

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Вінницький національний технічний університет

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

САНДУЛ ОЛЬГА МИКОЛАЇВНА

УДК [502.174+628.477.2:66.081+628.316.12](043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
КОМПЛЕКСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ
ПОЛЮТАНТІВ НА СУМІШЕВИХ СОРБЕНТАХ

183 – Технології захисту навколишнього середовища
18 – Виробництво та технології

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

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

_____ Ольга Сандул

Наукові керівники Ранський Анатолій Петрович, доктор хімічних наук,
професор

Сакалова Галина Володимирівна, доктор технічних наук,
професор

Вінниця 2026

АНОТАЦІЯ

Сандул О. М. Комплексні технології вилучення промислових поліютантів на сумішевих сорбентах. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертаційна робота на здобуття ступеню доктора філософії в галузі знань 18 – «Виробництво та технології» за спеціальністю 183 – «Технології захисту навколишнього середовища». – Вінницький національний технічний університет, Вінниця, 2026.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-практичного завдання сорбційного вилучення та комплексної переробки промислових поліютантів, що дозволяє покращити екологічний стан довкілля та отримати нову високоліквідну продукцію з доданою вартістю – пластичні мастила.

Аналіз літературних джерел показав, що переробка відходів у нові функціональні матеріали чи продукти є перспективним напрямком поводження з ними, однак на сьогодні таких технологічних розробок вкрай недостатньо. Простим, технологічним і ефективним методом вилучення поліютантів різної природи з рідких відходів/стічних вод є адсорбція. В значній кількості робіт вуглецеві та природні мінеральні сорбенти досліджені як ефективні матеріали для очищення водних середовищ від органічних і неорганічних речовин. Проблемним при цьому виступає питання модифікування природних сорбентів з метою покращення сорбційних властивостей, селективності щодо певних поліютантів і, відповідно, зменшення технологічних витрат при їх цільовому використанні. Крім того, актуальною є проблема накопичення відпрацьованих сорбентів. Шляхами її вирішення є їх регенерація для повторного застосування в водоочисних процесах та переробка з метою повторного використання в інших галузях. В рамках циркулярної економіки відпрацьовані сорбенти з вилученими

поллютантами є сировинними компонентами для отримання затребуваної продукції.

В роботі використовували відпрацьовану суміш активованого вугілля (AB) марки Decolar A та кізельгуру (K) марки Bekogur 200 та Bekogur 3500 (виробник E. Begerow Gmb H&Co, Deutschland) виробництва безалкогольних напоїв на ПП «ВФ «Панда» (м. Вінниця). Активування та регенерацію відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) проводили стадійною обробкою водою, 0,5–1,0 % розчином лугу (KOH, NaOH) та 1,0–4,0 % розчином кислоти (HCl, HNO₃) з досягненням сорбційної ємності за йодом в 87,7–100,0 %. Як об'єкти комплексної переробки/вилучення досліджувались: головна фракція сирого бензолу з вмістом CS₂ 32,8 % (ПАТ «Ясинівський коксохімічний завод», Донецька обл.); непридатні пестицидні препарати (сільськогосподарські підприємства «Родючість» та «Білопілля», Вінницька обл.); промивні води процесів міднення та цинкування сталевих виробів (ПАТ «Вінницький завод «Маяк») з концентрацією йонів Cu²⁺ 450–1500 мг/дм³, йонів Zn²⁺ 500–1100 мг/дм³; відпрацьована гідравлічна олива AW-46 (виробник Chevron Belgium NV, Бельгія), надана ТОВ Торговий дім «Фаворит Авто Вінниця»; стічні води підприємств молочної галузі. Для вирішення поставлених завдань були використані такі методи дослідження: рентгенофазовий аналіз; інфрачервона спектроскопія; потенціометричне титрування; комплексонометричне титрування. Фізико-хімічні характеристики олив визначали за стандартними методиками діючих нормативних документів; дослідження триботехнічних властивостей розроблених C, N, S-вмісних пластичних мастил проводили в парі тертя «ролик–ролик» на машині тертя СМЦ-2; статистичну обробку отриманих експериментальних даних здійснювали з використанням пакету прикладних програм Microsoft Excel 2016 (for Windows 10).

Встановлено можливість використання регенованого сорбенту (AB + K) для очищення стічних вод молокопереробної промисловості від

молочної та 2-амінопропіонової кислоти з досягненням ступеню вилучення, відповідно, в 95 та 96 %.

