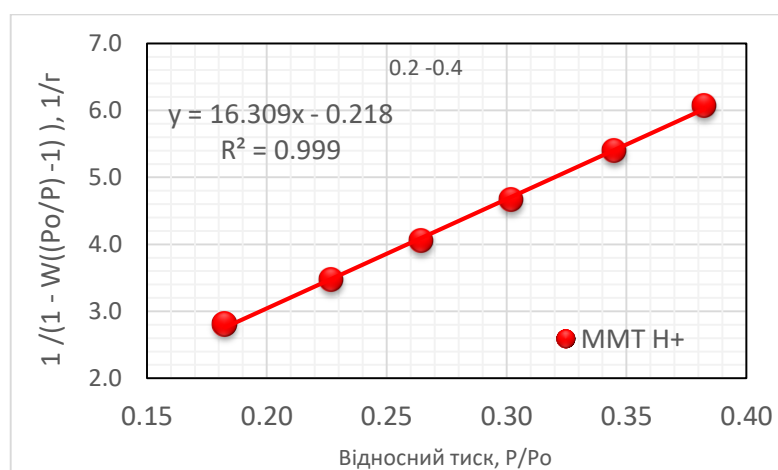
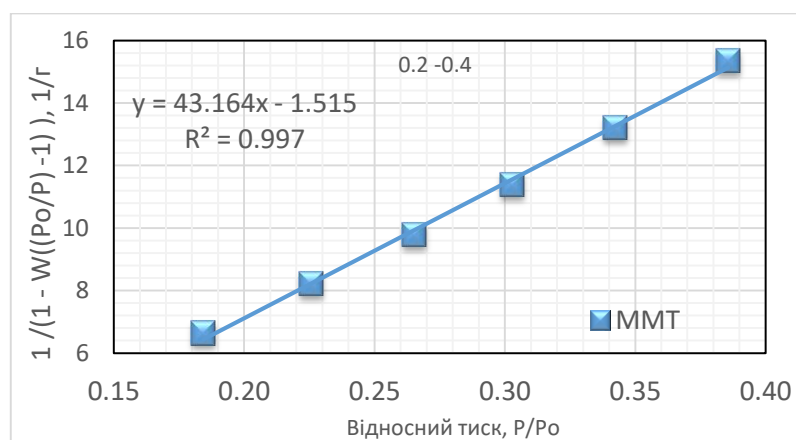
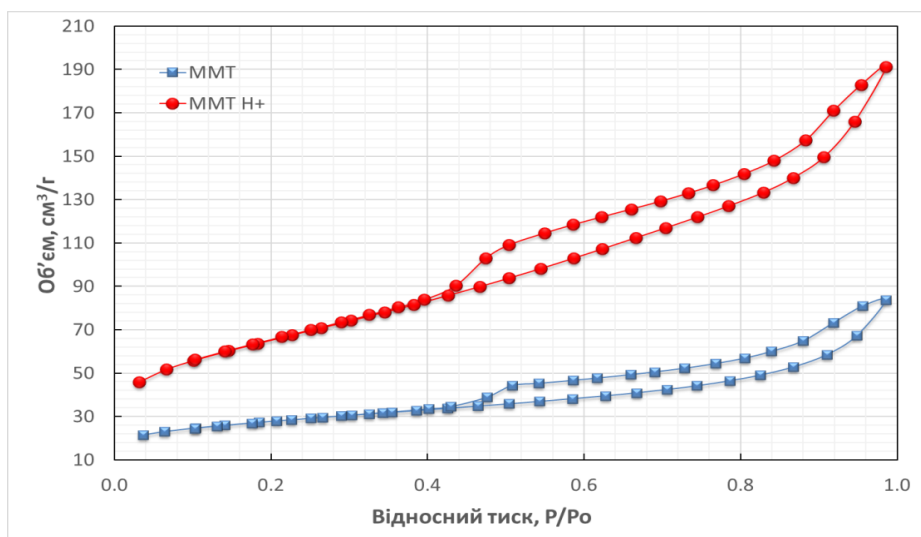
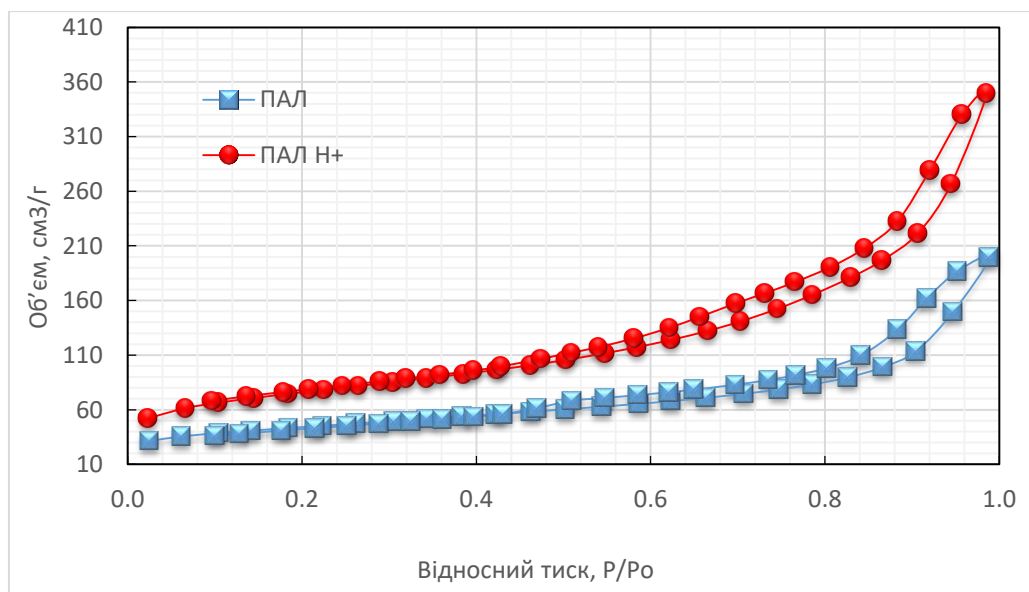


Рис. 4.10 - Ізотерми адсорбції/десорбції N<sub>2</sub> чистого та активованого кислотою MMT (а) та лінійні графіки (б, в) багатоточкових моделей ізотерм ВЕТ

Наведені результати демонструють, що кислотна модифікація збільшила ВЕТ площу поверхні пор монтморилоніту  $\sim$  у 2.6 рази (з 83.61 до 216.43 м<sup>2</sup>/г). Таке суттєве зростання площі поверхні демонструє ефективність цього методу активації для ММТ зразка та є бажаним для його подальшого використання в якості адсорбенту. Якісно схожі результати отримані при кислотній активації монтморилонітів з інших родовищ [143,144,145].

Результати дослідження адсорбції/десорбції вихідного та кислотно активованого ПАЛ зразка наведені на рис. 4.11а. Як і в попередньому випадку, реалізуються ізотерми IV типу з петлею гістерезису типу НЗ. Кислотна модифікація ПАЛ зразка зумовлює зростання об'єму адсорбованого азоту у всьому досліджуваному інтервалі значень відносного тиску. Кореляційний аналіз початкової частини ізотерм в координатах  $1/(1 - W((P_0/P) - 1)) = f(P/P_0)$  в діапазоні відносного тиску адсорбату  $P/P_0 = 0.2-0.4$  (рис. 4.11б, в) демонструє практично лінійний характер залежностей (коефіцієнт детермінації  $R^2 = 0,998$  для обох зразків).



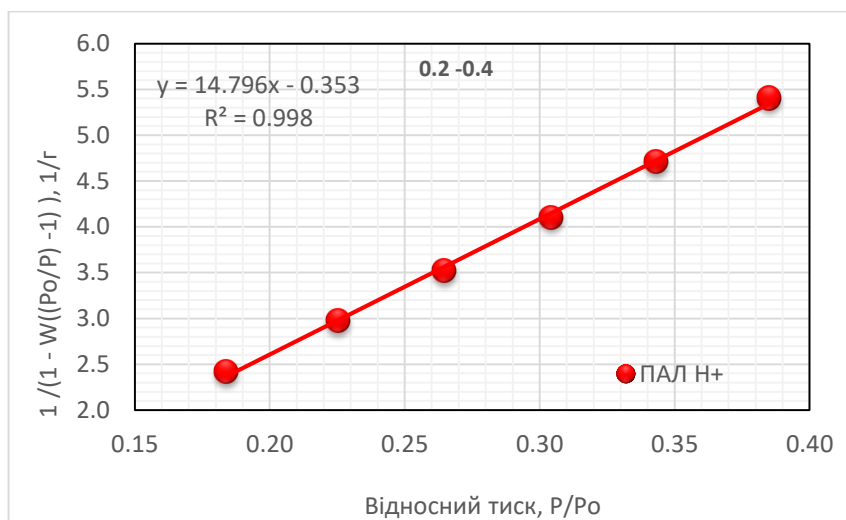
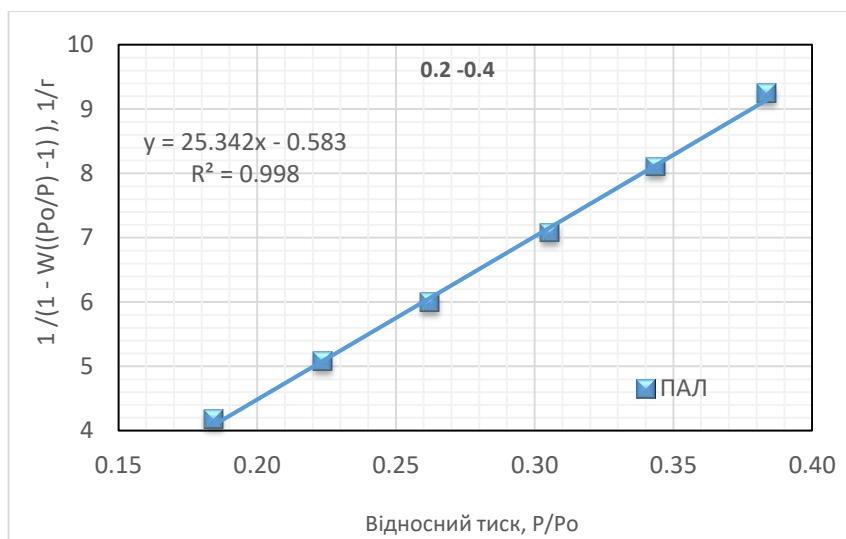


Рис. 4.11 – Ізотерми адсорбції  $N_2$  чистого та активованого кислотою ПАЛ (а) та лінійні графіки підгонки (б, в) багатоточкових моделей ізотерм ВЕТ

Розрахунки (табл.4.5) свідчать, що ВЕТ площа поверхні пор вихідного зразку палигорськітової глини суттєво вища в порівнянні з глиною монтморилонітового типу (140.66 та 83.61  $m^2/g$  відповідно). Кислотна модифікація ПАЛ зразка сприяє збільшенню ВЕТ площі поверхні  $\sim$  у 1.7 рази (з 140.66 до 241.13  $m^2/g$ ). Таким чином, при більших абсолютних значеннях ВЕТ площі, ефективність впливу на цей показник кислотної обробки зразка палигорськіту менша чим у випадку монтморилоніту. Це можна пояснити як відмінністю їх

хімічного складу, так і різною структурною організацією наночастинок монтморилоніту (шаруватий тип) й палигорськіту (шарувато-стрічковий тип).

Окрім показників площі поверхні, аналіз процесів адсорбції/десорбції DFT методом дозволяє ефективно оцінити розподіл пор за розмірами та їх об'єм [146,147]. Графік розподілу пор за розміром для вихідного ММТ зразку (рис. 4.12) демонструє один виражений локальний максимум який відноситься до групи макропор з розмірами  $\sim 2$  нм. Процес активації збільшує та розширює цей максимум в обидві сторони.

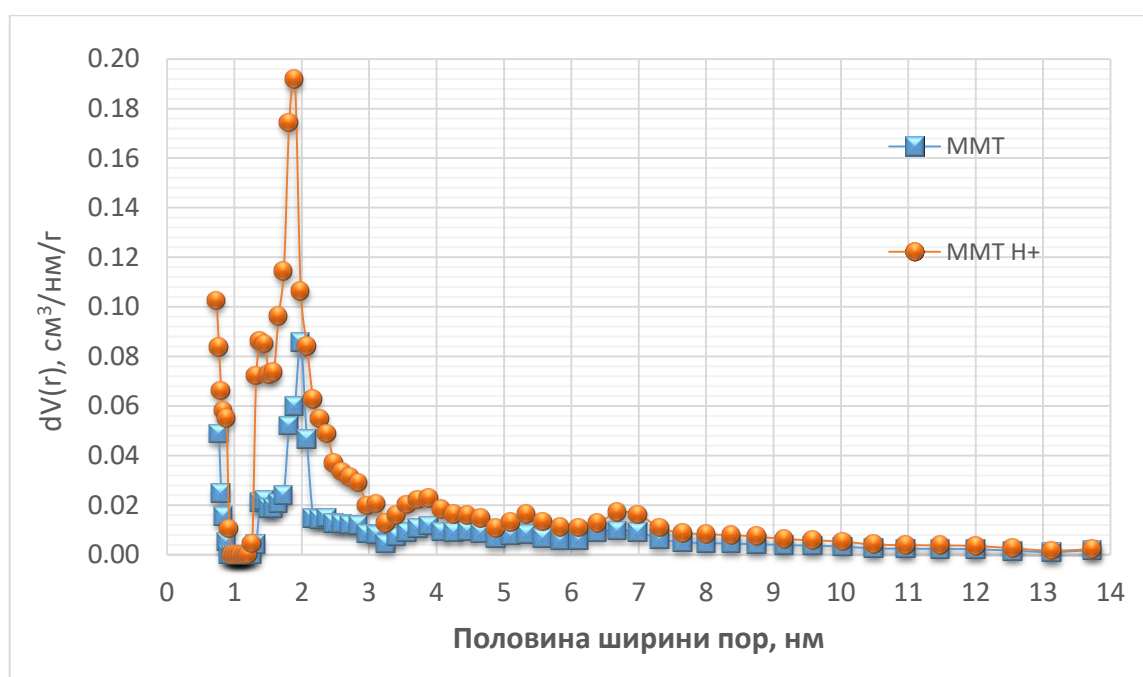


Рис. 4.12 – Розподіл розмірів пор у монтморилоніті за методом DFT до (ММТ) і після (ММТ Н<sup>+</sup>) активації кислотою

Для вихідного ПАЛ зразку (рис. 4.13) теж характерний локальний максимум який відповідає групі макропор з розмірами  $\sim 2$  нм, а також менш виражені максимуми в області більших значень ( $\sim 5.5$  та  $6.5$  нм). Вплив кислотної активації на характер розподілу пор за розмірами дещо відрізняється від попереднього випадку. Для першого максимуму відбувається його суттєве зростання, розширення та зміщення в область 2-3 нм. Спостерігається також утворення

нового, менш вираженого максимуму, що відповідає групі пор з розмірами  $\sim 3.5-4$  нм. Така відмінність може бути пов'язана з особливостями структури палигорськіту та можливістю додаткового пороутворення в його міжфібрилярній області в результаті кислотної обробки.

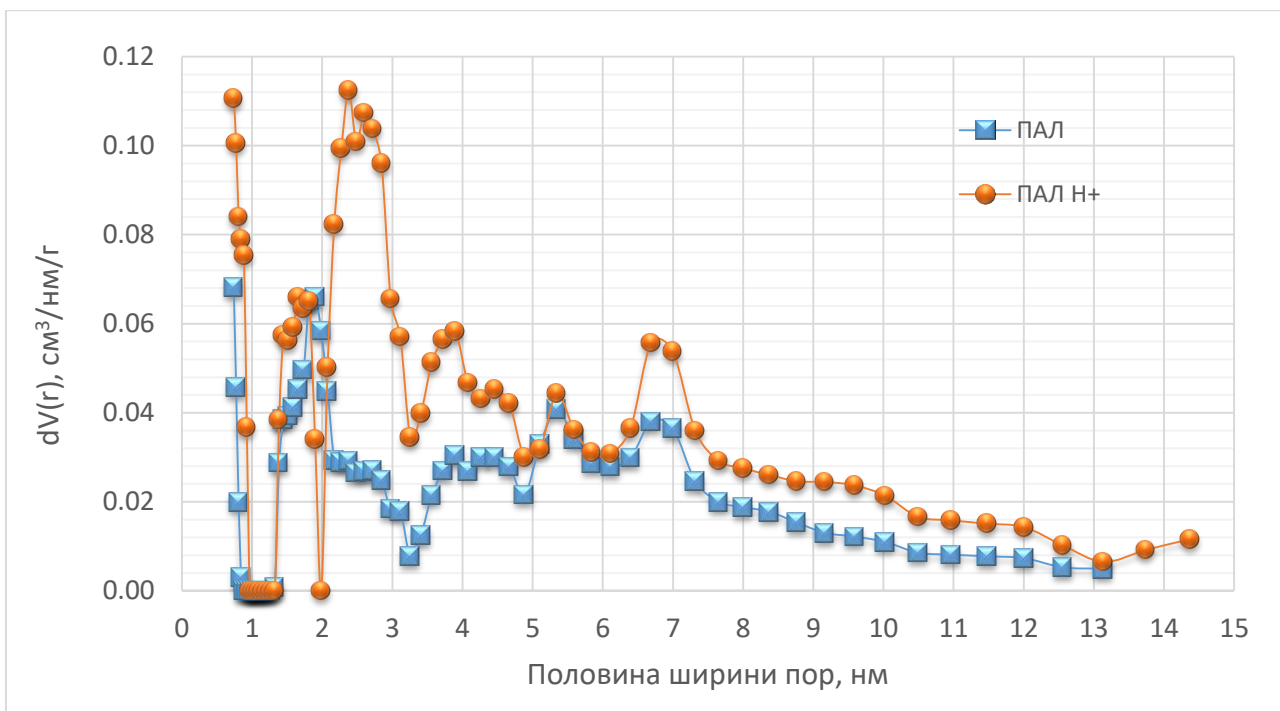


Рис. 4.13 - Розподіл розмірів пор у палигорськіті за методом DFT до (ПАЛ) і після (ПАЛ Н<sup>+</sup>) кислотної активації

Розрахунки характеристик досліджених зразків глин DFT методом представлені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Вплив кислотної активації на характеристики (метод DFT) глинистих адсорбентів

Характеристика	Глинистий адсорбент			
	ММТ	ММТ Н <sup>+</sup>	ПАЛ	ПАЛ Н <sup>+</sup>
DFT, площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	77.148	176.320	119.413	210.199
Об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.117	0.266	0.275	0.482
Половина ширини пор, нм	1.897	1.984	0.737	2.376

Вони свідчать, що кислотна модифікація збільшує площу поверхні і загальний об'єм пор для досліджених зразків приблизно ~ у 2.3 ММТ та 1.76 ПАЛ рази. Це добре узгоджується з результатами визначення площі поверхні адсорбентів ВЕТ методом. Треба відмітити, що в результаті активації розмірні характеристики пор ММТ зразка змінюються незначним чином, тоді як для ПАЛ зразка відбувається різке зростання їх середніх розмірів (~ у 3.2 рази). Як зазначалося вище, це може бути пов'язано з додатковим утворенням пор в міжфібрилярних областях ПАЛ зразку при його кислотній активації.

Таким чином результати досліджень демонструють ефективність кислотної активації з точки зору поліпшення характеристик пористої структури зразків. Тим не менше, є певна відмінність змін таких характеристик для ММТ та ПАЛ зразків, що може бути обумовлена як різницею в хімічному складі так і особливостями їх структурної організації на рівні окремих наночастинок.

#### *Вплив кислотної активації на адсорбційні властивості ММТ та ПАЛ глини*

Результати дослідження ефективності адсорбції модифікованих і немодифікованих глини монтморилонітового і палигорськітового типу за адсорбцією барвника метиленового синього (методика обробки глини розчином МС наведена в розділі 2.4.8), в залежності від тривалості взаємодії наведені на рис. 4.14.

Як видно з наведених даних, сорбційна здатність модифікованих і немодифікованих глини в залежності від тривалості взаємодії описується практично лінійною залежністю, як для монтморилоніту так і для палигорськіту. Слід зазначити, що незалежно від часу контакту, як для вихідних так і для модифікованих зразків ефективність адсорбції МС для ММТ глини помітно вища чим для ПАЛ глини.

З отриманих результатів випливає, що кислотно активовані глини мають вищу сорбційну здатність до МС, ніж немодифіковані. Після 24 годин обробки глини МС, ступінь поглинання становить 32,5% для зразка активованого ММТ і

майже 28% для зразку активованого ПАЛ, що на 8-14% вище, ніж для немодифікованих зразків.

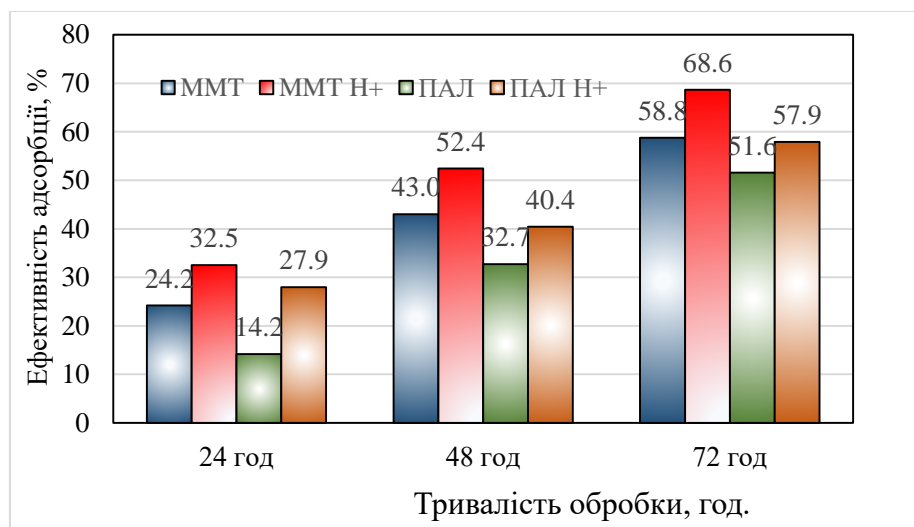


Рис. 4.14 - Адсорбційна ефективність глин до (ММТ, ПАЛ) та після (ММТ Н<sup>+</sup>, ПАЛ Н<sup>+</sup>) кислотної активації

Адсорбційні властивості глини визначаються часом контакту з адсорбатом та кількістю адсорбенту. З результатів видно, що зі збільшенням часу взаємодії між адсорбентом і речовиною, ступінь поглинання МС збільшується. Через 48 годин контакту глини з розчином МС, ступінь поглинання становить 52,4% для зразка активованого ММТ і майже 40,3% для зразку активованого ПАЛ, що на 8-9 % вище, ніж для немодифікованих зразків. Відповідно, через 72 години контакту, ступінь поглинання становить 68,6 % для зразка активованого ММТ і майже 60% для зразку активованого ПАЛ, що на 6-10 % вище, ніж для зразків немодифікованих глини. Ймовірно це пояснюється поліпшенням характеристик пористої структури зразків, що відбулось в результаті кислотної активації.

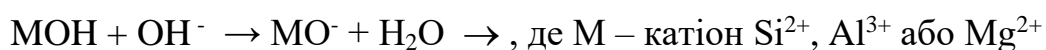
Кислотна активація глини суттєво підвищує їх сорбційну здатність за рахунок збільшення площі питомої поверхні зразка, а також завдяки явищу хемоадсорбції на катіонних центрах глинистих мінералів, як було показано в роботі [148].



Як зазначають автори роботи [148] взаємодія метиленового синього з мінеральними адсорбентами може відбуватись в результаті: 1) електростатичного притягання; 2) взаємодії відповідно до принципу кислотно-основних реакцій Льюїса; 3) утворення водневих зв'язків. Причому згідно принципу кислотно-основних реакцій Льюїса, основи віддають пари електронів, а кислоти приймають пари електронів. Таким чином, кислота Льюїса – це будь-яка речовина, яка може приймати пару незв'язаних електронів, тобто бути акцептором електронної пари.

Авторами [148] також доведено, що ефективність видалення метиленового синього на сорбенті бентонітового типу залежить від рН: зростає зі збільшенням значень рН і при рН 4-8 досягає 80-92%. Ефективність видалення при рН < 4 нижча через конкуренцію між катіонами МС і протонами Н<sup>+</sup> з кислого середовища.

В нашому випадку процес сорбції метиленового синього відбувається при нейтральних значеннях рН, що забезпечується багатократною промивкою після кислотної активації глини. З підвищенням рН до нейтрального значення поверхня глинистого мінералу стає більш негативно зарядженою в результаті реакцій:



Тому ймовірно взаємодія метиленового синього з кислотно-активованими глинистими мінералами відбувається в результаті поєднання електростатичної взаємодії і кислотно-основної взаємодії за принципом Льюїса, де у ролі акцептора електронної пари ймовірно виступає метиленовий синій завдяки позитивному заряду на атомі нітрогену, а донором електронів є негативно заряджені групи на поверхні мінерального сорбенту. Роль кислотної активації по суті зводиться до удосконалення пористої структури зразків через збільшення простору між шарами глинистих мінералів за рахунок вимивання з міжшарового простору глинистого мінералу водорозчинних солей металів, які утворюються в результаті взаємодії з хлоридною кислотою.

#### **Висновки до розділу 4.**

1. За результатами морфометричного аналізу визначено, що найбільш прийнятними адсорбентами можна вважати колоїдно-графітовий препарат КГП марки С-1 та глинопорошок монтморилонітового типу марки П<sub>1</sub>Т<sub>1</sub>КА. Для цих зразків спостерігається вища однорідність розподілу частинок за показником форми (наближена до округлої). Це, в свою чергу може забезпечити вищу ефективність сорбції в технологіях водоочищення.
2. Встановлено, що зменшення середніх значень розмірних характеристик частинок в процесі механічного впливу (~ на 14-15%) реалізується переважно за рахунок руйнування найбільш великих їх агрегатів. При цьому інтенсивність руйнування помітно вища для глини монтморилонітового типу. Для обох досліджених зразків процес механоактивації призводить до помітного зростання середніх значень показника форми частинок (~ на 9-10%) та збільшення однорідності розподілу частинок за цим показником.
3. Встановлено, що для частинок досліджених ММТ та ПАЛ зразків характерний якісно подібний несиметричний характер розподілу як за розмірними характеристиками, так і за формою частинок. При цьому, для ММТ спостерігаються менші приблизно на 7% значення еквівалентного діаметру та більші приблизно на 10% значення показника форми, ніж для ПАЛ зразка.
4. Доведено, що модифіковані волокнисті матеріали до складу основи яких входять як адсорбенти глини монтморилонітового і палигорськітового типу, демонструють високу поглинальну здатність до барвника метиленового синього. Із збільшенням тривалості обробки ступінь поглинання барвника з розчину поступово підвищується і залежить від кількості адсорбенту в волокнистому матеріалі. Після 24 годин обробки ступінь поглинання барвника становить 70% при використанні глини ММТ у кількості 40% від маси волокнистого матеріалу, що вище на 30% ніж у разі використання глини ПАЛ (40%) за однакових умов.

5. Визначено, що ВЕТ площа поверхні пор вихідного зразку палигорськітової глини суттєво вища в порівнянні з глиною монтморилонітового типу (140.66 та 83.61 м<sup>2</sup>/г відповідно). Кислотна модифікація ПАЛ зразка сприяє збільшенню ВЕТ площі поверхні приблизно у 1.7 рази (з 140.66 до 241.13 м<sup>2</sup>/г). Таким чином, при більших абсолютних значеннях ВЕТ площі, ефективність впливу на цей показник кислотної обробки зразка палигорськіту менша ніж для монтморилоніту.
6. Показана ефективність кислотної активації для удосконалення пористої структури зразків досліджених типів глин. В результаті обробки, площа поверхні і загальний об'єм пор збільшуються приблизно у 2.3 (ММТ) та 1.76 (ПАЛ) рази. При цьому, розмірні характеристики пор ММТ зразка змінюються незначним чином. В той же час для ПАЛ зразка відбувається різке зростання середніх розмірів пор (приблизно у 3.2 рази), що може бути пов'язано з додатковим пороутворенням в міжфібрилярних областях.
7. Встановлений позитивний вплив кислотної активації на сорбційну здатність досліджених типів глин за метиленовим синім. В результаті активації, ефективність сорбції зростає на 6-14% в порівнянні з немодифікованими зразками та визначається часом контакту та типом глини. Збільшення тривалості взаємодії з 24 до 72 год. призводить до зростання ефективності сорбції активованих ММТ та ПАЛ зразків на 36 та 30% відповідно.
8. Кислотна активація глин суттєво підвищує їх сорбційну здатність за рахунок збільшення площі питомої поверхні зразка, а також завдяки явищу хемоадсорбції на катіонних центрах глинистих мінералів, ймовірно в результаті поєднання електростатичної взаємодії і кислотно-основної взаємодії за принципом Льюїса.

## РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ У ХЕМОСОРБЦІЙНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

### 5.1. Регулювання сорбційної здатності комбінованих волокнистих матеріалів, наповнених глинистими мінералами

Процес формування композиційних комбінованих матеріалів складається з наступних основних етапів: одержання волокнистої основи; нанесення розчину полімерної сполучної речовини на волокнисту основу; дифузія розчину полімерної сполучної речовини в структуру полотна, пряжі, ниток, одиночних волокон; утворення адгезійної взаємодії полімерна сполучна речовина – волокнистий матеріал; фіксація полімерної речовини у волокнистому матеріалі. У свою чергу повнота та ефективність протікання основних процесів, що супроводжують формування комбінованих текстильних/нетканих матеріалів, визначається властивостями текстильних компонентів (природа волокнистого матеріалу, структура та пористість); властивостями полімерного сполучного (в'язкість, змочувальна здатність); параметрами формування (температура, тривалість обробки). При виборі виду полімерного сполучного важливим фактором є його малотоксичність та екологічність. На сьогоднішній день перевага надається полімерним сполучним в яких як розчинник або дисперсійне середовище використовується вода.

В результаті попередніх досліджень було визначено, що кращі сорбційні властивості мають неткані матеріали, наповнені глиною монтморилонітового типу [149]. Тому для подальших досліджень використали саме цю глину. Для підсилення механічної міцності нетканого матеріалу, його скріплювали голкопробивним методом з трикотажем, а для поліпшення сорбційних властивостей нетканих матеріалів було вирішено змінити спосіб введення та закріплення мінерального адсорбенту. Як волокнисту основу для композиційного матеріалу використали трикотажне полотно поверхневою щільністю  $240 \text{ г/м}^2$ , яке було виготовлено платованим переплетенням з використанням бавовняної пряжі з лінійною щільністю 25 Текс та поліетиленових

комплексних ниток лінійною щільністю 16,5 Текс на однофонтурній кругов'язальній машині типу МС. Спочатку готували водні розчини полімерних сполучних речовин різних концентрацій, в які вводили глинисті мінерали, а потім отриману дисперсію наносили ракельним ножом на поверхню волокнистого матеріалу. Як водорозчинні полімери обрали полівініловий спирт, карбоксиметильований крохмаль (КМК) і карбоксиметил-целюлозу (КМЦ), крохмаль (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Результати нанесення дисперсії водорозчинного полімеру з наповнювачем на поверхню трикотажного матеріалу

№ зразка	Полімерна зв'язувальна речовина (ПЗР)	Концентрація водного розчину ПЗР, %	Маса введеного адсорбенту в розчин ПЗР, т <sub>а</sub> , г	Якісна характеристика в'язкості дисперсії *	Фактичний приріст маси зразка, %
1	КР	3	2,30	3	34,75
2	ПВС	3	3,30	4	58,37
3	КМЦ	3	1,30	2	35,43
4	КМК	3	0,20	1	11,27
5	КР	2	2,50	3	39,00
6	ПВС	2	3,10	2	47,65
7	КМЦ	2	4,50	4	35,92
8	КМК	2	2,00	1	36,93
9	КР	1	3,10	4	47,71
10	ПВС	1	2,90	1	45,24
11	КМЦ	1	5,00	4	44,43
12	КМК	1	3,50	3	40,46
13	КР	0,5	3,50	4	50,41
14	ПВС	0,5	3,20	3	42,30
15	КМЦ	0,5	6,00	4	54,06
16	КМК	0,5	5,00	4	48,88
17	КР	3	7,00	4	60,12
18	ПВС	3	8,00	4	78,74

\*Примітка: Якісна характеристика в'язкості дисперсії вказується в балах від 1 до 4, де 4 – розчин за консистенцією ідеальний, 3 – нормальний, 2 – в'язкий, 1 – дуже в'язкий. Стійкість фіксації частинок адсорбенту в матеріалі для всіх зразків становила 5 балів (за 5-ти бальною шкалою).

Досліджували сорбційну здатність зразків волокнистого матеріалу на трикотажній основі, на які нанесли дисперсії водорозчинних полімерів різної концентрації (від 0,5 до 3%), наповнені глинистими мінералами.

Після нанесення наповненої дисперсії водорозчинного полімеру на поверхню волокнистого матеріалу на трикотажній основі, візуально оцінювали стан зразків: рівномірність нанесення наповнювача, міцність його утримання зразком матеріалу, пористість структури. Результати оцінювання зразків також наведені в табл. 5.1. За фактичним приростом маси зразка, який визначали шляхом зважування, оцінювали кількість введеного глинистого адсорбенту, % (рис. 5.1).

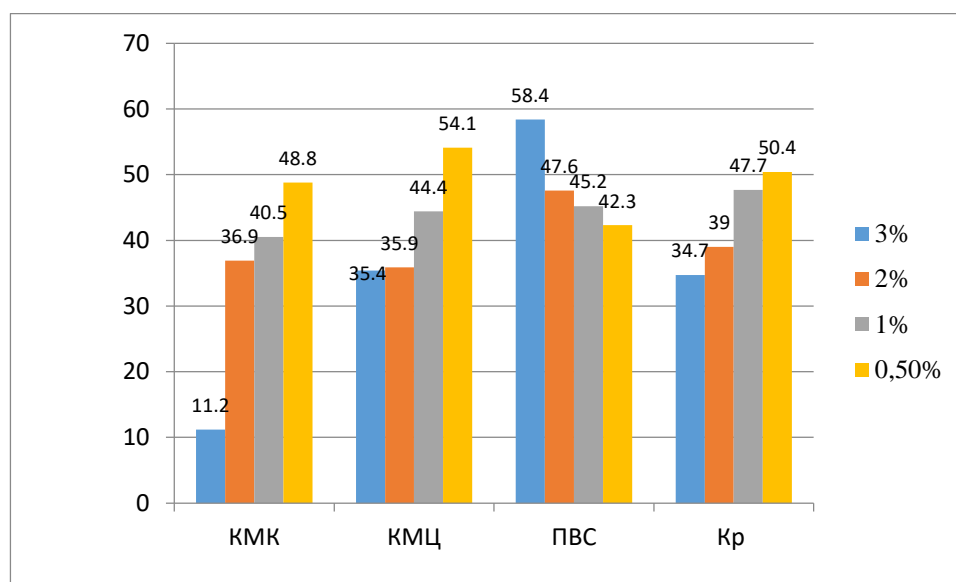


Рис. 5.1 – Залежність кількості введеного глинистого адсорбенту від концентрації дисперсій КМК і КМЦ

Як видно з наведених на рис. 5.1 даних, з підвищенням концентрацій розчинів КМК, КМЦ і крохмалю спостерігається зменшення кількості введеного адсорбенту. Зокрема розчин КМК 0,5% концентрації забезпечує введення 48,8 мас. % адсорбенту, якісна характеристика в'язкості дисперсії становить 4 бали, тоді як розчин 3% забезпечує введення тільки 11,2 мас.% адсорбенту, якісна характеристика в'язкості дисперсії становить 2 бали. Візуально спостерігається

помітне загустіння дисперсій, що утруднюють рівномірне нанесення адсорбенту на поверхню волокнистого матеріалу. Для розчину ПВС спостерігається протилежне явище. Розчин ПВС 0,5% концентрації забезпечує введення 42,3 мас.% адсорбенту, якісна характеристика в'язкості дисперсії становить 3 бали, тоді як розчин 3% забезпечує введення 58,4 мас.% адсорбенту, якісна характеристика в'язкості дисперсії становить 4 бали. Збільшення загального об'єму дисперсії забезпечує можливість кращого перемішування (табл. 5.1, зразки 17-18), дозволяє ввести більшу кількість адсорбенту без погіршення якісних характеристик дисперсії.

З наповнених волокнистих полотен на трикотажній основі шляхом багаторазового складання та скручування матеріалу і укладання в пластиковий корпус, були виготовлені свого роду «касети» (рис. 5.2), які занурювались у розчин барвника метиленового синього так, щоб вони рівномірно омивались розчином з усіх боків. Під час обводнення відбувалось набухання наповненого волокнистого матеріалу на трикотажній основі.



Рис. 5.2 - Касети з волокнистим матеріалом, наповненим мінеральним адсорбентом

Для подальших досліджень сорбційної здатності за метиленовим синім використали зразки, оброблені дисперсіями КМК і КМЦ з концентрацією від 0,5 до 2%, і 3%-вими дисперсіями ПВС і крохмалю. Сорбційні властивості зразків визначали за поглинанням барвника метиленового синього (вихідна концентрація МС 50 мг/л). Вимірювали зміну оптичної густини на спектрофотометрі UNICO 2150 E, довжина хвилі 600 нм, кювета 10 мм. Розраховували ступінь поглинання барвника з розчину через 24, 48 і 72 години обробки [150]. Результати визначення сорбційної здатності цих зразків за метиленовим синім наведені на рис. 5.3 і в табл. 5.2.