Визначено, що за раціональних умов (час сорбції 4,5 год, доза сорбенту 150 г/дм³; pH = 5,5) ступінь вилучення йонів Cu²⁺ з промивних вод гальванічних виробництв регенерованим сорбентом (AB + K) складає 95,8 %, тоді як у випадку його модифікування натрій N,N-діетилдитіокарбаматом ступінь вилучення досягає 98,8 %, а доза сорбенту при цьому зменшується у 4,3 рази. Виявлено значно нижчу ефективність досліджених сорбентів щодо йонів Zn²⁺. За раціональних умов (час сорбції 3,5 год; доза сорбенту 200 г/дм³; pH = 5,5) ступінь вилучення йонів Zn²⁺ складає 32,5 % і 65 %, відповідно, регенерованим і модифікованим сорбентами при зменшенні дози останнього лише у 1,7 рази. Ізотерми сорбції йонів Cu²⁺ та Zn²⁺ проаналізовано з використанням моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна та Дубініна-Радускевича. Показано, що сорбційні рівняння Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна описують експериментальну ізотерму купруму(II) на більш протяжній ділянці, ніж рівняння Дубініна-Радускевича. Найкраще сорбція йонів Zn²⁺ узгоджена з моделлю ізотерми Ленгмюра. Розраховані константи цих рівнянь.

Мінеральний склад регенерованого сумішевого сорбенту встановлено рентгенофазовим аналізом: SiO₂-кристоболіт (85–95 %) та SiO₂-α-кварц (3–6 %), аморфна фаза 3–15 % та слідові кількості каоліну. У випадку модифікованого сорбенту після вилучення йонів Cu²⁺ в спектрах РФА зафіксована аморфна фаза біс-N,N-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) в кількості 1–2 %. Визначено, що ІЧ-Фур'є спектри модифікованої поверхні сумішевого сорбенту містять класичні поглинання органічних фрагментів карбону (M–OH, –OH, –C(=O)O⁻), кремнезему (Si–OH, Si–O–Si) та топохімічно утвореної сполуки біс-N,N-(діетилдитіокарбамато)купруму(II). Зафіксовані поглинання зв'язку Cu–S (399 см⁻¹) однозначно засвідчують про утворення на поверхні сорбенту (AB + K) хелату купруму(II).

Вилучені з використанням сумішевого сорбенту (AB + K) хімічні складові промислових відходів та регенеровані оливи запропоновано утилізувати у складі мастильних матеріалів. Створення нових мастильних матеріалів є одним із напрямків зменшення витрат енергії, природних ресурсів та викидів вуглекислого газу в атмосферу за рахунок зниження тертя та зношення машин і механізмів. Розроблена принципова схема комплексної переробки відходів різних промислових виробництв з отриманням нових C, N, S-вмісних пластичних мастил. Особливістю цієї схеми є послідовна хімічна взаємодія окремих складових промислових відходів з отриманням кінцевого технічного продукту.

Встановлено, що в результаті ступеневого модифікування дисперсної фази (активованого вугілля і кізельгуру) утворюється високоструктурований каркас нових C, N, S-вмісних пластичних мастил, який забезпечує їх високі триботехнічні властивості. Показано, що трибохімічні перетворення є динамічними, рівноважними та саморегулюючимися процесами (ефект «беззносності»/ вибіркоче перенесення металів), які спричиняють низькі зношення і тертя. Так, використання розроблених мастильних композицій в парі тертя «ролик – ролик» зменшило швидкість об'ємного зношування пар тертя в 11,4–12,2 рази в умовах обмеженого змащування та в 17,5–17,9 рази в умовах періодичного змащування порівняно із базовим промисловим мастилом Консталін-1.

Розроблено комбіновану технологічну схему регенерації мінеральних олив (дисперсійного середовища) та отримання модифікованої дисперсної фази, гомогенізація яких з введенням додатків (олеїнової кислоти, графіту, борорганічного додатку) в один реактор дає змогу отримати нові високоефективні C, N, S-вмісні пластичні мастила.

Проведено еколого-економічне обґрунтування ефективності виробництва розроблених C, N, S-вмісних пластичних мастил, складові яких – дисперсійне середовище і дисперсна фаза – отримані з відходів різних

промислових виробництв шляхом сорбційного вилучення хімічних речовин. Розрахований еколого-економічний ефект при виробництві 1 т мастила, який складає 198953 грн.

Наукова новизна одержаних результатів, що виносяться на захист дисертаційної роботи:

- отримало подальший розвиток дослідження шляхів регенерації та модифікування відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K), що дозволило зменшити енергоємність процесу регенерації та розширити можливості його повторного використання;

- отримало подальший розвиток дослідження сорбційних властивостей регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) відносно іонів Cu^{2+} . Визначено раціональні параметри здійснення сорбції; встановлено підпорядкованість сорбції іонів Cu^{2+} моделі кінетики псевдодругого порядку; порівняно експериментальні дані щодо сорбції з моделями ізотерм та встановлено, що сорбційні рівняння Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна в широкому інтервалі концентрацій, а Дубініна-Радущкевича в інтервалі концентрацій 450–800 мг/дм³ задовільно описують експериментальну ізотерму сорбції Cu^{2+} ;

- вперше вивчено умови сорбційного вилучення іонів Zn^{2+} регенованим (AB + K) та модифікованим натрій діетилдитіокарбаматом (AB + K)ДТКNa сумішевими сорбентами і встановлено нижчу ефективність сорбентів щодо вилучення іонів Zn^{2+} порівняно з йонами Cu^{2+} ;

- вперше досліджено послідовну (каскадну) взаємодію вилучених хімічних складових промислових відходів на регенованій поверхні сумішевого сорбенту, що дозволило запропонувати комплексний метод їх переробки та отримати новий цільовий продукт – C, N, S-вмісні пластичні мастила;

- вперше показано та експериментально обґрунтовано функціональну роль активованого сумішевого сорбенту (AB + K).

Досліджений сорбент (AB + K) не є інертною основою, а завдяки своїм активним центрам бере безпосередню участь в каскадних топохімічних перетвореннях;

- вперше досліджено рентгенофазовим та ІЧ-Фур'є спектральним методами модифіковану поверхню сорбенту та доведено утворення біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II);

- досліджено рентгенофазовим та ІЧ-Фур'є спектральним методами модифіковану поверхню сорбенту (AB + K) та доведено утворення біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II), який покращує протизношувальні та протизадирні властивості розроблених пластичних мастил, що дозволило утилізувати відпрацьований сорбент (AB + K)ДТКСu у їх складі.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблені спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру і способи переробки непридатних пестицидних препаратів та отримані 5 патентів на корисну модель (патенти України № 158466, № 154133, № 1599957, № 160444, № 160756).

- розроблена комбінована технологічна схема регенерації мінеральних олив/ дисперсійного середовища та отримання модифікованої дисперсної фази, гомогенізація яких в одному реакторі дає можливість отримати нові високоефективні C, N, S-вмісні пластичні мастила. Згідно з проведенням еколого-економічним обґрунтуванням еколого-економічний ефект складає 198953 грн/тонну.

Наукові і практичні розробки роботи використовуються в навчальному процесі ВНТУ підготовки здобувачів за спеціальностями «Екологія» і «Технології захисту навколишнього середовища» навчальних курсів «Технології переробки відходів» та «Загальна хімічна технологія».

Ключові слова: технології захисту довкілля, екологічна безпека, ресурсозбереження, енергоощадність, циркулярна економіка, рециклінг

відходів, управління відходами, комплексна переробка, очищення води, сорбція, промислові політанти, важкі метали, непридатні пестицидні препарати, сірковуглець, гальванічні відходи, стічні води, природні сорбенти, активоване вугілля, кізельгур, модифікування сорбентів, відпрацьовані сорбенти, утилізація, пластичні мастила.

ABSTRACT

Sandul O. M. Integrated technologies of industrial pollutants extraction on mixed sorbents. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation to obtain a degree of Doctor of Philosophy in the field of study 18 – «Production and Technologies» in specialty 183 – «Environmental Protection Technologies». – Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, 2026.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and practical task of sorption extraction and integrated processing of industrial pollutants, which allows improving the ecological state of the environment and obtaining new highly liquid value-added products – plastic lubricants.

An analysis of literature sources has shown that processing waste into new functional materials or products is a promising direction for their management; however, today such technological developments are extremely insufficient. Adsorption is a simple, technological, and effective method for extracting pollutants of various natures from liquid waste or sewage. In a significant number of studies, carbon and natural mineral sorbents have been investigated as effective materials for purifying aqueous media from organic and inorganic substances. A problematic issue here is the modification of natural sorbents to improve their sorption properties, selectivity of certain pollutants, and, accordingly, reduction of technological costs during their targeted use. In addition, the problem of the accumulation of spent sorbents is relevant. Ways to solve it include their regeneration for reuse in water purification processes and processing for reuse in other industries. Within the framework of the circular economy, spent sorbents with extracted pollutants are raw components for obtaining in-demand products.

The work utilized a spent mixture of activated carbon (AC) of the Decolar A brand and kieselguhr (K) of the Bekogur 200 and Bekogur 3500 brands (manufacturer E. Begerow GmbH & Co, Deutschland) from the production of non-alcoholic beverages at PE «VF «Panda» (Vinnytsia). Activation and regeneration of the spent mixed sorbent (AC + K) were carried out by step-by-step treatment

with water, a 0.5–1.0 % alkali solution (KOH, NaOH), and a 1.0–4.0 % acid solution (HCl, HNO₃) to achieve an iodine sorption capacity of 87.7–100.0 %. The following were investigated as objects of integrated processing/extraction: the head fraction of crude benzene with a CS₂ content of 32.8 % (PJSC «Yasynivka Coke Plant», Donetsk region); unusable pesticide products (agricultural enterprises «Rodiuchist» and «Bilopillia», Vinnytsia region); wash waters from the copper and zinc plating processes of steel products (PJSC «Vinnytsia Plant «Mayak») with a concentration of Cu²⁺ ions of 450–1500 mg/dm³, Zn²⁺ ions of 500–1100 mg/dm³; spent hydraulic oil AW-46 (manufacturer Chevron Belgium NV, Belgium) provided by LLC Trading House «Favoryt Auto Vinnytsia»; wastewater from dairy industry enterprises. To solve the delivered tasks, the following research methods were used: X-ray phase analysis; infrared spectroscopy; potentiometric titration; complexometric titration. The physicochemical characteristics of the oils were determined according to the standard methods of current regulatory documents; the study of the tribotechnical properties of the developed C, N, S-containing plastic lubricants was carried out in a «roller-roller» friction pair on an SMC-2 friction machine; statistical processing of the obtained experimental data was performed using the Microsoft Excel 2016 (for Windows 10) application package.