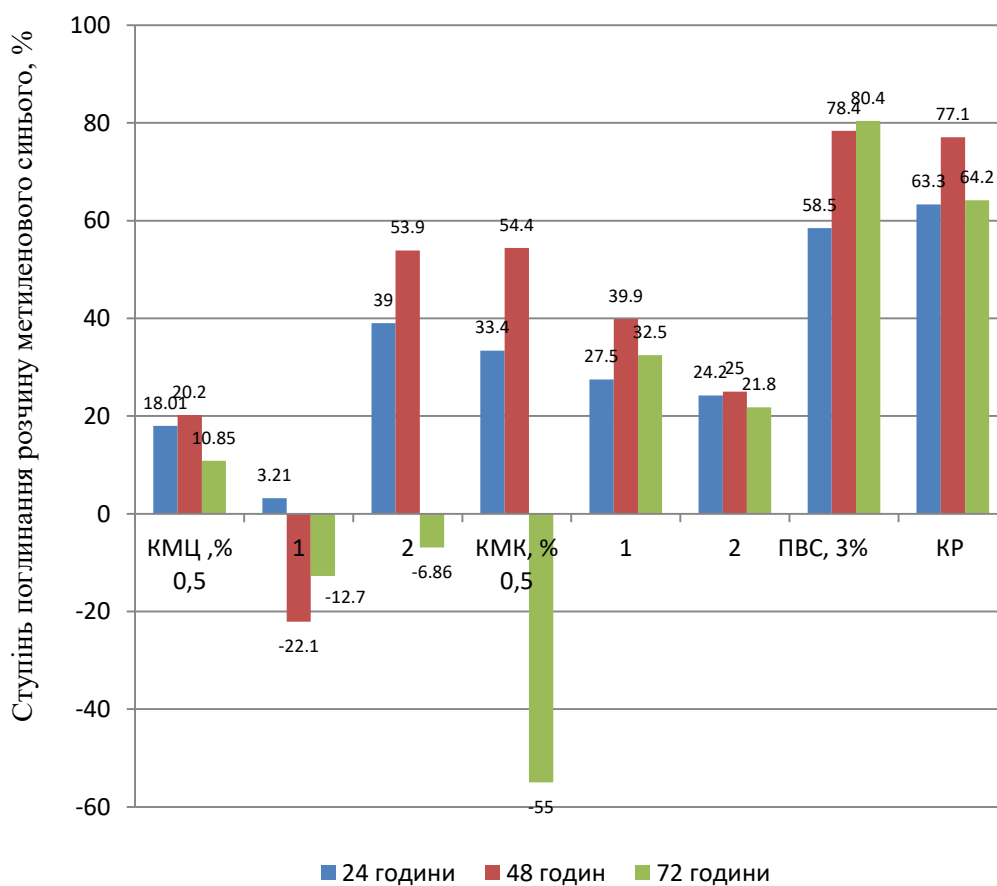


Рис. 5.3 – Залежність ступеню поглинання розчину метиленового синього від тривалості сорбції



Таблиця 5.2

Результати визначення сорбційної здатності за метиленовим синім зразків наповненого волокнистого матеріалу

Зразок	$C_k$ мг/л 24 год.	Ступінь поглинання МС, %	$C_k$ мг/л 48 год.	Ступінь поглинання МС, %	$C_k$ мг/л 72 год.	Ступінь поглинання МС, %
КМЦ 0,5%	40,95	18,09	39,86	20,26	44,57	10,85
КМЦ 1%	48,39	3,21	61,09	-22,18	56,38	-12,77
КМЦ 2%	30,45	39,09	23,01	53,96	53,43	-6,86
КМК 0,5%	33,29	33,41	22,79	54,40	77,50	-55,01
КМК 1%	36,24	27,50	30,01	39,96	33,73	32,52
КМК 2%	37,89	24,21	37,45	25,08	39,10	21,79
ПВС 3%	20,71	58,57	10,76	78,47	9,77	80,44
КР 3%	18,30	63,38	11,41	77,16	17,87	64,24

Як видно з наведених даних, із збільшенням тривалості сорбції до 48 годин, ступінь поглинання МС підвищується для зразків всіх матеріалів, при подальшому збільшенні тривалості сорбції до 72 годин спостерігається підвищення концентрації метиленового синього у розчині і, відповідно, зниження ступеню поглинання МС до від'ємних значень для зразків матеріалів, оброблених дисперсіями КМК і КМЦ, що ймовірно пов'язано з десорбцією МС. Тобто можна зробити висновок про те, збільшення тривалості сорбції вище 48 годин нераціональне. Найвищу ступінь поглинання МС через 48 годин обробки демонструють зразки волокнистого матеріалу, оброблені 3%-вими дисперсіями ПВС і крохмалю, 78,4 і 77,1 %, відповідно. Ймовірно це пояснюється тим, що ці зразки характеризуються вищим вмістом глинистого адсорбенту, приріст маси зразка склав 78,7 і 60,1%, відповідно (табл. 5.1).

Таким чином, застосування водорозчинних полімерів ПВС і крохмалю для приготування дисперсій глинистих мінералів і подальшого їх нанесення на поверхню волокнистого матеріалу забезпечує отримання матеріалу з хорошими сорбційними властивостями.

## **5.2. Мікроструктурний аналіз плівок з наповнених дисперсій крохмалю і ПВС різних концентрацій за допомогою оптичної мікроскопії**

На попередньому етапі досліджень визначили, що зразки волокнистого матеріалу, оброблені дисперсіями полівінілового спирту (ПВС) і крохмалю забезпечують отримання волокнистих матеріалів з кращими сорбційними властивостями. У даному дослідженні, для виявлення впливу вмісту глини на структурні особливості дисперсій проведено мікроскопічний аналіз плівок, отриманих з наповнених дисперсій крохмалю і ПВС різних концентрацій з різним вмістом глинистих мінералів (рис. 5.4 ).

При цьому були виявлені зміни в структурі і морфології матеріалів залежно від концентрації ПВС у дисперсії. Плівки з меншою концентрацією ПВС (рис. 5.4 ж, з) мали більш пористу структуру і менш однорідну поверхню, ніж плівки з вищої концентрацією ПВС (рис. 5.4 і, ї). Це може бути пов'язано з меншою кількістю зв'язків між частинками та менш впорядкованим їх розподілом в матеріалі. При збільшенні концентрації ПВС з 2 до 3% спостерігалось поліпшення структури та гладкості поверхні плівок, що свідчить про зміцнення зв'язків між компонентами та більш щільне упакування частинок.

При цьому були виявлені зміни в структурі і морфології матеріалів залежно від концентрації ПВС у дисперсії. Плівки з меншою концентрацією ПВС (рис. 5.4 ж, з) мали більш пористу структуру і менш однорідну поверхню, ніж плівки з вищої концентрацією ПВС (рис. 5.4 і, ї). Це може бути пов'язано з меншою кількістю зв'язків між частинками та менш впорядкованим їх розподілом в матеріалі. При збільшенні концентрації ПВС з 2 до 3% спостерігалось поліпшення структури та гладкості поверхні плівок, що свідчить про зміцнення зв'язків між компонентами та більш щільне упакування частинок.

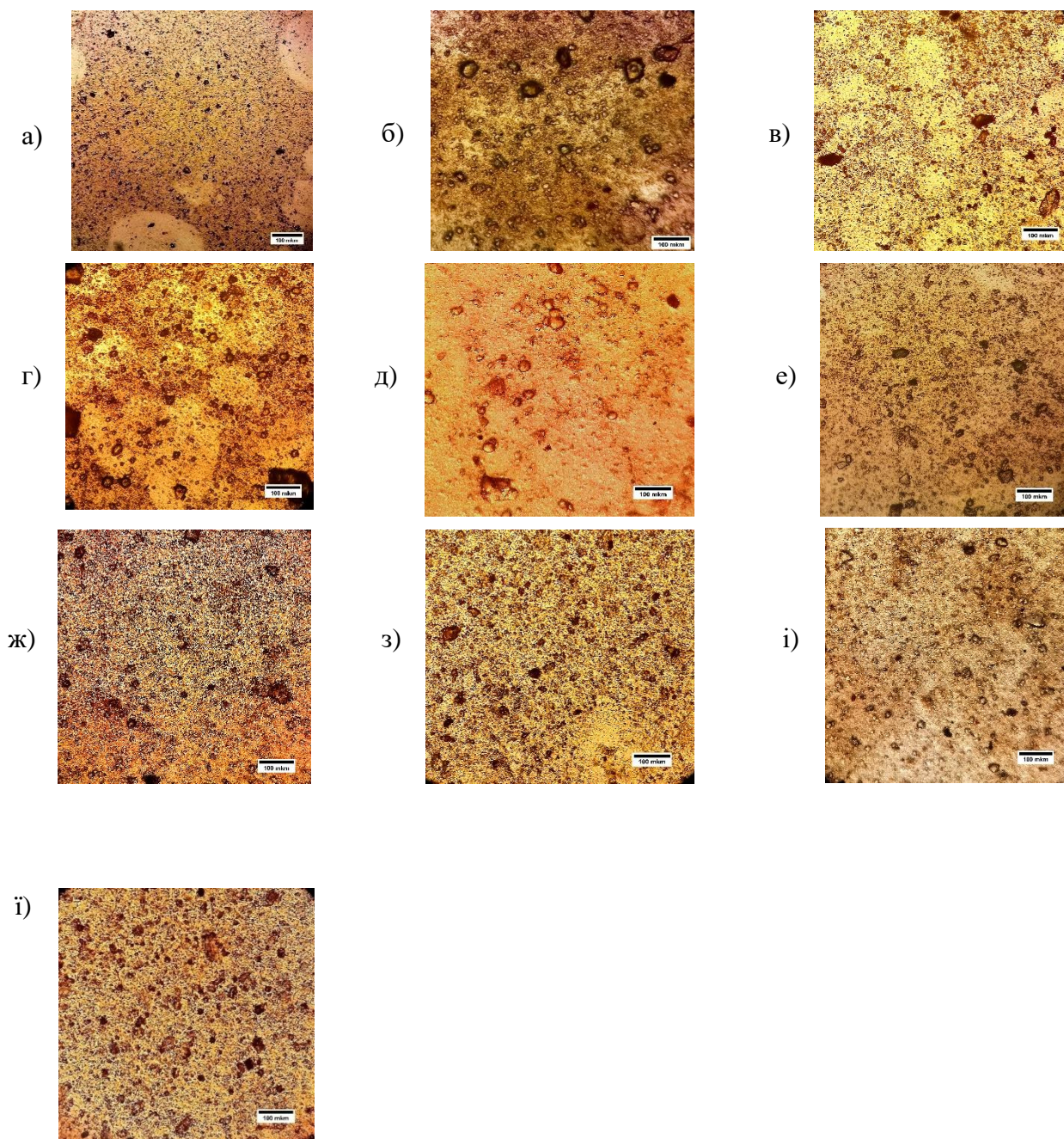


Рис. 5.4 – Мікрофотографії плівок, отриманих з дисперсій крохмалю і ПВС різних концентрацій з різним вмістом глини: а) Кр1% + 5% глини; б) Кр 1% + 10% глини; в) Кр 2% + 5% глини; г) Кр2% + 10% глини; д) Кр3% + 5% глини; е) Кр3% + 10% глини; ж) ПВС 2% + 5% глини); з) ПВС 2% + 10% глини; і) ПВС 3% + 5% глини; ї) ПВС 3% + 10% глини.

Отримані результати свідчать про те, що концентрація ПВС у дисперсії має значний вплив на морфологію та структуру плівок. Взаємодія між компонентами дисперсії дозволяє контролювати морфологію та властивості кінцевого матеріалу, що має велике значення для його подальшого використання. Проте, при збільшенні частки глини в дисперсії до 10%, відбулася помітна агрегація частинок (рис. 5.4 з, і). Це вказує на те, що певні обмеження використання глини як наповнювача існують, і необхідно ретельно враховувати витрату глини для досягнення бажаних результатів. Однорідність розподілу частинок глини в полімерній плівці на основі ПВС менша порівняно з плівками на основі крохмалю. Це ймовірно пов'язано з утворенням агрегатів частинок у полімерній матриці ПВС.

По мірі збільшення концентрації як крохмалю так і мінерального адсорбенту відбувається підвищення неоднорідності плівки (рис. 5.4 а, в, д; рис. 5.4 д, е), структура стає більш пористою. Загалом, зростання концентрації ПВС і крохмалю та вмісту глини призводить до збільшення агрегативних процесів в полімерній матриці. Це важливо враховувати в технологічних процесах одержання композиційних матеріалів при виборі обладнання для нанесення дисперсій.

### **5.3. Застосування наповнених дисперсій водорозчинних полімерів для функціоналізації волокнистих матеріалів**

В попередній частині роботи встановлено, що зростання концентрації ПВС і крохмалю та вмісту глини призводить до збільшення агрегативних процесів в полімерній матриці. Це важливо враховувати в технологічних процесах одержання композиційних матеріалів при виборі обладнання для нанесення дисперсій. В практиці отримання полімерних покриттів методом поливу є необхідність використовувати розчини полімерів з різним значенням в'язкості, що визначаються характеристиками устаткування та властивостями отримуваних

матеріалів. Регулювання в'язкості відбувається шляхом зміни концентрації полімеру в розчині. Тому в роботі досліджували вплив концентрації полімерних розчинів на реологічні характеристики наповнених полімерних дисперсій.

Реологічні властивості розчинів композицій на основі крохмалю і ПВС обумовлюються особливостями їх структури та становлять практичний інтерес, зокрема визначають найбільш раціональний спосіб формування волокнистого композиту. На в'язкість полімерної композиції впливають концентрація, температура, спорідненість полімеру до розчинника, тощо.

На рис. 5.5-5.6 наведена залежність в'язкості розчинів полімерних композицій на основі 2% розчинів крохмалю і ПВС, наповнених глиною, від градієнту швидкості зсуву. Як і для більшості високомолекулярних систем, зі збільшенням швидкості зсуву відбувається аномальне зниження в'язкості.

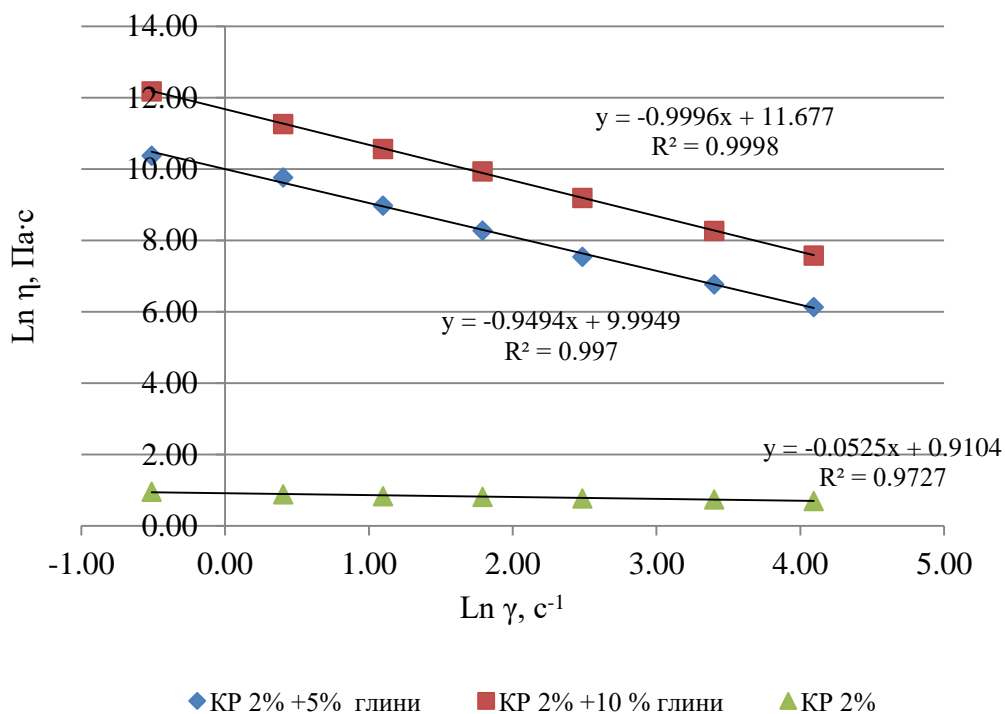


Рис. 5.5 - Залежність в'язкості розчину полімерної композиції на основі крохмалю 2% з глиною від швидкості зсуву

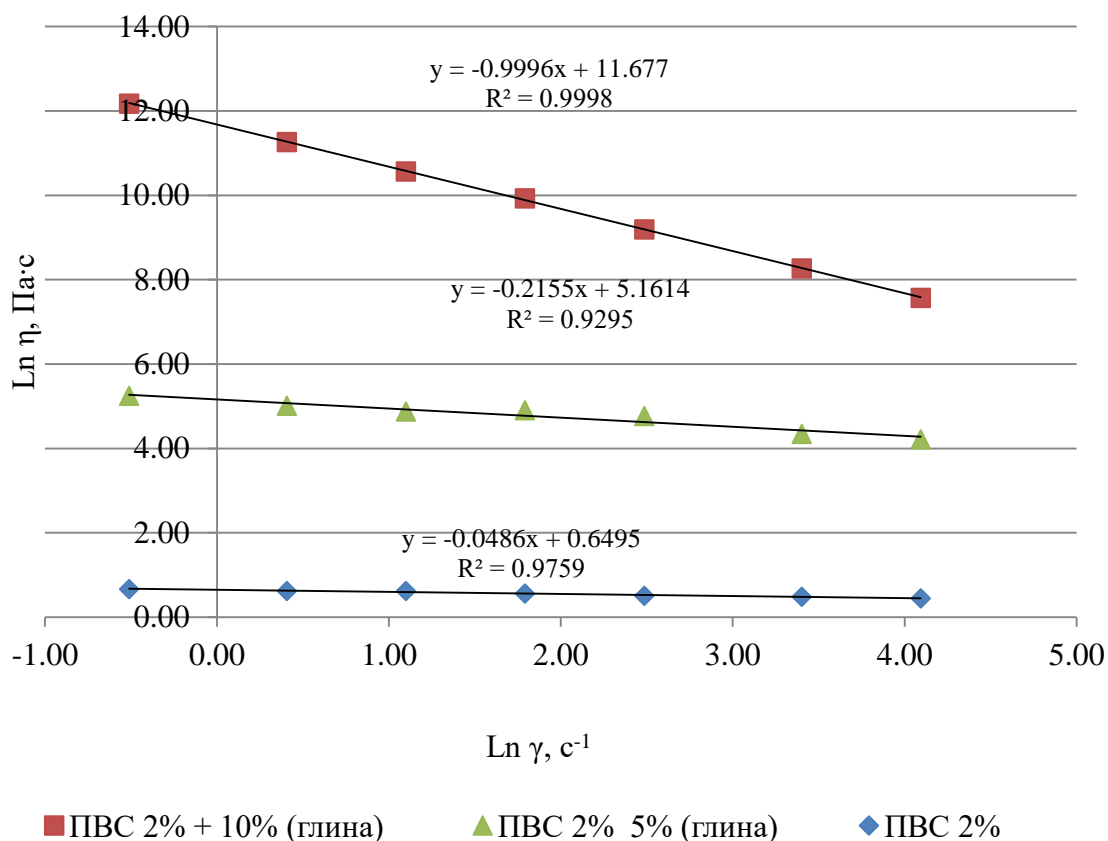


Рис. 5.6 - Залежність в'язкості розчину полімерної композиції на основі ПВС 2% з глиною від швидкості зсуву

Визначали константи  $K$  та  $n$  рівняння Оствальда–де Вілла для наповнених дисперсій крохмалю, ПВС з різним вмістом глини (табл. 5.3). Отримані експериментальні дані вказують на те, що розчини крохмалю та ПВС з додаванням глини 5 та 10% відносяться до псевдопластичних систем, але індекс течії вказує на низький ступінь псевдопластичності. Чисті розчини крохмалю різної концентрації (1-3%) та ПВС (2-3%) за показниками індексу течії  $n=0,93-0,96$  наближаються до ньютонівських рідин з  $n=1$ , таким чином швидкості зсуву фактично не впливають на в'язкість розчинів.