The possibility of using the regenerated sorbent (AC + K) for the purification of dairy industry wastewater from lactic and 2-aminopropionic acid with an extraction degree of 95 and 96 %, respectively, was established.

It was determined that under rational conditions (sorption time 4.5 h, sorbent dose 150 g/dm³; pH = 5.5), the extraction degree of Cu²⁺ ions from the wash waters of galvanic productions by the regenerated sorbent (AC + K) is 95.8 %, whereas in the case of its modification with sodium N,N-diethyldithiocarbamate, the extraction degree reaches 98.8 %, and the sorbent dose decreases by 4.3 times. A significantly lower efficiency of the investigated sorbents regarding Zn²⁺ ions was revealed. Under rational conditions (sorption time 3.5 h; sorbent dose 200 g/dm³; pH = 5.5), the extraction degree of Zn²⁺ ions is 32.5 % and 65 % by the

regenerated and modified sorbents, respectively, with the dose of the latter decreasing by only 1.7 times. The sorption isotherms of Cu^{2+} and Zn^{2+} ions were analyzed using the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich models. It is shown that the Langmuir, Freundlich, and Temkin sorption equations describe the experimental isotherm of copper(II) over a longer section than the Dubinin-Radushkevich equation. The sorption of Zn^{2+} ions best correlates with the Langmuir isotherm model. The constants of these equations were calculated.

The mineral composition of the regenerated mixed sorbent was established by X-ray phase analysis: SiO_2 -cristobalite (85–95 %) and SiO_2 - α -quartz (3–6 %), amorphous phase 3–15 %, and trace amounts of kaolin. In the case of the modified sorbent after the extraction of Cu^{2+} ions, an amorphous phase of bis-N,N-(diethyldithiocarbamato)copper(II) in the amount of 1–2 % was recorded in the XRD spectra. It was determined that the FT-IR spectra of the modified surface of the mixed sorbent contain classical absorptions of organic carbon fragments (M-OH , $-\text{OH}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$), silica (Si-OH , Si-O-Si), and the topochemically formed compound bis-N,N-(diethyldithiocarbamato)copper(II). The recorded absorptions of the Cu–S bond (399 cm^{-1}) unambiguously indicate the formation of a copper(II) chelate on the surface of the sorbent (AC + K).

The chemical components of industrial waste extracted using the mixed sorbent (AC + K) and regenerated oils are proposed to be utilized as part of lubricating materials. The creation of new lubricating materials is one of the directions for reducing energy costs, natural resource consumption, and carbon dioxide emissions into the atmosphere by reducing friction and wear of machines and mechanisms. A basic scheme for the integrated processing of waste from various industrial productions to obtain new C, N, S-containing plastic lubricants has been developed. A feature of this scheme is the sequential chemical interaction of individual components of industrial waste to obtain the final technical product.

It was established that as a result of the step-by-step modification of the dispersed phase (activated carbon and kieselguhr), a highly structured framework of new C, N, S-containing plastic lubricants is formed, which ensures their high

tribotechnical properties. It is shown that tribochemical transformations are dynamic, equilibrium, and self-regulating processes (the «wearlessness» effect / selective transfer of metals), which cause low wear and friction. Thus, the use of the developed lubricating compositions in a «roller – roller» friction pair reduced the volumetric wear rate of the friction pairs by 11.4–12.2 times under conditions of limited lubrication and by 17.5–17.9 times under conditions of periodic lubrication compared to the base industrial lubricant Konstalin-1.

A combined technological scheme for the regeneration of mineral oils (dispersion medium) and the production of a modified dispersed phase was developed, the homogenization of which, with the introduction of additives (oleic acid, graphite, organoboron additive) into a single reactor, makes it possible to obtain new highly effective C, N, S-containing plastic lubricants.

An ecological and economic justification of the efficiency of the production of the developed C, N, S-containing plastic lubricants was carried out, the components of which – the dispersion medium and the dispersed phase – were obtained from the waste of various industrial productions through the sorption extraction of chemical substances. The calculated ecological and economic effect in the production of 1 ton of grease is 198,953 UAH.

The scientific novelty of the obtained results submitted to the dissertation defense:

- the investigation of ways to regenerate and modify the spent mixed sorbent (AC + K) received further development, which allowed reducing the energy intensity of the regeneration process and expanding the possibilities of its reuse;
- the investigation of the sorption properties of the regenerated mixed sorbent (AC + K) regarding Cu^{2+} ions received further development. The rational parameters of carrying out sorption were determined; the compliance of Cu^{2+} ion sorption with the pseudo-second-order kinetics model was established; experimental sorption data were compared with isotherm models, and it was established that the Langmuir, Freundlich, and Temkin sorption equations in a wide

concentration range, and the Dubinin-Radushkevich equation in the concentration range of 450–800 mg/dm³ satisfactorily describe the experimental isotherm of Cu²⁺ sorption;

- the conditions of sorption extraction of Zn²⁺ ions by the regenerated (AC + K) and sodium diethyldithiocarbamate-modified (AC + K)ДTKNa mixed sorbents were studied for the first time, and a lower efficiency of the sorbents regarding the extraction of Zn²⁺ ions compared to Cu²⁺ ions was established;

- the sequential (cascade) interaction of extracted chemical components of industrial waste on the regenerated surface of the mixed sorbent was investigated for the first time, which allowed proposing an integrated method for their processing and obtaining a new target product – C, N, S-containing plastic lubricants;

- the functional role of the activated mixed sorbent (AC + K) was shown and experimentally substantiated for the first time. The investigated sorbent (AC + K) is not an inert base, but due to its active centers, it directly participates in cascade topochemical transformations;

- the modified sorbent surface was investigated for the first time using X-ray phase and FT-IR spectral methods, and the formation of bis(diethyldithiocarbamato)copper(II) was proven;

- the modified surface of the sorbent (AC + K) was investigated by X-ray phase and FT-IR spectral methods, and the formation of bis(diethyldithiocarbamato)copper(II) was proven, which improves the anti-wear and extreme-pressure properties of the developed plastic lubricants, allowing the utilization of the spent sorbent (AC + K)ДTKCu in their composition.

Practical significance of the obtained results:

- a method for regenerating a mixture of activated carbon and kieselguhr and methods for processing unusable pesticide products were developed, and 5 utility model patents were obtained (patents of Ukraine No. 158466, No. 154133, No. 1599957, No. 160444, No. 160756).

– a combined technological scheme for the regeneration of mineral oils / dispersion medium and the production of a modified dispersed phase was developed, the homogenization of which in a single reactor makes it possible to obtain new highly effective C, N, S-containing plastic lubricants. According to the conducted ecological and economic justification, the ecological and economic effect is 198,953 UAH/ton.

Scientific and practical developments of the work are used in the educational process of VNTU for the preparation of degree applicants in the specialties «Ecology» and «Environmental Protection Technologies» within the educational courses «Waste processing technologies» and «General chemical technology».

Keywords: environmental protection technologies, environmental safety, resource conservation, energy saving, circular economy, waste recycling, waste management, integrated processing, water purification, sorption, industrial pollutants, heavy metals, unusable pesticide products, carbon disulfide, galvanic waste, sewage, natural sorbents, activated carbon, kieselguhr, sorbent modification, spent sorbents, utilization, plastic lubricants.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Г. В. Сакалова, О. М. Сандул, А. П. Ранський, та Т. М. Василінич, «Очищення стічних вод молокопереробної промисловості сумішевыми сорбентами,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 3, с. 14–20. 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-174-3-14-20>. (Наукове фахове видання України, категорія «Б» зі спеціальності 183)

Особистий внесок автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та інтерпретації результатів.

2. А. П. Ранський, О. М. Сандул, Р. В. Коріненко, та О. А. Гордієнко, «Альтернативна енергетика. Повідомлення IV. Селективне очищення гідравлічної оливи AW-46,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 6, с. 19–26. 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-177-6-19-26>. (Наукове фахове видання України, категорія «Б» зі спеціальності 183)

Особистий внесок автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та інтерпретації результатів.

3. А.П. Ранський, О.М. Сандул, Р.В. Коріненко, О.А. Гордієнко, Б.В. Коріненко, «ІЧ-Фур'є спектральні та рентгенофазові дослідження топохімічних реакцій на поверхні сумішевого сорбенту в процесі отримання багатофункціональних пластичних мастил», *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 4, с. 38–48. 2025. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2025-181-4-38-48>. (Наукове фахове видання України, категорія «Б» зі спеціальності 183)

Особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу літературних джерел, їх систематизації, проведенні експериментальних досліджень, обробленні та інтерпретації результатів.

4. A. Ranskiy, O. Sandul, O. Gordienko, T. Titov, and N. Didenko. «Development of new C, S, N-containing plastic lubricants based on products from industrial waste integrated processing,» *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 1, no 6(127), pp. 13–21. 2024. <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.296622>. (Входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus)

Особистий внесок автора полягає у систематизації даних щодо переробки промислових відходів різних виробництв та проведенні експериментальних досліджень, обробленні та інтерпретації результатів.

5. O. Sandul, T. Titov, A. Kulyk, H. Sakalova, K. Shevchyk, and K. Petrushka, «Reuse of the spent sorbent mixture for wastewater treatment,» *Environmental Problems*, Vol. 9, no. 4, pp. 193–198. 2024. <https://doi.org/10.23939/ep2024.04.193>. (Входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus)

Особистий внесок автора полягає у систематизації даних щодо перспективності використання регенованих сорбентів в очищенні стічних вод та проведенні експериментальних досліджень, обробленні та інтерпретації результатів.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. О. М. Сандул, Т. С. Тітов, та М. В. Хутько, «Використання та регенерація активованого вугілля,» на *LII Науково-технічній конференції факультету будівництва, цивільної та екологічної інженерії*, Вінниця: ВНТУ, 2023. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/37462>.