Аналізуючи отримані дані (табл. 5.3) бачимо, що при додаванні глини індекс течії розчину  $n$  знижується порівняно з чистими ПВС та крохмалем, це свідчить про зростання структурованості системи. В більш концентрованих розчинах

крохмалю з додаванням однакової кількості глини це зниження індексу течії  $n$  відбувається більш помітно:  $n=0,14$  для розчину крохмалю 1% з додаванням 5% глини, відповідно 0,06 і 0,01 для розчинів крохмалю 2 і 3%. Це в свою чергу вказує на те, що наповнені дисперсії крохмалю мають достатньо розвинуту просторову структуру.

Таблиця 5.3

Значення констант  $K$  та  $n$  рівняння Оствальда–де Вілла для наповнених дисперсій крохмалю, ПВС з різним вмістом глини

Склад композицій	$K$ , Па*с	$n$
Кр 1% чистий	0,77	0,96
Кр 1% +5% глини	8,87	0,14
Кр 1% +10% глини	11,53	0,05
Кр 2% чистий	0,91	0,95
Кр 2% +5% глини	9,99	0,06
Кр 2% +10% глини	11,67	0,01
Кр 3% чистий	1,27	0,93
Кр 3% +5% глини	10,28	0,01
Кр 3% +10% глини	11,67	0,01
ПВС 2% чистий	0,65	0,96
ПВС 2% + 5 % глини	5,16	0,79
ПВС 2% + 10 % глини	11,67	0,01
ПВС 3% чистий	1,51	0,88
ПВС 3% + 5% глини	5,16	0,79
ПВС 3% + 10% глини	11,67	0,01

Для розчинів полімерної композиції крохмалю та ПВС з додаванням 10% глини спостерігаємо зниження індексу течії до 0,01, що свідчить про зростання структурованості системи та високий ступінь псевдопластичності.

Екстраполюючи отримані дані, розрахували в'язкість за нульової швидкості зсуву  $\eta_0$  для розчинів композицій та встановили її зміну залежно від вмісту глини для розчинів наповнених композицій на основі крохмалю і ПВС (рис. 5.7).

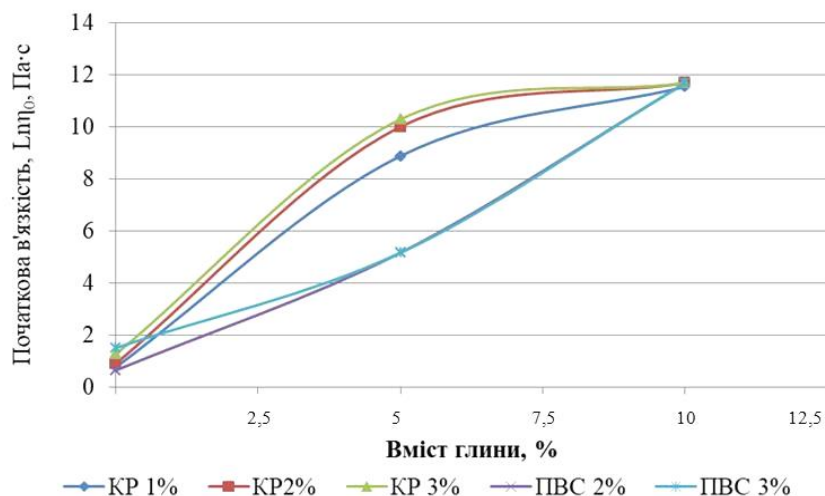


Рис. 5.7 - Залежність в'язкості за нульової швидкості зсуву від вмісту глини в розчинах наповнених полімерних композицій на основі крохмалю і ПВС

Встановлено, що мінімальна в'язкість характерна для розчинів ненаповнених композицій крохмалю і ПВС. В розчинах наповнених полімерних композицій на основі ПВС з додаванням глини спостерігається поступове рівномірне зростання в'язкості. Інший характер зростання в'язкості для полімерної композиції на основі крохмалю. При вмісті глини 10% в'язкість для всіх композицій однакова. Тобто встановлено, що при вмісті глини 10% в'язкість композиції не залежить від типу полімеру.

Спочатку готували водні розчини полімерних сполучних речовин різних концентрацій, в які вводили глинисті мінерали, а потім отриману дисперсію наносили ракельним ножом на поверхню волокнистих матеріалів. Після нанесення наповненої дисперсії водорозчинного полімеру на поверхню волокнистого



матеріалу візуально оцінювали стан зразків: рівномірність нанесення наповнювача, міцність його утримування зразком матеріалу, пористість структури. Результати оцінювання зразків наведені в табл. 5.4.

Характеристики зразків композиційного матеріалу на основі відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон, просочених дисперсіями водорозчинних полімерів різної концентрації (від 1 до 3%), наповненими глинистими мінералами також наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Результати нанесення дисперсії водорозчинних полімерів з наповнювачем на поверхню нетканого матеріалу складу ПУ/ПА-6,6

Варіант	Полімерна сполучна речовина*	Концентрація дисперсії водорозчинних полімерів, %	Фактичний приріст маси зразку після нанесення дисперсії, %	Поверхнева щільність матеріалу, г/м <sup>2</sup>	Якісна характеристика зразка**
1	Кр	1	68,6	347	4
2	Кр	2	80,4	374	4
3	Кр	3	107,8	383	5
4	ПВС	2	146,3	493	5
5	ПВС	3	190,2	525	5
6	Кр	1	137,3	449	3
7	Кр	2	139,8	467	4
8	Кр	3	159,1	486	5
9	ПВС	2	231,5	693	4
10	ПВС	3	258,4	863	5

\* Кількість глини в розчині полімерної сполучної речовини 5% для варіантів 1-5; 10% – для варіантів 6-10;

\*\* Якісна характеристика зразка вказується в балах від 1 до 5, де 5 – рівномірно нанесена наповнена дисперсія полімерів; однорідна пориста структура волокнистого матеріалу, міцно зафіксовані частинки глини у волокнистому матеріалі без просипання.

Як видно із наведених даних, підвищення концентрації полімерного сполучного призводить до ущільнення структури волокнистих матеріалів і, як наслідок, до зростання їх поверхневої щільності. Також на величину поверхневої щільності впливає кількість мінерального сорбенту, нанесеного на волокнисту

основу у складі дисперсії водорозчинних полімерів. Спостерігається безпосередній зв'язок між поверхневою щільністю матеріалів і кількістю введеної глини, про що свідчить значення фактичного приросту маси зразка, %. Зокрема, якщо поверхнева щільність волокнистого матеріалу, просоченого розчином ПВС 2% без мінерального сорбенту становить  $253 \text{ г/м}^2$ , то введення 5% глини призводить до зростання поверхневої щільності майже у 2 рази ( $493 \text{ г/м}^2$ ), а з 10% глини (табл. 5.4) поверхнева щільність зростає ще більше ніж вдвічі ( $593 \text{ г/м}^2$ ).

Збільшення концентрації розчину ПВС також призводить до незначного зростання поверхневої щільності: для волокнистого матеріалу, просоченого розчином ПВС 2% без мінерального сорбенту поверхнева щільність становить  $253 \text{ г/м}^2$ , а у разі застосування для просочення 3% розчину ПВС поверхнева щільність становить  $285 \text{ г/м}^2$ . Результати визначення показників фізико-механічних властивостей волокнистих матеріалів, просочених наповненими дисперсіями крохмалю, наведені на рис. 5.8- 5.10 і в табл. 5.5 (для зразків нетканих матеріалів ПУ/ПА-6,6, отриманих із волокнистих відходів).

Як видно із наведених даних (табл. 5.5), для зразків нетканого матеріалу на основі волокнистих відходів ПУ/ПА-6,6 в результаті просочення розчинами ПВС спостерігається підвищення розривного навантаження майже втричі (з  $49,0 \text{ Н/5 см}$  до  $140,14 \text{ Н/5 см}$ ). Нанесення наповненої дисперсії ПВС призводить до зниження розривного навантаження майже вдвічі із збільшенням кількості введеної глини ( $140,14 \text{ Н/5 см}$  проти  $76,44 \text{ Н/5 см}$ ). Підвищення концентрації розчину ПВС призводить до підвищення міцності просоченого волокнистого матеріалу ( $202,37 \text{ Н/5 см}$  проти  $76,44 \text{ Н/5 см}$ ). Результати визначення показників фізико-механічних властивостей волокнистих матеріалів, просочених наповненими дисперсіями ПВС, наведені на рис. 5.11-5.13.

Результати визначення фізико-механічних властивостей волокнистих матеріалів

Таблиця 5.5

Додатковий компонент мас. %	Поверхнева щільність, г/м <sup>2</sup>	Розривне навантаження,			Відносна міцність, Н·м/г	Розривне видовження, %
		Н	Н/5 см	Н/м		
Вихідний нетканый матеріал	227	9,36	46,80	935,90	4,12	46
1% Кр 5% ММТ	347	13,72	68,60	1372,00	3,95	120
1% Кр 10% ММТ	449	12,74	63,70	1274,00	2,84	102
2% Кр 5% ММТ	374	13,72	68,60	1372,00	3,67	120
2% Кр 10% ММТ	467	12,74	63,70	1274,00	2,73	85
3% Кр 5% ММТ	383	12,08	60,42	1208,34	3,15	86
3% Кр 10% ММТ	486	10,45	52,23	1044,68	2,15	80
2% ПВС чистий	253	9,80	49,00	980,00	3,44	13,0
2% ПВС 5% ММТ	493	28,03	140,14	2802,80	5,69	64,2
2% ПВС 10% ММТ	593	15,29	76,44	1528,80	1,71	63,3
3% ПВС чистий	285	15,68	78,40	1568,00	6,20	9,4
3% ПВС 5% ММТ	525	45,67	228,34	4566,80	8,70	37,8
3% ПВС 10% ММТ	664	40,47	202,37	4047,40	6,10	50,0

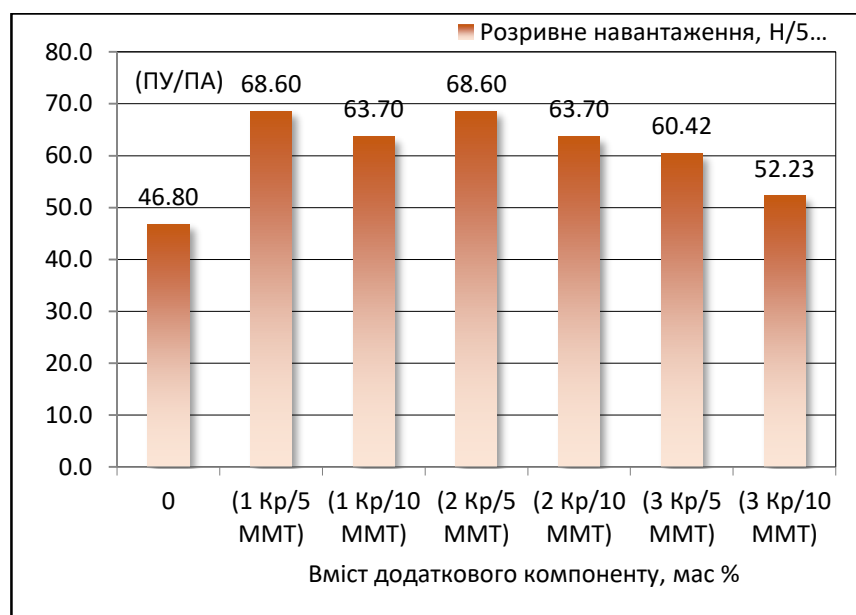


Рис. 5.8 – Результати визначення розривного навантаження для зразків нетканних матеріалів, отриманих із волокнистих відходів ПУ/ПА-6.6

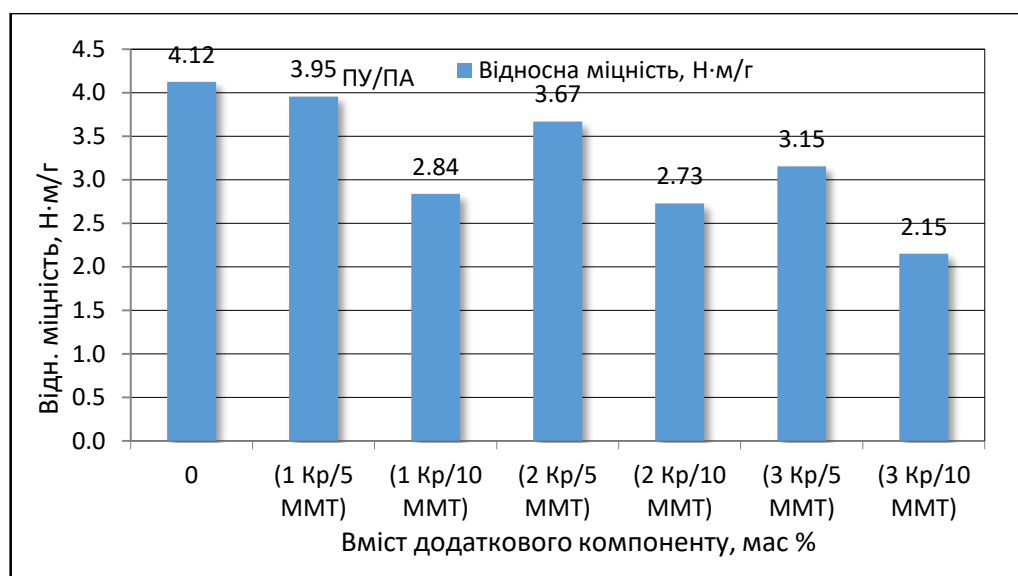


Рис. 5.9 - Результати визначення відносної міцності, Н·м/г, для зразків нетканих матеріалів, отриманих із волокнистих відходів ПУ/ПА-6

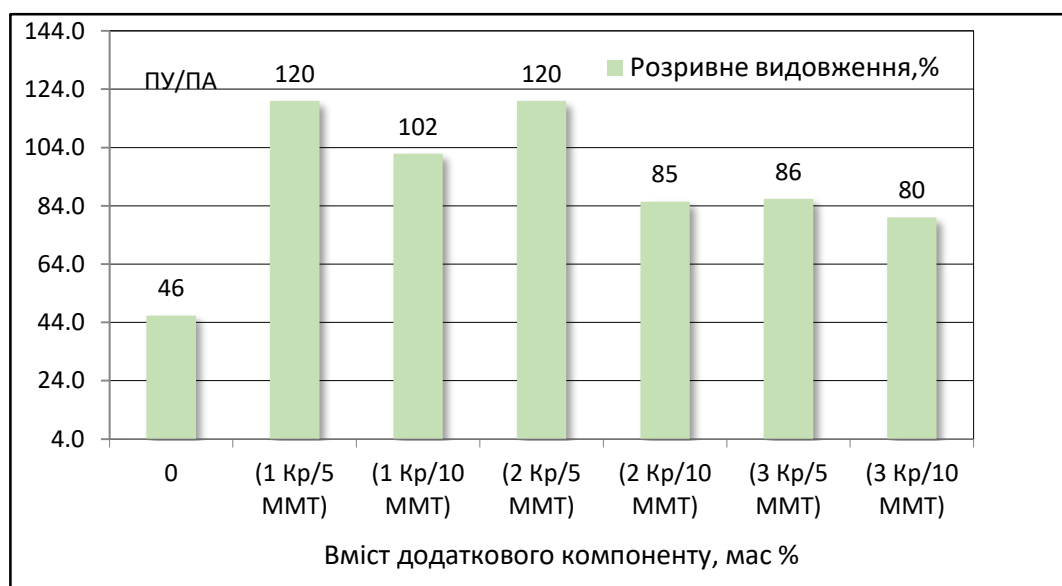


Рис. 5.10 - Результати визначення відносного видовження при розриві, %, для зразків нетканих матеріалів, отриманих із волокнистих відходів ПУ/ПА-6.6

Відносна міцність зразків, яку розраховували з урахуванням поверхневої щільності зразків, очікувано знижується в результаті нанесення наповненої дисперсії крохмалю. Підвищення міцності зразків, яке відбувається в результаті нанесення наповнених дисперсій крохмалю і ПВС на поверхню волокнистих матеріалів, викликає зростання показника відносного видовження при розриванні майже втричі (з

46 до 120% для крохмалю та з 13 до 64,2 % для ПВС). По мірі збільшення кількості введеної глини, відносне видовження при розриванні знижується, що пов'язано з втратою еластичності матеріалів в результаті структурування, причому ступінь структурування в разі застосування наповнених дисперсій ПВС вища.

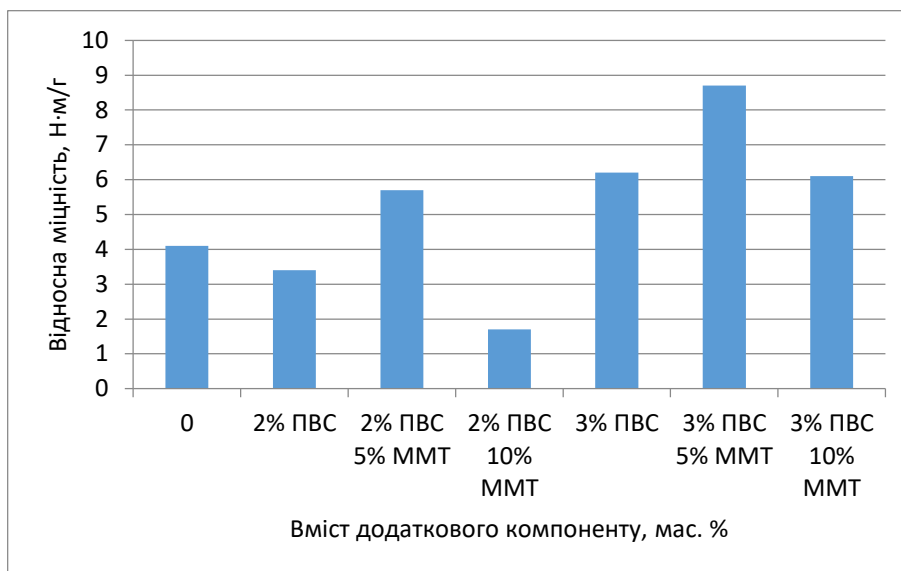


Рис. 5.11 - Результати визначення відносної міцності, Н·м/г, для зразків нетканих матеріалів, отриманих із волокнистих відходів ПУ/ПА-6.6

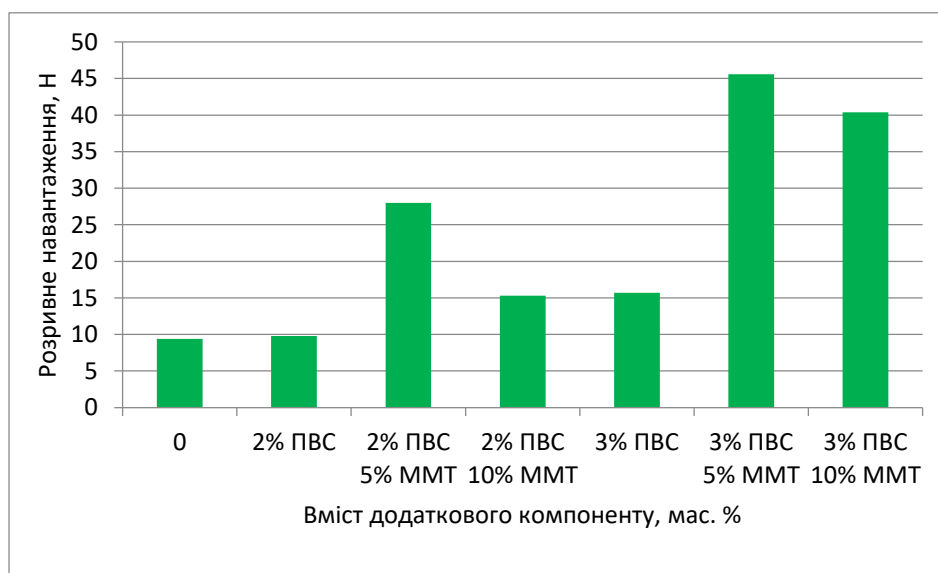


Рис. 5.12 - Результати визначення розривного навантаження для зразків нетканих матеріалів, отриманих із волокнистих відходів ПУ/ПА-6.6