7. О. М. Сандул, та Г.В. Сакалова, «Гальванічні промивні води хромування та методи їх сорбційного очищення,» на *LII Науково-технічній конференції факультету будівництва, цивільної та екологічної інженерії*, Вінниця: ВНТУ, 2023. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/37461>.

8. О. М. Сандул, Т. С. Тітов, Т. І. Сидорук, М. М. Томчук, «Природні сорбенти та їх активування», на *LIII Науково-технічній конференції факультету будівництва, цивільної та екологічної інженерії*, Вінниця: ВНТУ, 2024. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ir.lib.vntu.edu.ua/bitstream/handle/123456789/39909/%D0%9F%D1%80%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D1%96%20%D1%81%D0%BE%D1%80%D0%B1%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B8.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

9. О. М. Sandul, «New C,S,N-containing plastic lubricants as products of complex processing of industrial waste», на *IX Міжнародному з'їзді екологів*, Вінниця: ВНТУ, 2024. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/43411>.

10. Р. Коріненко, О. Сандул, А. Ранський, та Б. Коріненко, «Комплексна переробка різнопланових відходів у альтернативні джерела енергії», на *XII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»*, Львів: Видавництво Львівської політехніки, с. 216, 2024. Режим доступу: <http://apqip.lviv.ua/wp-content/uploads/2024/07/apqip-12-abstracts.pdf>.

11. A. Ranskiy, B. Korinenko, R. Korinenko, and O. Sandul, «The latest technologies of polyolefin waste processing», in *1st Scientific conference with international participation «Innovative Directions of Chemistry Development – 2024»*, Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://chempharm.onu.edu.ua/uk/naukova-diialnist/konferentsii>.

12. A. Ranskiy, O. Sandul, O. Gordienko, T. Titov, and R. Korinenko, «Obtaining modified thickeners by topochemical transformations on a solid surface», in *1st Scientific conference with international participation «Innovative Directions of Chemistry Development – 2024»*, Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://chempharm.onu.edu.ua/uk/naukova-diialnist/konferentsii>.

13. О. А. Гордієнко, А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, та О. М. Сандул, «Розроблення та дослідження нових пластичних мастил на основі вторинної сировини,» на *«Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants» IX International Scientific-Technical Conference*, Київ, 2023. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/37754>.

14. О. М. Сандул, А. П. Ранський, Т. І. Сидорук, та М. А. Рогатюк, «Сорбція, як метод регенерації/ очищення гідравлічних олив,» на *LIV Всеукраїнській науково-технічній конференції підрозділів ВНТУ*, Вінниця: ВНТУ, 2025. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ir.lib.vntu.edu.ua/bitstream/handle/123456789/46202/175303.pdf?sequence=2&isAllowed=y>.

Наукові праці, що додатково відображають наукові результати дисертації:

15. А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Т. І. Сидорук, М. В. Хутько, та О. М. Сандул, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних бензойної кислоти,» *Патент України № 154133*, 12.10.2023.

16. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Г. В. Сакалова, та Т. М. Василінич «Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру,» *Патент України № 158466*, 12.02.2025.

17. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, та Т. С. Тітов, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діетаноламонієвих солей похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти,» *Патент України № 160444*, 11.09.2025.

18. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, та Т. С. Тітов, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних феноксіоцтової кислоти,» *Патент України № 159957*, 24.07.2025.

19. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, та Т. І. Сидорук, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних γ -(арилокси)масляної кислоти,» *Патент України № 160756*, 09.10.2025.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ	24
ВСТУП	26
РОЗДІЛ 1 СТАЛИЙ РОЗВИТОК ТА КОМПЛЕКСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ЯК ВАЖЛИВИЙ КОМПОНЕНТ ПОКРАЩЕННЯ СТАНУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	33
1.1 Сталий розвиток та технології переробки відходів: можливості та перспективи використання	33
1.1.1 Нормативно-правова основа впровадження сталих технологій переробки відходів в Європейському Союзі та в Україні	33
1.1.2 Стан та перспективи переробки відходів в Україні	35
1.2 Переробка промислових відходів та можливе їх повторне використання	38
1.3 Використання адсорбції при очищенні стічної води та інших промислових відходів	46
1.3.1 Вуглецеві та природні мінеральні сорбенти та їх використання для вилучення політантів з водних розчинів	48
1.3.2 Утилізація відпрацьованих сорбентів	59
1.4 Висновки до першого розділу та обґрунтування задач наукових досліджень	61
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	63
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	80
2.1 Характеристики досліджених промислових об'єктів	80
2.2 Регенерація, модифікування і методи дослідження поверхні сумішевого сорбенту	84
2.2.1 Методики регенерації та модифікування сумішевого сорбенту	84
2.2.2 ІЧ-Фур'є спектральні та рентгенофазові методи дослідження поверхні сумішевого сорбенту	87

2.3 Вилучення поллютантів зі стічних вод деяких промислових виробництв	88
2.3.1 Методика сорбційного очищення стічних вод молочних виробництв від молочної і 2-амінопропіонової кислот.....	88
2.3.2 Методики сорбційного очищення промивних вод гальванічних виробництв від купрум(II) та цинк(II) катіонів	89
2.4 Методики очищення відпрацьованих олив та дослідження їх фізико-хімічних характеристик.....	92
2.5 Методики отримання та дослідження нових С, N, S-вмісних пластичних мастил.....	92
2.5.1 Методики отримання нових С, N, S-вмісних пластичних мастил.....	92
2.5.2 Дослідження триботехнічних властивостей нових С, N, S-вмісних пластичних мастил.....	94
2.6 Методи статистичної обробки експериментальних даних.....	96
2.7 Висновки до другого розділу.....	97
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	99
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНОГО ВИЛУЧЕННЯ ХІМІЧНИХ СКЛАДОВИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕГЕНЕРОВАНОГО СУМІШЕВОГО СОРБЕНТУ	104
3.1 Регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту та очищення стічних вод молокопереробної промисловості.....	104
3.1.1 Регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту	104
3.1.2 Очищення стічних вод молокопереробної промисловості.....	107
3.2 Адсорбційне очищення стічних вод гальванічних виробництв від йонів купруму(II) та цинку(II)	109
3.3 Дослідження топохімічних перетворень на поверхні сумішевого сорбенту	128
3.4 Регенерація відпрацьованих олив з використанням сумішевого сорбенту	135

3.5 Утилізація відпрацьованого сумішевого сорбенту у складі пластичних мастил.....	137
3.6 Висновки до третього розділу	141
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	144
РОЗДІЛ 4 ТРИБОТЕХНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ, ОТРИМАНИХ ПЕРЕРОБКОЮ РІЗНОПЛАНОВИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ.....	150
4.1 Триботехнічні характеристики складових нових С, N, S-вмісних пластичних мастил.....	154
4.2 Характеристика модифікованої дисперсної фази	157
4.2.1 Хемосорбційна модифікація поверхні активованого вугілля комплексом біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II)	157
4.2.2 Хімічна модифікація/ етерифікація поверхні кізельгуру моноетаноламіном та етиламін (N→В) бораном.....	159
4.3 Протизношувальні та протизадирні властивості С, N, S-вмісних пластичних мастил.....	162
4.4 Висновки до четвертого розділу	169
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	171
РОЗДІЛ 5 КОМПЛЕКСНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ РІЗНОПЛАНОВИХ ХІМІЧНИХ ВІДХОДІВ ТА ОТРИМАННЯ НОВИХ С, N, S-ВМІСНИХ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ.....	177
5.1 Технологічні особливості виробництва С, N, S-вмісних пластичних мастил на установці періодичної дії.....	177
5.2 Комплексна технологічна схема сорбційного очищення відпрацьованої оливи та виробництва пластичних мастил.....	179
5.3 Еколого-економічне обґрунтування виробництва С, N, S-вмісних пластичних мастил.....	182
5.4 Висновки до п'ятого розділу	186
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	188

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	191
Додаток А Список публікацій здобувача за темою дисертації	193
Додаток Б Результати статистичної обробки даних	198
Додаток В Акти впровадження.....	204
Додаток Г Кінетичні моделі сорбції.....	208
Додаток Д Моделі ізотерм сорбції	210

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ

Скорочення

ЄС	Європейський Союз
ТПВ	тверді побутові відходи
ПП	пестицидні препарати
АВ	активоване вугілля
К	кізельгур
(АВ + К)	сумішевий сорбент, що складається з активованого вугілля та кізельгуру
(АВ + К)ДТКNa	модифікований сорбент, до складу якого входить структурний фрагмент $[(\text{AB} + \text{K})] \cdot [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}]$
(АВ + К)ДТКСu	сорбент, що містить структурний фрагмент $[(\text{AB} + \text{K})] \cdot \{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2\text{Cu}\}$
ПМ	пластичні мастила
ВО	відпрацьована олива
МЕА	моноетаноламін
Боран	етиленамін($\text{N} \rightarrow \text{B}$)боран
ДТКNa	натрієва сіль N,N-диметилдитіокарбамінової кислоти
ІЧ-спектроскопія	інфрачервона спектроскопія
РФА	рентгенофазовий аналіз

Умовні позначення

A	адсорбційна ємність
V_0	об'єм розчину натрій тіосульфату, cm^3
m	маса, г
E	ступінь вилучення поллютанта, %