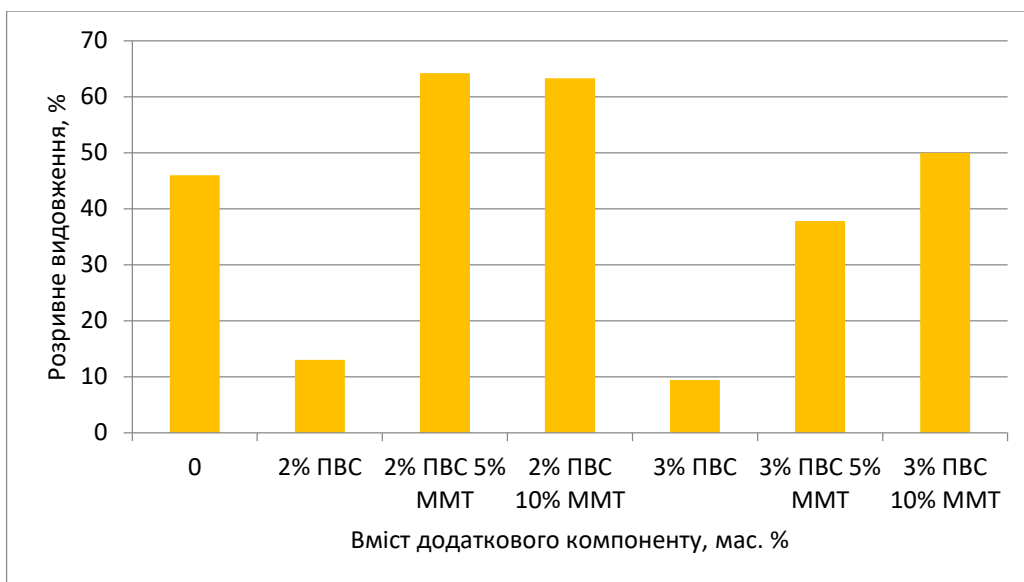


Рис. 5. 13 - Результати визначення відносного видовження при розриві, %, для зразків нетканих матеріалів, отриманих із волокнистих відходів ПУ/ПА-6.6

Як було показано в розділі дисертації 5.1, обробка волокнистої основи 3%-вими дисперсіями ПВС і крохмалю, наповненими глинистими мінералами, сприяє підвищенню сорбційної здатності отриманих матеріалів. Про що свідчить вищий ступінь поглинання метиленового синього із розчину, 78,4 і 77,1 %, відповідно. А введення 5% монтморилонітової глини в 3%-ві дисперсії полімерного сполучного дозволяє отримати матеріали з кращими фізико-механічними характеристиками [151].

Результати визначення водопоглинання, паропроникності і вологопоглинання нетканого матеріалу ПУ/ПА-6,6, просоченого розчинами крохмалю та ПВС різної концентрації з додаванням 5-10% глини наведені на рис. 5.14.

Як видно з наведених даних, із підвищенням концентрації водорозчинних полімерів і вмісту глини в дисперсії, водопоглинання всіх типів нетканих матеріалів дещо знижується. Ці дані чітко корелюються із величиною поверхневої щільності зразків нетканих матеріалів і можна пояснити зменшенням пористості волокнистих матеріалів, яке відбувається при їх набуханні в процесі обводнення в разі нанесення більш концентрованих дисперсій з вищим вмістом глини.

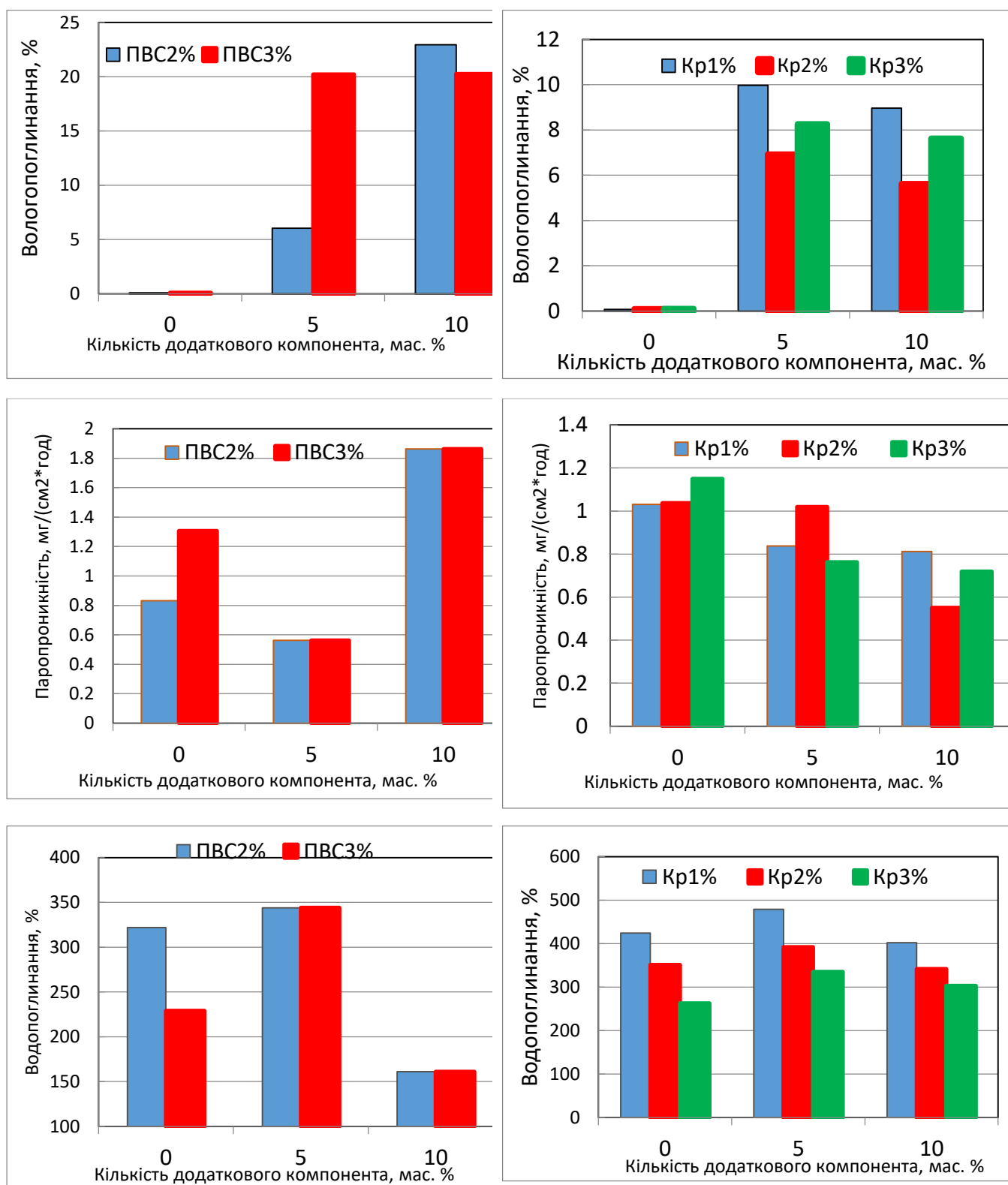


Рис. 5.14. Результати визначення водопоглинання, паропроникності і вологопоглинання нетканих матеріалів, оброблених наповненими дисперсіями крохмалю і ПВС різних концентрацій

Крім того, додавання глини до розчинів полімерів може значно покращити їхні псевдопластичні властивості і зробити їх більш стійкими до змін швидкості зсуву. Також важливо зазначити, що розчини крохмалю та ПВС є більш наближеними до ньютонівських рідин, що може бути важливим фактором при їх використанні у різних технологічних процесах. Отже, результати досліджень свідчать про можливість використання дисперсій полімерів з мінеральними наповнювачами для отримання матеріалів з покращеними фізико-механічними властивостями.

#### **5.4. Отримання композиційного матеріалу із сорбційними властивостями на основі волокнистих відходів і практичні рекомендації щодо його застосування для очищення води**

Як адсорбенти для видалення небезпечних хімічних продуктів органічного та неорганічного походження в технологіях водоочищення активно використовуються глинисті мінерали завдяки специфічній шаруватій структурі, великій площі поверхні частинок, пористості, наявності активних центрів, високій катіонообмінній ємності [152].

Бентонітові глини в природному чи активованому вигляді, тобто після хімічної обробки кислотами, мають високі адсорбційні властивості і широко використовуються як природний адсорбент для очищення продуктів нафтопереробної, коксохімічної, та харчової промисловості. Так, за крупності фракції 0,5-1 мм, ємність поглинання катіонів важких металів природного монтморилонітового бентоніту становить 1821 мг екв/100г [153]. Застосовують бентоніт в гірничодобувній промисловості для приготування бурових розчинів, а також як природний адсорбент, наповнювач.

Деякі відомі сорбенти [154] часто не мають необхідної сорбційної здатності для зв'язування металів у достатній мірі, наприклад, з висококонцентрованих або



низькоконцентрованих розчинів або з сильнокислотних розчинів, зокрема, також у присутності іонів лужних або лужноземельних металів. Крім того, відомі раніше сорбенти найчастіше не стабільні у всьому діапазоні рН від 0 до 14. Внаслідок майже завжди незадовільної сорбційної здатності відомих сорбентів, часто необхідний великий обсяг сорбенту, або багаторазове повторення процесу, наприклад, для забезпечення отримання води, що не містить важких металів. В результаті цього процесу зв'язування металу є дуже трудомісткими і дорогими.

У дослідженні [155] розглядається використання комбінованих фільтраційно-сорбційних систем для виготовлення складчастих фільтрів. Досліджувані матеріали складаються з кількох структурних шарів — фільтруючої мембрани з полімерних нановолокон, адсорбенту, що містить нановолокна активного вугілля або пористого діоксиду кремнію, опорного або покривного нетканого двокомпонентного полотна. Шари з'єднуються лише тиском при високій температурі без використання зв'язуючих. Показано, що відцентрове прядіння створює гнучкі, компактні та однорідні фільтраційні мембрани з хорошими властивостями розділення субмікронних частинок.

Відомо використання нетканих волокнистих матеріалів у складі автомобільних фільтрів для очищення повітря від часток пилу [156]. Змінюючи поверхневу щільність нетканого матеріалу можна регулювати пропускну здатність фільтрів залежно від діаметру часток пилу. Нетканий матеріал низької щільності можна використовувати для первинної фільтрації, а нетканий матеріал високої щільності можна використовувати для вторинної фільтрації.

В дисертаційній роботі запропонований спосіб отримання композиційного матеріалу із сорбційними властивостями на волокнистій основі, наповненій глинопорошками (рис. 5.15). За волокнисту основу використовували неткані матеріали, отримані з відходів поліамід-поліуретанових хімічних волокон, для підсилення механічної міцності його скріплювали голкопробивним методом з

трикотажним полотном з поверхневою щільністю 240 г/м<sup>2</sup>, яке було виготовлено платованим переплетенням з використанням бавовняної пряжі з лінійною щільністю 25 Текс та поліетиленових комплексних ниток лінійною щільністю 16,5 Текс на однофонтурній кругов'язальній машині типу МС.

Наповнення глинопорошками дозволяє покращити сорбційну здатність матеріалу завдяки збільшенню площі питомої поверхні та явищу хемоадсорбції на активних центрах глинистих мінералів, що підвищить ефективність очистки стічних вод підприємств легкої і хімічної промисловості. Для підсилення сорбційної здатності до волокнистої основи вводились порошки глин монтморилонітового типу в кількості від 5 до 10% від маси нетканого матеріалу у вигляді наповнених дисперсій крохмалю (2-3%) чи полівінілового спирту (3%).

Збільшення кількості глинопорошків в структурі волокнистого матеріалу більше 10% не раціонально, тому що не призводить до значного підвищення сорбційної здатності отриманих матеріалів внаслідок зменшення площі поверхні і об'єму пор отриманих матеріалів. Зменшення концентрацій розчинів полівінілового спирту і крохмалю до 0,5% для одержання наповнених дисперсій не забезпечує фіксацію глинопорошків в структурі волокнистого матеріалу, що призводить до погіршення його сорбційних характеристик. Підвищення концентрації розчинів полівінілового спирту і крохмалю понад 3%

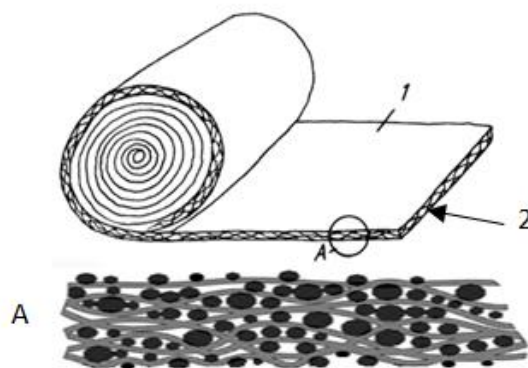


Рис. 5.15 – Схема хемосорбційного композиційного матеріалу наповненого дисперсіями глинистих мінералів, на основі відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон:

- 1) трикотажна основа;
- 2) нетканий матеріал з поліуретан-поліамідних хімічних волокон, наповнений глинистими мінералами (А).

призводить до отримання в'язких дисперсій, що ускладнює рівномірне нанесення і розподіл глинопорошків в структурі волокнистого матеріалу та погіршує його сорбційно-фільтрувальні властивості.

Наповнені дисперсії крохмалю і ПВС можуть наноситись на поверхню волокнистої основи намазним або валковим методом. Після нанесення обов'язково проводиться підсушування отриманого композиційного матеріалу протягом 60 хв при  $t=100^{\circ}\text{C}$ . Для застосування в технологіях водоочищення отриманий матеріал шляхом багаторазового згинання і скручування вкладається в пластикові «касети». Подібний сорбційний елемент може використовуватись на одній із стадій технологій водоочищення. Кількість сорбційних елементів може варіюватись залежно від обсягу стоків і їх забруднення. Алгоритм технологічного процесу отримання хемосорбційного композиційного матеріалу на основі відходів хімічних волокон наведений на рис. 5.16.

Обробка води природними сорбентами може здійснюватися двома методами – пропусканням води через шар сорбенту, або змішуванням води із сорбентом із подальшим розділенням [157]. Обидва методи мають свої переваги та недоліки. Пропускання води дозволяє уникнути стадії відділення відпрацьованого сорбенту. Недоліком цього методу є значний гідравлічний опір дрібнопомеленого шару сорбенту. Знизити опір можна використовуючи сорбент грубих фракцій, але тоді суттєво знижується площа активної поглинаючої поверхні. В процесі помелу природних сорбентів, незалежно від величини отриманої фракції, утворюється певна кількість пиловидного продукту, який вимивається водою на початковій стадії обробки. В такому випадку необхідно передбачати стадію очищення води від дрібнодисперсного сорбенту.

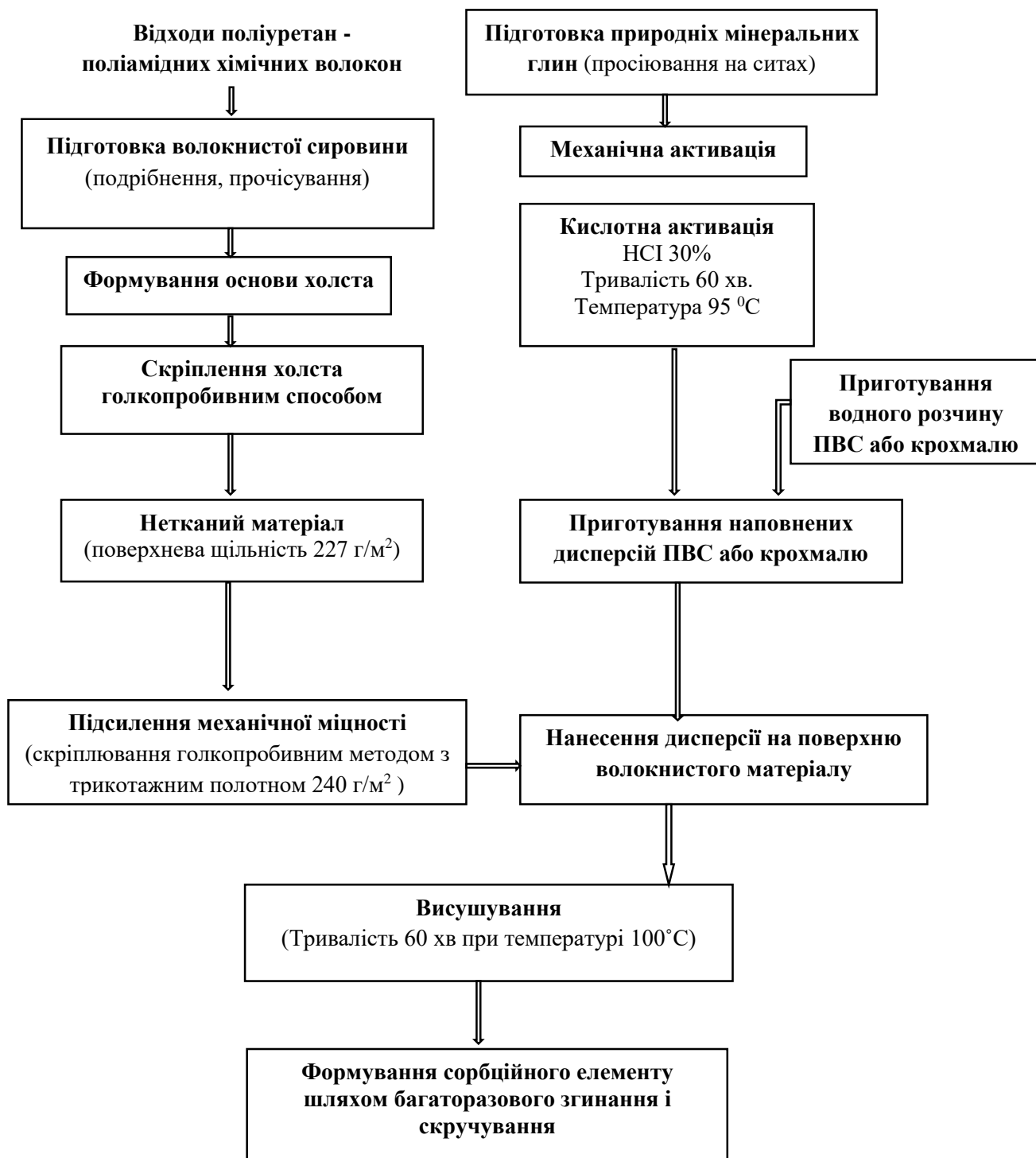


Рис. 5.16 – Алгоритм технологічного процесу отримання хемосорбційного композиційного матеріалу на основі відходів хімічних волокон

Застосування глинистих мінералів через введення їх у волокнисту основу дозволить знизити гідравлічний опір шару сорбенту не використовуючи сорбент грубих фракцій, що не викличе зниження площі активної поглинаючої поверхні. Застосування глинистих мінералів у вигляді дисперсій водорозчинних полімерів убезпечить утворення пиловидного продукту на початковій стадії обробки, відповідно не буде потреби очищувати воду від дрібнодисперсного сорбенту.

Як показали результати наших досліджень, помітне зменшення концентрації іонів важких металів (на прикладі  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) відбувається впродовж 24 годин обробки в статичних умовах, що не суперечить результатам експериментів, проведених іншими авторами [133].

Наявність волокнистої основи дозволить поєднати сорбційні і фільтрувальні властивості, що підвищить ефективність очищення стічних вод. Можливо застосування такого адсорбенту для замулених стоків без загрози забивання адсорбента. Очищувальні установки можуть вміщувати по декілька адсорбційно-фільтрувальних елементів одночасно, що підвищує ефективність водоочищення. Вартість природних дисперсних сорбентів невелика, недоцільно проводити регенерацію відпрацьованих сорбентів, оскільки вартість регенерації буде набагато вищою від вартості нового сорбенту.

## **Висновки до розділу 5.**

1. Доведено, що для підсилення міцності нетканих матеріалів з сорбційними властивостями доцільно використати трикотажну основу. Обробка волокнистих матеріалів на трикотажній основі 3%-вими дисперсіями ПВС і крохмалю, наповненими глинистими мінералами, сприяє підвищенню сорбційної здатності отриманих матеріалів. Про що свідчить вищий ступінь поглинання метиленового синього із розчину.

2. Встановлено, що мінімальна в'язкість характерна для розчинів ненаповнених композицій крохмалю і ПВС. В розчинах наповнених полімерних композицій на основі ПВС з додаванням глини спостерігається поступове рівномірне зростання в'язкості. Встановлено, що при вмісті глини 10% в'язкість композиції не залежить від типу полімеру.
3. Встановлено, що концентрація полімерного сполучного та кількість мінерального сорбенту впливають на поверхневу щільність та сорбційні властивості волокнистих матеріалів на основі дисперсій водорозчинних полімерів. Обробка волокнистих матеріалів на трикотажній основі 3%-вими дисперсіями ПВС і крохмалю, наповненими 10% монтморилоніту, забезпечує отримання композиційного матеріалу з хорошими сорбційними властивостями і високими показниками міцності.
4. Запропоновано алгоритм технологічного процесу отримання сорбційно-фільтруючого волокнистого матеріалу, у міжволоконному просторі якого знаходяться дрібнодисперсні частинки хемосорбенту (глинопорошки монтморилонітового та палигорськітового типу), фіксація забезпечується наповненими дисперсіями крохмалю та полівінілового спирту різної концентрації.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Встановленні закономірності формування сорбційних властивостей композиційних матеріалів на основі відходів комплексних хімічних волокон складу ПУ/ПА-6,6 при додаванні різних типів та кількості глинистих адсорбентів, зокрема модифікованих, із застосуванням різних способів їх введення та скріплення.
2. Встановлено, що ступінь поглинання сполук хрому та заліза із розчинів можна підвищити через процес модифікації хімічних волокон шляхом застосуванням їх попередньої регульованої деструкції з метою активації поверхневих функціональних груп. Визначили, методом ІЧ-спектроскопії, що взаємодія сполук заліза (III) з поліуретан-поліамідними хімічними волокнами ймовірно відбувається в результаті утворення хімічних зв'язків різних типів, зокрема за участі з СО- груп модифікованих волокон.
3. Доведено, що попередня механічна активація впливає на розмірні характеристики та форму частинок глинопорошків різного типу, зменшення середніх значень розмірних характеристик частинок в процесі механічного впливу (~ на 14-15%) реалізується переважно за рахунок руйнування найбільш великих їх агрегатів. Показано, що для обох досліджених зразків процес механоактивації призводить до помітного зростання середніх значень показника форми частинок (~ на 9-10%) , що сприяє підвищенню ефективності процесу сорбції.
4. Доведений вплив кислотної активації глинопорошків на їх сорбційну здатність у складі композиційних матеріалів із хемосорбційними властивостями. В результаті обробки площа поверхні і загальний об'єм пор збільшуються приблизно у 2.3 (ММТ) та 1.76 (РАL) рази. В результаті активації, ефективність сорбції зростає на 6-14% в порівнянні з немодифікованими зразками та визначається тривалістю обробки та типом глини. Збільшення тривалості

- обробки з 24 до 72 год. призводить до зростання ефективності сорбції активованих ММТ та PAl зразків на 36 та 30% відповідно.
5. Визначено, що неткані матеріали отримані з відходів поліуретан-поліамідних хімічних волокон характеризується високою пористістю та великою площею поверхні, що сприяє їх високій адсорбційній здатності. Укладений ліцензійний договір № 31-08/23 від 31.08.2023 р. про продаж не виключної ліцензії на використання корисної моделі за патентом України № 147134 “Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу” за заявкою № u202007326 з пріоритетом від 17.11.2020 р.
  6. Розроблено метод скріплення нетканних матеріалів з мінеральними глинами, зокрема шляхом просочення розчинами водорозчинних полімерів. Обробка волокнистої основи 3%-вими дисперсіями ПВС і крохмалю, наповненими глинистими мінералами, сприяє підвищенню сорбційної здатності отриманих матеріалів. Про що свідчить вищий ступінь поглинання метиленового синього із розчину, 78,4 і 77,1 %, відповідно.
  7. Розроблений алгоритм технологічного процесу створення хемосорбційних композиційних матеріалів на основі відходів хімічних волокон, наповнених глинопорошками. Наповнення глинопорошками дозволяє покращити сорбційну здатність матеріалу завдяки збільшенню площі питомої поверхні та явищу хемоадсорбції на активних центрах глинистих мінералів, що підвищить ефективність очистки стічних вод підприємств легкої і хімічної промисловості.
  8. Результати досліджень впроваджені в освітній процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, за освітньою програмою «Хімічні технології полімерних і композиційних матеріалів» на кафедрі хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД, використовуються при підготовці курсових, дипломних робіт, кваліфікаційних робіт магістрів.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Важкі метали у компонентах навколишнього середовища м. Маріуполь (еколого-геохімічні аспекти) / С. П. Кармазиненко, І. В. Кураєва, А. І. Самчук, Ю. Ю. Войтюк, В. Й. Манічев. Київ: Інтерсервіс, 2014. 168 с.
2. Рубанка М. М., Місяць В. П. Відходи легкої промисловості, способи переробки та області подальшого використання. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2015. № 4 (88). С. 34–39.
3. Kratochvil D., Volesky B. Advances in the Biosorption of Heavy Metals. *Trends in Biotechnology*. 1998. № 7 (16). P. 291–300.
4. Uddin M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 308. P. 438–462. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
5. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review / A. Kausar et al. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 256. P. 395–407. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>
6. Barakan S., Aghazadeh V. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. Vol. 28, no. 3. P. 2572–2599. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10985-9>
7. Національна доповідь «Цілі Сталого розвитку: Україна». Київ: М-во екон. розвитку і торгівлі України, 2017. 176 с.
8. Про Цілі сталого розвитку України на період до 2030 року: Указ Президента України від 30 вересня 2019 року № 722/2019 / Президент України. *Офіційний вісник Президента України*. 2019. № 21. С. 17. Ст. 890.
9. Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents / ed. by T. A. Saleh. *Interface Science and Technology*. 2022. Vol. 34. P. 1–316.

10. Heavy Metal Contamination of Water and Their Toxic Effect on Living Organisms / A. Singh et al. *The Toxicity of Environmental Pollutants* / ed. by D. J. Dorta, D. P. Oliveira. Intech Open, 2022. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.105075>
11. Gusain R., Kumar N., Ray S. S. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. Vol. 405. 213111. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213111>
12. Wang Y., Li H., Lin S. Advances in the Study of Heavy Metal Adsorption from Water and Soil by Modified Biochar. *Water*. 2022. Vol. 14, no. 23. 3894. URL: <https://doi.org/10.3390/w14233894>
13. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications / H. Li et al. *Chemosphere*. 2017. Vol. 178. P. 466–478. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>
14. Cotton based composite fabric reinforced with waste polyester fibers for improved mechanical properties / K. Sharma et al. *Waste Management*. 2020. Vol. 107. P. 227–234. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.011>
15. Formation of Composite Polyaniline and Graphene Oxide by Physical Mixture Method / L. R. Vargas et al. *Journal of Aerospace Technology and Management*. 2017. Vol. 9, no. 1. P. 29–38. URL: <https://doi.org/10.5028/jatm.v9i1.697>
16. Mao S., Gao M. Functional organoclays for removal of heavy metal ions from water: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 334. 116143. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116143>
17. Fundamentals of adsorption technology / P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, S. Haghdoost. *Interface Science and Technology*. 2021. Vol. 33. P. 1–70. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>
18. Angove M. J., Johnson B. B., Wells J. D. The Influence of Temperature on the Adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on Kaolinite. *Journal of Colloid and*

*Interface Science*. 1998. Vol. 204, no. 1. P. 93–103.  
URL: <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5549>

19. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon / Y. Al-Degs et al. *Dyes and Pigments*. 2008. Vol. 77, no. 1. P. 16–23. URL: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.001>

20. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon / K. D. Belaid et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013. Vol. 1, no. 3. P. 496–503. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.003>

21. A critical review of selected membrane- and powder-based adsorbents for water treatment: Sustainability and effectiveness / D. S. Dlamini et al. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 277. 123497.  
URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123497>

22. Struganova M. A., Druzhinina T. V., Efremov G. I. Description of Manufacture of a Chemisorption Fibre from Polycaproamide Graft Copolymers. *Fibre Chemistry*. 2004. Vol. 36, no. 3. P. 181–183.  
URL: <https://doi.org/10.1023/b:fich.0000037979.15466.a1>

23. Removal of heavy metals from aqueous phases using chemically modified waste Lyocell fiber / J. K. Bediako et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2015. Vol. 299. P. 550–561. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.033>

24. Divya S., Oh T. H. Polymer Nanocomposite Membrane for Wastewater Treatment: A Critical Review. *Polymers*. 2022. Vol. 14, no. 9. P. 1732.  
URL: <https://doi.org/10.3390/polym14091732>

25. Deliyanni E. A., Peleka E. N., Matis K. A. Modeling the sorption of metal ions from aqueous solution by iron-based adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 172, no. 2-3. P. 550–558.  
URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.130>

26. Manganese-based spinel adsorbents for lithium recovery from aqueous solutions by electrochemical technique / H. Zhan et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.003>
27. A comprehensive review on the chemical regeneration of biochar adsorbent for sustainable wastewater treatment / T. Alsawy et al. *npj Clean Water*. 2022. Vol. 5. URL: <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00172-3>
28. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review / A. V. Baskar et al. *Science of The Total Environment*. 2022. Vol. 822. 153555. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>
29. Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review / M. Vakili et al. *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 224. P. 373–387. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>
30. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on the surface of wool fiber and cotton fiber / F. Uddin et al. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2005. Vol. 9, no. 2. URL: <https://doi.org/10.4314/jasem.v9i2.17287>
31. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 276, no. 1. P. 47–52. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
32. Lu J. J., Hamouda H. Current Status of Fiber Waste Recycling and its Future. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 878. P. 122–131. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.878.122>
33. A Review on Recycling of Carbon Fibres: Methods to Reinforce and Expected Fibre Composite Degradations / A. Isa et al. *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 14. 4991. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15144991>

34. Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning / A. Ennan et al. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. Vol. 87, no. 7. P. 3–24. URL: <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.3-24>

35. Moy S. Advanced fiber-reinforced polymer (FRP) composites for civil engineering applications. *Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering* / ed. by N. Uddin. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, 2013. Vol. 878. P. 177–204. URL: <https://doi.org/10.1533/9780857098955.2.177>

36. Mirdehghan A. Fibrous polymeric composites. *Engineered Polymeric Fibrous Materials*. The Textile Institute Book Series, 2021. P. 1–58. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824381-7.00012-3/>

37. Fibre-Reinforced Polymer Composites: Mechanical Properties and Applications / R. A. Ilyas et al. *Polymers*. 2022. Vol. 14, no. 18. P. 3732. URL: <https://doi.org/10.3390/polym14183732>

38. Аналіз теплофізичних властивостей волокнистих нетканих матеріалів різного складу / Є. В. Кучеренко, В. П. Плаван, Ю. О. Будащ, О. О. Романюк. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2019. № 3 (134). С. 94–101. URL: <https://doi.org/10.30857/1813-6796.2019.3.10>

39. Preparation of Modified Montmorillonite and Its Application to Rare Earth Adsorption / X. Liu et al. *Minerals*. 2019. Vol. 9, no. 12. P. 747. URL: <https://doi.org/10.3390/min9120747>

40. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites / T. Zhang et al. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 420, part 2. 127574. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127574>

41. Goyal M., Bansal R. C. Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, 2005. 520 p.

42. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies / E. Asuquo et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. Vol. 5, no. 1. P. 679–698. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043>

43. Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater / Md. A. Islam, D. W. Morton, B. B. Johnson, B. Mainali, M. J. Angove. *Journal of Water Process Engineering*. 2018. Vol. 26. P. 264–280. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.018>

44. Wawrzekiewicz M., Hubicki Z. Anion Exchange Resins as Effective Sorbents for Removal of Acid, Reactive, and Direct Dyes from Textile Wastewaters. Ion Exchange – Studies and Applications / Ed. by A. Kilislioglu. InTech, 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.5772/60952>

45. Kong D., Foley S. R., Wilson L. D. An Overview of Modified Chitosan Adsorbents for the Removal of Precious Metals Species from Aqueous Media. *Molecules*. 2022. Vol. 27, no. 3. 978. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules27030978>

46. Lorenc-Grabowska E., Rutkowski P. High basicity adsorbents from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis for phenol removal: Kinetics and mechanism. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 316. P. 435–442. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.024>

47. Lagaly G., Bergaya F. Handbook of Clay Science. Elsevier Science & Technology Books, 2013. 1752 p.

48. Arbelaiz A., Fernández G., Orue A. The effect of montmorillonite modification and the use of coupling agent on mechanical properties of polypropylene–clay nanocomposites. *Polymers and Polymer Composites*. 2021. Vol. 29, no. 6. P. 660–671. URL: <https://doi.org/10.1177/0967391120930613>

49. Thermal behavior of polyethylene terephthalate/organoclay nanocomposites: investigating copolymers as matrices / J. C. Lima et al. *Polymer Composites*. 2020. Vol. 42, no. 2. P. 849–864. URL: <https://doi.org/10.1002/pc.25870/>

50. Thermally and organomodified montmorillonite as effective regulators of the structure formation process in polypropylene/polystyrene blends / Y. Budash et al. *Polymers and Polymer Composites*. 2022. Vol. 30. P. 1–8. URL: <https://doi.org/10.1177/09673911221093991>

51. Gulcin I., Alwasel S. H. Metal Ions, Metal Chelators and Metal Chelating Assay as Antioxidant Method. *Processes*. 2022. Vol. 10, no. 1. 132. URL: <https://doi.org/10.3390/pr10010132>

52. Kausar A., Iqbal M., Javed A., Aftab K., Bhatti H. N., Nouren S. Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 256. P. 395–407.

53. Barakan S., Aghazadeh V. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. Vol. 28, no. 3. P. 2572–2599. URL: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10985-9>

54. Пелик Л. В. Пріоритетне використання термостійких волокон у фільтрувальних текстильних матеріалах. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2014. № 2 (211). С. 89–92.

55. Marcinčin A. Modification of fiber-forming polymers by additives. *Progress in Polymer Science*. 2002. Vol. 27, no. 5. P. 853–913. URL: [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(02\)00002-3](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(02)00002-3)

56. Surface modification of fiber reinforced polymer composites and their attachment to bone simulating material / M. P. Hautamäki et al. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2013. Vol. 24, no. 5. P. 1145–1152. URL: <https://doi.org/10.1007/s10856-013-4890-9>

57. Akpomie K. G., Conradie J. Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020. Vol. 201. P. 110825. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110825>

58. Racho P., Waiwong W. Modified textile waste for heavy metals removal. *Energy Reports*. 2020. Vol. 6. P. 927–932. URL: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.12.017>

59. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using waste textiles/poly(acrylic acid) composite synthesized by radical polymerization technique / T. Zhou et al. *Journal of Environmental Sciences*. 2018. Vol. 67. P. 368–377. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.010>

60. Majumder M., Zheng J., Liu Y., Wei W., Zhou Y., Zhou Y., Deng Z. Surface-Functionalized Polymer Fibers for Highly Efficient Removal of Metal Ions from Aqueous Solution. *Journal of Textile Science & Fashion Technology – JTSFT*. 2020. Vol. 6 (4). 000643. URL: <https://doi.org/10.33552/JTSFT.2020.06.000643>

61. Polymeric nanofibers for the removal of Cr(III) from tannery waste water / I. Y. El-Sherif et al. *Journal of Environmental Management*. 2013. Vol. 129. P. 410–413. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.004>

62. Environmental remediation and application of nanoscale zerovalent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review / Y. Zou et al. *Environmental Science Technology*. 2016. Vol. 50, no. 14. P. 7290–7304. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01897>

63. Tjandraatmadja G., Diaper C., Gozukara Y., Burch L., Sheedy C., Price G. Sources of critical contaminants in domestic wastewater: contaminant contribution from household products. CSIRO: Water for a Healthy Country National Research Flagship, 2008. 106 p.



URL: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=eda6f4484ab4082dae2aac7a4211fd9f5af05bbf>

64. Removal of heavy metal ions from water using ion flotation / M. Taseidifar et al. *Environmental Technology & Innovation*. 2017. Vol. 8. P. 182–190.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.07.002>

65. García-Niño W. R., Pedraza-Chaverri J. Protective effect of curcumin against heavy metals-induced liver damage. *Food and Chemical Toxicology*. 2014.

Vol. 69. P. 182–201. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.04.016>

66. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves / C. E. Borba et al. *Biochemical Engineering Journal*. 2006. Vol. 30, no. 2. P. 184–191.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.04.001>

67. Qasem N. A. A., Mohammed R. H., Lawal D. U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water*.

2021. Vol. 4, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>

68. Barakat M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011. Vol. 4, no. 4. P. 361–377.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>

69. Ali M. E., Ullah M., Hamid S. B. A. Conventional to Nano-Green Adsorbents for Water Pollution Management – A Review. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 925. P. 674–678.

URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.925.674>

70. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals / T. A. Kurniawan et al. *Chemical Engineering Journal*. 2006. Vol. 118, no. 1-2. P. 83–98. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>

71. Lewis A. Precipitation of Heavy Metals. *Sustainable Heavy Metal Remediation* / E. R. Rene et al. (eds.). Springer International Publishing AG, 2017. P. 101–120. DOI: 10.1007/978-3-319-58622-9\_4.

72. Lupa L., Coheci L. Heavy Metals Removal from Water and Wastewater. *Heavy Metals - Recent Advances* / Ed. by B. Almayyahi. IntechOpen, 2023. P. –567-594. DOI: 10.5772/intechopen.110228.

73. Cepoi L., Rudi L., Chiriac T., Codreanu S., Valuța A. Biological Methods of Wastewater Treatment. *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters* / Eds. : I. Zinicovscaia, L. Cepoi. Springer, Cham., 2016. P. 45–60. DOI:10.1007/978-3-319-26751-7\_5.

74. Gupta V. K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 90, no. 8. P. 2313–2342. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>

75. Grassi M., Kaykioglu G., Belgiorno V. Lofrano G. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. *Emerging Compounds Removal from Wastewater* / ed by G. Lofrano. Dordrecht, 2012. P. 15–37. URL: [https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2)

76. Ковальчук В. А. Очистка стічних вод. Рівне : БАТ «Рівненська друкарня», 2002. 622 с.

77. Plazinski W., Dziuba J., Rudzinski W. Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*. 2013. Vol. 19, no. 5. P. 1055–1064. URL: <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9529-0>

78. Synthesis and use of efficient adsorbents under the principles of circular economy: Waste valorisation and electroadvanced oxidation process regeneration / V. Acevedo-García et al. *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 242. 116796. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116796>

79. Clifford D., Zhang Z. Modifying ion exchange for combined removal of uranium and radium. *Journal - American Water Works Association*. 1994. Vol. 86, no. 4. P. 214–227. URL: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1994.tb06183.x>
80. Ince M., Kaplan Ince O. An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review. *International Journal of Pure and Applied Sciences*. 2017. Vol. 3, no. 2. P. 10–19. URL: <https://doi.org/10.29132/ijpas.358199>
81. Ince M., Ince O. K., Asam E., Önal A. Using food waste biomass as effective adsorbents in water and wastewater treatment for Cu(II) removal. *Atomic spectroscopy*. 2017. Vol. 38, no. 5. P. 142–148.
82. Guo X., Zhang S., Shan X.Q. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 151. P. 134–142.
83. Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores / D. Humelnicu et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 381. 120980. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120980>
84. Sorption of Heavy Metal Ions of Chromium, Manganese, Selenium, Nickel, Cobalt, Iron from Aqueous Acidic Solutions in Batch and Dynamic Conditions on Natural and Synthetic Aluminosilicate Sorbents / J. Flieger et al. *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 22. 5271. URL: <https://doi.org/10.3390/ma13225271>
85. Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 152, no. 1-2. P. 2–13. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>
86. Bangash F. K., Alam S., Iqbal M. Effect of Temperature on the Adsorption Behavior of Copper onto Carbonaceous Substrate. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 2001. Vol. 23, no. 4. P. 215–220.

87. Single and binary adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon derived from olive stones / T. Bohli et al. *Desalination and Water Treatment*. 2013. P. 1–7. URL: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.859099>
88. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances / O. Abollino et al. *Water Research*. 2003. Vol. 37, no. 7. P. 1619–1627. URL: [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00524-9](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00524-9)
89. Isotherm and Kinetic Study of Metal Ions Sorption on Mustard Waste Biomass Functionalized with Polymeric Thiocarbamate / D. Bulgariu et al. *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 10. P. 2301. URL: <https://doi.org/10.3390/polym15102301>
90. Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Processes / Eds.: W. Albrecht, H. Fuchs, W. Kittelmann. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 772 p.
91. Nonwovens: Process, Structure, Properties and Applications / Eds.: T. Karthik, PrabhaKaran C., R. Rathinamoorthy. 1st ed. New York: WPI Publishing, 2016. 358 p. <https://doi.org/10.1201/9781315365022>
92. Кучеренко Є. В., Будащ Ю. О., Плаван В. П., Литвинова О. І. Регулювання фізико-механічних властивостей нетканих матеріалів на основі волокнистих відходів. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2017. № 4 (112). С. 142–147.
93. Mielicka E. Types and suitability of yarns for knitting. *Advances in Knitting Technology* / Ed. by K. F. Au. Woodhead Publishing, 2011. P. 3–36.
94. Mufaddal Bagwala. Nylon 66 Fiber: Preparation, Properties and Applications. *Textilelearner*. URL: <https://textilelearner.net/nylon-66-fiber-applications/#more-1493>
95. Мала гірнича енциклопедія. В 3-х т. / за ред. В. С. Білецького. Донецьк: Донбас, 2004.

96. Borisover M., Davis J. A. Adsorption of Inorganic and Organic Solutes by Clay Minerals. *Developments in Clay Science*. 2015. Vol. 6. P. 33–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100027-4.00002-4>

97. Мінералого-петрографічний словник. Книга перша. Мінералогічний словник / укл.: В. С. Білецький, В. Г. Суярко, Л. В. Іщенко. Харків: НТУ «ХПІ», Київ: ФОП Халіков Р.Х. 2018. 444 с.

98. Uddin M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 308. P. 438–462. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>

99. Akisanmi P. Classification of Clay Minerals. *Mineralogy* / ed. by M. Rene. IntechOpen, 2022. DOI: 10.5772/intechopen.103841

100. Ecology, Science, Efficiency. *Möbius*. URL: <http://www.mobius.ua/en/index.html>

101. ISO 20158:2018. Текстиль. Визначення часу водопоглинання та водопоглинальної здатності текстильних матеріалів.

102. ISO 15496:2018. Текстиль. Вимірювання паропроникності текстилю з метою контролю якості.

103. ДСТУ ISO 3696:2003. Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння (ISO 3696:1987, IDT). URL: [http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id\\_doc=58881](http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=58881)

104. ДСТУ ISO 9073-3:2003. Матеріали текстильні. Методи випробування нетканих матеріалів. Частина 3. Визначення розривального навантаження та видовження під час розриву. URL: [http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id\\_doc=94935](http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=94935)

105. ДСТУ EN 13302:2019. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення динамічної в'язкості бітумного в'язучого з використанням ротаційного

віскозиметра (EN 13302:2018, IDT). URL:  
[http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id\\_doc=82165](http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=82165)

106. Аналітична хімія: підручник для вищих навчальних закладів / А. С. Алемасова та ін.; за ред. В. М. Зайцева. Донецьк: ДонНУ, 2009. 415 с.

107. Total reflection x-ray fluorescence analysis of light elements under various excitation conditions / C. Strelu et al. *X-Ray Spectrometry*. 1995. Vol. 24, no. 3. P. 137–142. URL: <https://doi.org/10.1002/xrs.1300240310>

108. Загальна хімічна технологія: методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів спеціальностей 161 – Хімічні технології та інженерія, 226 – Фармація / упор.: В. П. Плаван, І. О. Ляшок. Київ: КНУТД, 2017. 38 с.

109. A simple method for physical purification of bentonite / Z. Gong et al. *Applied Clay Science*. 2016. Vol. 119. P. 294–300. URL: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.031>

110. Pérez J. M. M., Pascau J. Image processing with ImageJ. Birmingham: Packt Publishing, 2013. 140 p. URL: [https://www.scirp.org/\(S\(lz5mqp453edsnp55rrgjt55.\)\)/reference/referencespapers.aspx?referenceid=2168809](https://www.scirp.org/(S(lz5mqp453edsnp55rrgjt55.))/reference/referencespapers.aspx?referenceid=2168809)

111. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938. Vol. 60, no. 2. P. 309–319. URL: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

112. Palchoudhury S., Baalousha M., Lead J. R. Chapter 5 – Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area, and Number) of Nanomaterials. *Frontiers of Nanoscience*. 2015. Vol. 8. P. 153–181. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099948-7.00005-1>

113. Jaroniec M., Kruk M., Sayari A. Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves. *Studies in Surface*

*Science and Catalysis*. 1998. Vol. 117. P. 325–332. URL: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)81008-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)81008-2)

114. Ravikovitch P. I., Haller G. L., Neimark A. V. Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998. Vol. 76-77. P. 203–226. URL: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00047-5)

115. Фозекош К. М., Макєєв С. Ю. Ідентифікація та кількісний аналіз метиленового синього. *Харківський природничий форум: матеріали I Міжнар. конф. мол. учен., м. Харків, 19–20 квіт. 2018 р. Харків: ХНПУ, 2018. С. 106–107.*

116. Halysh V., Pasalskiy B., Chykun N. Sorption properties of lignocellulosic waste from sugarcane processing. *Commodities and Markets*. 2019. Vol. 32, no. 4. P. 40–49. [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2019\(32\)04](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2019(32)04)

117. Hegyesi N., Vad R. T., Pukánszky B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge. *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 146. P. 50–55. URL: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.007>

118. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption / A. Gürses et al. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 269, no. 2. P. 310–314. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.004>

119. Capuano E., van Ruth S. M. Infrared Spectroscopy: Applications. *Encyclopedia of Food and Health* / Eds.: B. Caballero, P. M. Finglas, F. Toldra. Academic Press, 2016. P. 424–431. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00644-9>.

120. Jung G., Jung S. G., Cole J. Automatic Materials Characterization from Infrared Spectra Using Convolutional Neural Networks. *Chemical Science*. 2023. Vol. 14, no. 13. P. 3600–3609. URL: <https://doi.org/10.1039/d2sc05892h>

121. Surface modification of polyamide 6.6 fibers by enzymatic hydrolysis / M. Kanelli et al. *Process Biochemistry*. 2017. Vol. 59. P. 97–103. URL: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.06.022>
122. Bibliothek des Leders / hrsg. H. Herfeld. Bd. 3. Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung / K. Faber, H. Herfeld; 2 Aufl. Frankfurt Am Main, 1990. 336 p.
123. Bertnet R. Alcuni punti di vista teorici sui tannini in generale. Gambier, Mirabolano, Tara e Sommacco. *Cuoio, Pelli, Materie Concianti*. 2001. Vol. 77, no. 4. P. 159–165.
124. Tara-aluminum tanning as an alternative to traditional chrome tanning: development of a pilot-scale process for high-quality bovine upper leather / S. Vitolo et al. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2003. Vol. 98, no. 4. P. 123–131.
125. Cavington A. D., Shi B. High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 1. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 1998. Vol. 82, no. 2. P. 64–71.
126. Huang H., Yan L., Guo Y., Lin H. L., Chen L., Yang L. F. Morphological, mechanical and thermal properties of PA6 nanocomposites Co-Incorporated with Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphene oxide fillers. *Journal of Polymer*. 2019. Vol. 188. P. 122119. URL: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122119>
127. Preparation and Characterization of Hydrophilic Wetting-Modified Polyamide Fibers / L. Li et al.; ed. by M. Semsarilar. *Advances in Polymer Technology*. 2020. Vol. 2020. 8475497. URL: <https://doi.org/10.1155/2020/8475497>
128. Yu S., Oh K. H., Hong S. H. Effects of silanization and modification treatments on the stiffness and toughness of BF/SEBS/PA6, 6 hybrid composites. *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 173. 106922. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106922>



129. Будащ Ю. О., Кучеренко Є. В., Плаван В. П., Фещенко Я. В., Верейко О. І. Порівняльний аналіз розмірних характеристик недеревних волокон різної природи. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2018. № 1. С. 43–50. URL: <https://doi.org/10.30857/1813-6796.2018.1.5>

130. Порівняльний аналіз розмірних характеристик частинок гібридних та мінеральних адсорбентів для процесів водоочищення / Будащ Ю., Плаван В., Тарасенко Н., Іщенко О., Петрунько Р *Технічні науки та технології*. 2022, 3(29). С.114-125. URL: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-3\(29\)-114-125](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-3(29)-114-125)

131. Handbook of clay science / Eds.: F. Bergaya, G. Lagaly. 2nd Edition. Elsevier, 2013. 1752 p. URL: <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-clay-science/bergaya/978-0-08-099364-5>

132. Будащ Ю. О., Ступа В. І., Лубська М. В., Пушкаренко К. В., Силенок І. П. Визначення розмірних характеристик частинок глинопорошків як нанонаповнювачів полімерних композицій. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2019. № 5. С. 122–131. URL: <http://dx.doi.org/10.30857/1813-6796.2019.5.14>

133. Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням природних адсорбентів. Сакалова Г. В. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням природних адсорбентів: монографія / Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич. – Вінниця: ВДПУ ім. Михайла Коцюбинського. – 2019. – 92 с.

134. М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич, А. О. Братушак. Дослідження здатності глинистих сорбентів до адсорбції іонів важких металів. Дослідження здатності глинистих сорбентів до адсорбції іонів важких металів / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич, А. О. Братушак // Сталій розвиток ХХІ століття: управління, технології, моделі – Дискусії 2016: колективна

монографія / за наук. ред. проф. Хлобистова Є. В. – Черкаси: видавець Чабаненко Ю., 2016. – 590 с, С.575–585.

135. Handbook of clay science / Eds.: F. Bergaya, G. Lagaly. 2nd Edition. Elsevier, 2013. 1752 p. URL: <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-clay-science/bergaya/978-0-08-099364-5>

136. Hill T., Lewicki P. Statistics: methods and applications: a comprehensive reference for science, industry, and data mining. StatSoft, Inc, 2006. 832 p.

137. Anbia M., Hariri S. A. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3. *Desalination*. 2010. Vol. 261, no. 1–2. P. 61–66. URL: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.030>

138. Muzakky M., C S. Modification of Three Types of Bentonite with Zirconium Oxide Chloride (ZOC) of Local Products Using Intercalation Process. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 16, no. 1. P. 14. URL: <https://doi.org/10.22146/ijc.21171>

139. Anirudhan T. S., Ramachandran M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015. Vol. 95. P. 215–225. URL: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.003>

140. Bennett R., Hulbert M. Clay microstructure. Springer Science & Business Media, 2012. 172 p.

141. Evans R., Marconi U. M. B., Tarazona P. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1986. Vol.82, no. 10. P. 1763–1787. URL: <https://doi.org/10.1039/F29868201763>

142. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing et al. *Pure and Applied Chemistry*. 1985. Vol. 57, no. 4. P. 603–619. URL:

<http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>

143. Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism / I. Chaari et al. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1223. 128944. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128944>

144. Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption behaviors / J. Zhu et al. *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 159. P. 60–67. URL: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.019>

145. Akpomie K. G., Dawodu F. A. Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 2016. Vol. 5, no. 1. P. 1–12. URL: <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2016.01.003>

146. Chen F., Zheng Q., Ding X., Lu S., Zhao H. Pore size distributions contributed by OM, clay and other minerals in over-mature marine shale: A case study of the Longmaxi shale from Southeast Chongqing, China. *Marine and Petroleum Geology*. 2020. Vol. 122. 104679. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104679>.

147. Fu S., Fang Q., Li A., Li Z., Han J., Dang X., Han W. Accurate characterization of full pore size distribution of tight sandstones by low-temperature nitrogen gas adsorption and high-pressure mercury intrusion combination method. *Energy Science & Engineering*. 2021. Vol. 9, no. 1. P. 80-100.

148. Adsorption of Methylene Blue on the Composite Sorbent Based on Bentonite-Like Clay and Hydroxyapatite / A. I. Vezentsev et al. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 18, no. 4. P. 733. URL: <https://doi.org/10.22146/ijc.37050>

149. Тарасенко Н. В., Плаван В. П., Будащ Ю. О., Ткаченко І. М. Дослідження сорбційних властивостей волокнистих матеріалів, модифікованих глинистими мінералами. *Технології та інжиніринг*. 2021. № 3. С. 70–78. URL:

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.3.7>

150. Marcinčin A. Modification of fiber-forming polymers by additives. *Progress in Polymer Science*. 2002. Vol. 27, no. 5. P. 853–913.

URL: [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(02\)00002-3](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(02)00002-3)

151. Плаван В., Тарасенко Н., Дутчин Т., Будащ Ю. Регулювання сорбційної здатності комбінованих волокнистих матеріалів, наповнених глинистими мінералами. *Технічні науки і технології*. 2021. № 4 (26). С. 113–120.

152. Cellulosic Sorption Filter Materials with Surface Flocculation Activity—A Hopeful Anticipation of Water Purification / M. Milichovský et al. *Journal of Water Resource and Protection*. 2014. Vol. 06, no. 03. P. 165–176.

URL: <https://doi.org/10.4236/jwarp.2014.63022>

153. Duong D. D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. London: Imperial College Press. 1998. P. 347.

154. Faith A. Morrison, Understanding Rheology, Oxford University Press, New York, 2001, 560 p.

155. Preparation of Filtration Sorptive Materials from Nanofibers, Bicofibers, and Textile Adsorbents without Binders Employment / P. Otrisal et al. *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8, no. 8. 564. URL: <https://doi.org/10.3390/nano8080564>

156. U.S. Patent 4976858, МПК В01D 39/14, 1990

157. Мальований М.С., Петрушка І.М., Сакалова Г.В., Василінич Т.М. Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого – економічних, туристичних та екоінформаційних систем: монографія / за ред. Мальованого М.С. Львів: В-во Львівської політехніки, 2015. –340с.

## ДОДАТОК А

ЗАТВЕРДЖЕНО

Проректор з наукової та інноваційної  
діяльності  
проф. Л.М. Галушак-Сфіменко

« 13 » 09 2023 р.



АКТ

впровадження у навчальний процес і наукову діяльність  
результатів дисертаційної роботи  
Тарасенко Наталії Владасівни

Даний акт складено про те, що результати дисертаційної роботи Тарасенко Н.В. впроваджено в навчальний процес і наукову діяльність кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД.

1. Результати дисертаційної роботи використані при підготовці кваліфікаційних робіт магістрів за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія, де здобувач була консультантом:
  - 1) Шевцова Дар'я Леонідівна гр. МгХВ-17 на тему «Розробка та дослідження хімічних волокон та нетканих матеріалів з сорбційними властивостями» (науковий керівник проф. Плаван В.П.);
  - 2) Авраменко Інна Павлівна гр. МгХВ-18 на тему: «Розробка технології одержання волокнистих матеріалів із сорбційними властивостями» (науковий керівник проф. Будах Ю.О.);
  - 3) Криницька Надія Миколаївна гр. МгПП-19 на тему «Розробка композиційного матеріалу із сорбційними властивостями на основі модифікованих синтетичних волокон» (науковий керівник проф. Плаван В.П.);
  - 4) Ткаченко Інна Миколаївна гр. МгХВ-20 на тему «Удосконалення технології отримання композитних матеріалів на основі волокнистих відходів» (науковий керівник проф. Плаван В.П.);
  - 5) Дутчин Тетяна Ігорівна гр. МгПП-21 на тему «Технологія одержання та дослідження властивостей функціональних матеріалів на основі волокнистих відходів» (науковий керівник проф. Плаван В.П.);
2. Дисертація виконана в рамках науково-дослідної роботи «Розробка комплексної технології очищення стічних вод з використанням поліфункціональних полімерних композиційних матеріалів з керованою структурою» (держбюджетна тема 16.04.75 ДБ, номер державної реєстрації № 0122U001821, 2022-2023 рр.).

На основі результатів дисертаційної роботи запропоновано метод спрямованого регулювання сорбційних властивостей композиційних матеріалів

шляхом наповнення волокнистої основи глинистими мінералами після їх кислотної активації. Введення в волокнисті матеріали високодисперсних частинок наповнювачів-адсорбентів дозволяє поєднувати сорбційні і фільтрувальні властивості, що підвищує ефективність очистки стічних вод підприємств легкої і хімічної промисловості від іонів важких металів. Отримані матеріали можуть бути в подальшому використані для розробки ефективних та екологічно безпечних технологій водоочищення для забезпечення населення чистою водою для різних потреб і збереження водних ресурсів.

3. Укладений ліцензійний договір № 31-08/23 від 31.08.2023 р. про продаж не виключної ліцензії на використання корисної моделі за патентом України № 147134 “Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу”, автори: Будащ Ю.О., Плаван В.П., Іщенко О.В., Резанова Н.М., Тарасенко Н.В., за заявкою № u202007326 з пріоритетом від 17.11.2020 р.

Результати дисертаційної роботи розглядались і були одногосно схвалені на засіданні кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження 12 вересня 2023 р., протокол № 2.

Зав. кафедри хімічних технологій  
та ресурсозбереження,  
д.т.н., проф.

Секретар кафедри ХТР



Вікторія ПЛАВАН

Оксана БУТЕНКО

**ЛІЦЕНЗІЙНИЙ ДОГОВІР № 31-08/23**  
**про продаж невиключної ліцензії**  
**на використання корисної моделі за патентом**

м. Київ

31 серпня 2023 р.

Київський національний університет технологій та дизайну (КНУТД), що іменується в подальшому "Ліцензіар", в особі проректора з наукової та інноваційної діяльності Ганущак-Єфіменко Людмили Михайлівни, що діє на підставі Наказу від 26.09.19 р. № 367, та Статуту, з однієї сторони,

І ТОВ «СПЕКТРУМ ПЕКІДЖІНГ» в особі директора Дубини Андрія Васильовича, що іменується надалі "Ліцензіат", з іншої сторони, беручи до уваги, що:

1. Ліцензіар є власником патенту № 147134, що стосується корисної моделі "*Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу*" за заявкою № u202007326 з пріоритетом від 17.11.2020 р. та володіє "ноу-хау".

2. Ліцензіат бажає одержати на умовах цього Договору ліцензію на використання корисної моделі, на яку отримано патент № 147134, з метою виготовлення, застосування, продажу, пропозиції до продажу та іншого введення в господарський оборот продукту, виготовленого на основі вказаної корисної моделі за патентом № 147134, з датою початку дії від 15.04.2021 р. та ознаками "ноу-хау".

Домовилися про нижченаведене:

### 1. Визначення термінів

Наступні терміни, що використовуються в даному договорі, означають:

1.1. "*Патент*" – отриманий Ліцензіаром патент України на корисну модель № 147134, на "*Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу*" за заявкою № u202007326 з пріоритетом від 17.11.2020 р.

1.2. "Продукція по ліцензії" - продукція, що буде виготовлятися на основі ліцензії: з використанням "*Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу*".

1.3. "Ноу-хау" – спеціальні знання, досвід, секрети, які належать до науково-технічних результатів, отриманих Ліцензіаром у процесі створення корисної моделі і які необхідні для виробництва продукції за ліцензією.

1.4. "Конфіденційність" – дотримання заходів щодо запобігання випадкового або навмисного розголошення відомостей, які стосуються патенту і "ноу-хау", третім особам.

1.5. "Звітний період" – період діяльності Ліцензіата по виконанню умов цього Договору поквартально.

1.6. "Територія" – територія України.

1.7. "Зона невиключного права" – країни, на які не поширюється дія патенту.

1.8. "Платежі нетто" – платежі, з яких усі можливі збори і податки сплачує Ліцензіар.

### 2. Об'єкт Договору

Загальні дані про об'єкт техніки (технології), що ліцензується:

*Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу* включає отримання цифрового зображення його поверхні, перетворення зображення в напівтонове та отримання текстурних характеристик матеріалу. При отриманні текстурних характеристик матеріалу визначають на вихідному напівтоновому зображенні точки локальних максимумів яскравості з попередньо заданим пороговим значенням, використовують їх для сегментації зображення за допомогою алгоритму водорозділу, де кожен локальний максимум належить окремому сегменту. Визначають розмірні

характеристики всіх сегментів на зображенні та розраховують такі текстурні характеристики композиційного матеріалу як неоднорідність, анізотропія, округлість, переважна орієнтація.

*Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу* може бути використаний для оптимізації та корегування змішувальних процесів, контролю якості композиційних матеріалів. Особливо актуальним це є для анізотропних форм композиційних матеріалів (плівки, листи, волокнисті матеріали), де коливання складу можуть привести до суттєвої неоднорідності їх оптичних і механічних властивостей.

### **3. Предмет договору**

3.1. Ліцензіар надає Ліцензіату на термін дії даного договору і за винагороду, яка сплачується Ліцензіатом, не виключну ліцензію на використання корисної моделі, що охороняється патентом № 147134, «Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу».

При цьому Ліцензіату надається право:

на виготовлення, застосування, продаж, рекламу та інше введення в господарський оборот продукції за ліцензією (зокрема, з використанням, при необхідності, спеціального обладнання, комплектуючих вузлів, деталей і сировини, що застосовуються Ліцензіаром на території).

При цьому Ліцензіар зберігає за собою право самому використовувати вищевказану корисну модель і продавати не виключні ліцензії на “Території” третім особам.

3.2. Ліцензіар передає Ліцензіату необхідну і достатню для використання корисної моделі по п. 3.1 технічну та іншу документацію, здійснює надання технічної та іншої допомоги.

### **4. Технічна документація**

4.1. Уся технічна документація, необхідна і достатня для виробництва продукції по ліцензії (Додаток 1), передається Ліцензіаром уповноваженому представнику Ліцензіата в Києві за адресою: 01011, м. Київ, вул. Мала Шияновська, 2 в 1 примірнику протягом 15 днів із дня вступу в силу цього договору.

4.2. Ліцензіат може розмножити документацію для своїх потреб, але при дотриманні зобов'язань по забезпеченню конфіденційності.

### **5. Удосконалення і поліпшення**

5.1. Протягом терміну дії цього договору сторони зобов'язуються негайно інформувати один одного про всі зроблені ними удосконалення і поліпшення, що стосуються патентів, продукції за ліцензією.

5.2. Сторони зобов'язуються в першу чергу пропонувати один одному всі вищезгадані удосконалення і поліпшення. Умови передачі цих удосконалень і покращень будуть погоджуватись сторонами додатково.

Удосконалення і поліпшення, що захищені патентами або по відношенню до яких подано заявки в Державну службу інтелектуальної власності України на отримання патентів, які створюються однією із сторін, вважаються такими, що належать їй.

У разі відмови будь-якої із сторін або неотриманні відповіді на пропозицію, що стосується використання удосконалень і покращень протягом 3-х місяців, сторони мають право пропонувати удосконалення і поліпшення третім особам.

### **6. Зобов'язання і відповідальність**

6.1. Ліцензіар заявляє, що на момент підписання даного Договору йому нічого не відомо про права третіх осіб, які могли бути порушені наданням даної ліцензії.



6.2. Ліцензіар заявляє про технічну здійсненність виробництва продукції за ліцензією на підприємстві (ах) Ліцензіата і про можливість досягнення показників, що передбачаються даним договором, за умови повного дотримання Ліцензіатом технічних умов і інструкцій Ліцензіара.

### **7. Платежі**

7.1. За надання прав, що передбачені цим договором, та за технічну документацію та іншу інформацію, що наведена в Додатку, Ліцензіат сплачує Ліцензіару винагороду у відповідності до наступного:

Ліцензіат сплачує виплату у розмірі 5000 грн. (п'ять тисяч гривень), в тому числі 833,33 грн. (вісімсот тридцять три грн, 33 коп.) ПДВ, на розрахунковий рахунок Ліцензіара протягом 30 днів від дати початку дії даного договору.

7.2. Всі виплати по цьому договору розуміються як платежі нетто на користь Ліцензіара.

7.3. Після припинення терміну дії даного договору його положення будуть застосовуватись до тих пір, поки не будуть остаточно врегульовані платежі, зобов'язання по яких виникли в період його дії.

### **8. Забезпечення конфіденційності**

8.1. Сторони беруть на себе зобов'язання гарантувати збереження конфіденційності отриманих від Ліцензіара технічної документації і інформації, що відносяться до виробництва продукції за ліцензією і спеціальної продукції.

Сторони вживатимуть всі необхідні заходи для того, щоб запобігти повному або частковому розголошенню вказаних відомостей або ознайомлення з ними третіх осіб без взаємної домовленості.

8.2. З переданою документацією, інформацією будуть ознайомлені тільки ті особи з персоналу підприємств Ліцензіата та його партнерів по кооперації, які безпосередньо пов'язані з виробництвом продукції за ліцензією.

8.3. У разі розголошення Ліцензіатом або його партнерами по кооперації відомостей, що містяться у наведеній документації і інформації, Ліцензіат відшкодує Ліцензіару понесені у зв'язку з цим збитки. Таку ж відповідальність несе Ліцензіар.

### **9. Захист прав, що передаються**

9.1. Протягом всього терміну дії даного договору Ліцензіат визнає і буде визнавати дійсність прав, що випливають з патентів Ліцензіара.

9.2. Ліцензіар зобов'язується підтримувати чинність дії патенту протягом всього терміну дії даного договору.

Якщо Ліцензіар має намір припинити підтримання дії патенту в силі, він завчасно інформує про це Ліцензіата і в цьому випадку врегульовує свої відносини, що витікають з даного договору, наступним чином повідомить про свій намір за 30 днів.

9.3. Про випадки протиправного використання третіми особами корисних моделей чи винаходів, які захищені патентами Ліцензіара на території, що стали відомими Ліцензіату, він негайно сповістить Ліцензіара.

У випадку, якщо Ліцензіату будуть пред'явлені претензії або позов з приводу порушення ним прав третіх осіб у зв'язку з використанням ліцензії по цьому договору, Ліцензіат сповістить про це Ліцензіара.

В обох випадках Ліцензіар зобов'язується врегулювати такі претензії або застосувати інші дії, що виключать виникнення витрат і збитків для Ліцензіата.

9.4. У разі, якщо Ліцензіат дійде висновку про доцільність патентування за кордоном винаходів чи корисних моделей Ліцензіара, по яких ще не отримано патенти, він доводить свою думку до відома Ліцензіара. Останній приймає рішення про доцільність правової охорони своїх винаходів чи корисних моделей за кордоном з урахуванням обґрунтування інтересів Ліцензіата.

Всі витрати, що пов'язані з таким патентуванням, розподіляються між сторонами за додатковою угодою.

9.5. У разі, якщо Ліцензіат дійде висновку про доцільність експорту за кордон продукції за ліцензією, він повідомляє про це Ліцензіара.

Порядок і валюта виплат на користь Ліцензіара у цьому випадку будуть погоджені сторонами додатково.

#### **10. Реклама**

10.1 Ліцензіат має право/зобов'язується вказувати у відповідних рекламних матеріалах, а також на продукції за ліцензією і спеціальній продукції, що випускається на його підприємствах, що ця продукція виробляється за ліцензією Ліцензіара.

#### **11. Розв'язання спорів**

11.1. У випадку виникнення спорів між Ліцензіаром і Ліцензіатом з питань, що передбачені даним договором, сторони вживають всіх заходів до вирішення їх переговорами між собою.

11.2. У випадку неможливості вирішення вказаних спорів переговорами, вони повинні бути вирішені в Господарському суді України.

#### **12. Термін дії договору**

12.1. Даний договір набуває чинності з дати підписання сторонами Договору і діє до 31 серпня 2024 р.

12.2. Кожна зі сторін має право достроково розірвати цей Договір шляхом направлення письмового повідомлення, якщо інша сторона не виконає будь-якої умови цього Договору. Однак стороні, що не виконала свого зобов'язання, буде надано 3 місяці для усунення порушення.

12.3. Якщо цей Договір буде достроково розірваний внаслідок порушення умов Договору Ліцензіатом, то він втрачає право використовувати винахід по п.3.1 у будь-якій формі і зобов'язаний повернути Ліцензіарові всю технічну документацію.

12.4. У випадку визнання патенту недійсним цілком або частково або при достроковому припиненні дії патенту до закінчення терміну дії цього Договору або через невиконання Ліцензіаром своїх зобов'язань цього Договору, сторони врегулюють свої відносини з врахуванням ст.ст. 6 і 9 цього Договору.

12.5. Після закінчення терміну дії цього Договору Ліцензіат має право використовувати винахід по п. 3.1, якщо сторони врегулюють питання щодо продовження дії цього договору за умовами, що зазначені у п.7.1.

При цьому зберігається зобов'язання про конфіденційність.

12.6 Договір може бути розірваний за взаємним погодженням сторін. Умови розірвання цього Договору повинні бути визначені сторонами за 3 місяці до його припинення.

#### **13. Інші умови**

13.1. Права та обов'язки кожної із сторін за цим договором не можуть бути переуступлені іншому громадянину або юридичній особі без письмового на те дозволу другої сторони, за виключенням випадків, що передбачені даним договором.

13.2. Всі зміни та доповнення до даного договору повинні бути здійснені у письмовій формі і підписані уповноваженими на це особами і ухвалені компетентними органами, якщо таке ухвалення необхідне.

13.3. У всьому іншому, що не передбачено даним договором, будуть застосовуватись норми цивільного і цивільно-процесуального права.

13.4. Цей договір укладено у м. Києві " 31 "серпня 2023 р. у двох примірниках.

### Юридичні адреси сторін та банківські реквізити

*Лицензіар:* Київський національний університет технологій та дизайну, 01011, м. Київ, вул. Мала Шияновська, 2, МФО 820172, р/р UA 698201720313211002201003551, ЄДРПОУ 02070890. Банк одержувача: ДКСУ, КПК 2201040, тел. 256-21-39

*Лицензіат:* (назва і реквізити підприємства) ТОВ «СПЕКТРУМ ПЕКІДЖІНГ», юридична адреса: 04086, м. Київ, вул. Олени Теліги, буд.41, Р/р UA 513218420000026000053060877, в ПАТ КБ "ПРИВАТБАНК" Київська філія, ЄДРПОУ 42526423 ІПІН 425264226594, тел. 068-174-65-65

### Додаток

Копія опису патенту на корисну модель № 147134, «Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу».

Від імені Ліцензіара  
Проректор з наукової та  
інноваційної діяльності  
КНУТД  
Ганущак-Сфіменко Л.М.

Підпис

Дата

М.П.

Начальник НДЧ

Галавська Л.Є.

Від імені Ліцензіата

Директор

Дубина А.В.

Підпис

Дата

М.П.

**СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Yrii Budash, Viktoriia Plavan, Nataliia Tarasenko, Olena Ishchenko, Maksym Koliada. Effect of Acid Modification on Porous Structure and Adsorption Properties of Different Type Ukrainian Clays for Water Purification Technologies. *Journal of Ecological Engineering*. 2023, 24(5). P. 210–221. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/161691> **Scopus**.
2. Тарасенко Н.В., Плаван В.П., Будащ Ю.О., Коляда М.К., Рачинська О.В. Дослідження хемосорбційних властивостей волокнистих сорбентів для очищення стічних вод від іонів Fe<sup>3+</sup>. *Вісник КНУТД. Технічні науки*. 2019, 5(138). С. 150-159. DOI: <https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.17> **Фахове видання**.
3. Тарасенко Н. В., Плаван В. П., Будащ Ю. О., Ткаченко І. М. Дослідження сорбційних властивостей волокнистих матеріалів, модифікованих глинистими мінералами. *Технології та інжиніринг*. 2021, 3. С. 14 – 23. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.3.7> **Фахове видання**.
4. Будащ Ю. О., Тарасенко Н. В., Плаван В. П., Затолокін І.М., Шилінцева Т.М. Вплив механічної активації на розмірні характеристики та форму частинок глинопорошків різного типу. *Технології та інжиніринг*. 2021, 4. С. 59-62. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.4.6> **Фахове видання**.
5. Плаван В. П., Тарасенко Н. В., Дутчин Т., Будащ Ю.О. Регулювання сорбційної здатності комбінованих волокнистих матеріалів, наповнених глинистими мінералами. *Технічні науки та технології*. 2021. 4(26). С.113-120. DOI: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2021-4\(26\)-113-120](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2021-4(26)-113-120) **Фахове видання**.
6. Будащ Ю., Плаван В., Тарасенко Н., Іщенко О., Петрунько Р. Порівняльний аналіз розмірних характеристик частинок гібридних та мінеральних адсорбентів для процесів водоочищення. *Технічні науки та технології*. 2022, 3(29). С.114-125. DOI: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-3\(29\)-114-125](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2022-3(29)-114-125) **Фахове видання**.

7. Плаван В. П., Іщенко О. В., Тарасенко Н. В., Будащ Ю. О., Колодій А. І. Застосування наповнених дисперсій водорозчинних полімерів для функціоналізації волокнистих матеріалів *Технології та інжиніринг*. 2023, 1(12). С. 73-85. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.1.7> **Фахове видання.**

8. Патент 147134, МПК G06T 7/40 (2017.01) Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу / Будащ Юрій Олександрович, Плаван Вікторія Петрівна, Іщенко Олена Володимирівна, Резанова Наталія Михайлівна, Тарасенко Наталія Владасівна (UA), заявник і патентовласник - Київський національний університет технологій та дизайну (UA). - № u 2020 07326; заявл. 17.11.2020; опубл. 14.04.2021, Бюл. №15, 2021р.

9. Plavan V., Tarasenko N., Kucherenko E., Rezanova N., Shevtsova D. Sorbents from chemical fibers and waste for purification waste from metal ions. *II International Scientific Conference «Advanced polymer materials and technologies: theory and practice»*. Multi-authored monograph. Kyiv, Ukraine, September, 2018; KNUTD: Kyiv, 2018; P. 194-201.

10. Nataliia Tarasenko, Yurii Budash, Viktoriia Plavan, Maksym Koliada, R.Ya. Petrunko Development of a method of acid-polymeric surface modification of clay minerals for wastewater treatment. *Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities*. Multi-authored monograph. Kyiv, Lviv, Ukraine, 2022; LPNU, KNUTD: Kyiv, Lviv 2022; P. 32-37

11. Тарасенко Н.В., Плаван В.П., Кучеренко Є.В., Шевцова Д. Очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою волокнистих сорбентів. Тези доповідей *VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*. Київ, Україна, 11-13 квітня, 2018; «КПІ ім. Ігоря Сікорського»: Київ, 2018; С.188.

12. N. Tarasenko, V. Plavan, M. Koliada. Improvement of the fibrous sorbents properties for wastewater treatment from iron ions. *Open Readings 2019*. 62

*International conference for students of physics and natural sciences. Vilnius, Lithuania, March 19-22, 2019; P.172.*

13. Тарасенко Н.В., Плаван В.П. Процес хемосорбції іонів d- металів модифікованими хімічними волокнами. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі*, Тези доповідей XVIII Всеукраїнської наукової конференції молодих учених та студентів. Т. 2, Київ, Україна, 18-19 квітня 2019; КНУТД: Київ, 2019; С. 435-436.

14. Тарасенко Н.В., Юзупкіна Є.Є. Використання відходів легкої промисловості для очищення стічних вод від іонів важких металів. *Сучасний вектор розвитку науки*. Збірка наукових матеріалів XXXIX Міжнародна науково-практична інтернет-конференція. Ч.8, Вінниця, Україна, 20 січня, 2020; С.54-56.

15. Tarasenko N., Koliada M., Plavan V., Budash Yu. Obtaining the hybrid fibrous materials with adsorption properties. *Chemistry and Chemical Technology 2021*. Book of abstracts 16th International Conference Lithuanian Chemical Society. Vilnius, Lithuania, September 24, 2021; P.20.

16. Тарасенко Н.В. Аналіз існуючих видів сорбентів для процесів сорбції нафтопродуктів з поверхні води. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*. Збірник матеріалів V Всеукраїнської наукової конференції. Житомир, Україна, 15 квітня 2021; ЖДУ ім. Івана Франка: Житомир, 2021; С. 47-48.