C_0	початкова концентрація поллютанту у розчині, мг/дм ³
C_p	рівноважна концентрація поллютанту, мг/дм ³
k_1	константа швидкості сорбції псевдопершого порядку, хв ⁻¹
k_2	константа швидкості сорбції псевдодругого порядку, г/(мг·хв)
$A_{\text{рівн}}$	рівноважна сорбційна ємність, мг/г
A_t	сорбційна ємність в момент часу t , мг/г
t	час сорбції, хв
A_m	гранична сорбція Ленгмюра
K_L	константа рівноваги Ленгмюра
K_F	константа рівноваги Фрейндліха
$1/n$	параметр, що вказує на інтенсивність взаємодії сорбент – сорбат
K_T	константа рівноваги Темкіна
b	константа моделі Темкіна
B	константа теплоти сорбції в рівнянні Темкіна
β	константа рівноваги в рівнянні Дубініна-Радущкевича
A_{DR}	гранична адсорбція Дубініна-Радущкевича
E	середня вільна енергія адсорбції в рівнянні Дубініна-Радущкевича
a	швидкість об'ємного зношення, м ³ /с
I_g	вагове зношення зразка пари тертя, кг
γ	густина матеріалу пари тертя, кг/м ³
τ	тривалість дослідження, с

ВСТУП

Обґрунтування вибору та актуальність теми дослідження.

Погіршення стану навколишнього середовища в Україні через накопичення промислових відходів, обсяг генерації яких складає ~ 420 млн т/рік, є однією з актуальних проблем, що впливає на екосистеми і здоров'я населення країни. Основним способом поводження з відходами в Україні на сьогодні залишається їх видалення – розміщення на полігонах і звалищах, а обсяги утилізації відходів є значно нижчими реальних можливостей. За сучасних умов через світове підвищення попиту на природні ресурси і матеріали, обумовлене зростанням чисельності населення та економічним розвитком, відходи розглядаються як вагомий вторинний сировинний ресурс. Вилучення відходів із звалищ, збільшення їх переробки та зменшення утворення відходів є важливими напрямками підвищення ефективності використання матеріальних ресурсів.

Перспективними є комплексні технології переробки відходів різних промислових виробництв, в яких відходи одного виробництва стають важливими вихідними сполуками іншого з отриманням затребуваної кінцевої продукції. Зокрема, одним із можливих варіантів ефективного використання відходів як вторинної промислової сировини є отримання нових мастильних матеріалів із функціональними експлуатаційними характеристиками. Зниження тертя та зношення машин і механізмів за рахунок створення нових мастильних матеріалів є одним із напрямків зменшення витрат енергії, природних ресурсів та викидів вуглекислого газу в атмосферу.

Для вилучення цінних компонентів з відходів використовують різноманітні методи, одним із простих та ефективних є адсорбція. Доцільність використання того чи іншого матеріалу як сорбенту визначається його складом, хімічною будовою та сорбційною ємністю, яку підвищують модифікуванням фізичними або хімічними методами. Для вирішення певних технологічних задач можна використовувати сорбційні матеріали різної природи (вуглецеві, природні мінерали, відходи промисловості та сільського господарства тощо). Розв'язанням проблеми накопичення відпрацьованих

сорбентів є повторна регенерація для відновлення їх сорбційних властивостей або утилізація їх шляхом застосування в технологіях отримання нових функціональних матеріалів.

Таким чином, дисертаційна робота направлена на вирішення важливого науково-практичного завдання сорбційного вилучення та комплексної переробки промислових поллютантів, що дозволяє покращити екологічний стан довкілля та отримати нову високоліквідну продукцію з доданою вартістю.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась згідно з планом науково-дослідних робіт Вінницького національного технічного університету за темами «Наукові засади енергозберігаючих та екологічно безпечних технологій переробки промислових та побутових відходів» (№ держ. реєстрації 0119u000497; 2019–2023 рр.) та «Розробка комплексних технологій переробки промислових відходів та раціонального використання відновних сировинних ресурсів для створення нових поліфункціональних матеріалів» (№ держ. реєстрації 0124u001586; 2024–2028 рр.).

Мета роботи – розроблення методів і технологій комплексного вилучення промислових поллютантів із використанням регенованого сумішевого сорбенту; отримання та дослідження нових C, N, S-вмісних пластичних мастил.

Задачі дослідження

- удосконалити методику регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту, який складається з активованого вугілля і кізельгуру (AB + K);
- дослідити можливість повторного використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для очищення стічних вод молокопереробних підприємств від молочної та 2-амінопропіонової кислот;
- дослідити вплив основних параметрів сорбції (часу сорбції, pH розчинів, дози сорбентів) на ефективність вилучення йонів Cu^{2+} , Zn^{2+} регенованим сумішевим сорбентом (AB + K) із промивних вод гальванічних виробництв;

- вивчити сорбцію йонів Cu^{2+} , Zn^{2+} в рівноважних умовах експериментально та моделюванням з використанням сорбційних рівнянь Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна і Дубініна-Радускевича;
- дослідити методами рентгенофазового аналізу та інфрачервоної спектроскопії проходження на поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) топохімічних реакцій та утворення біс-(діетилдитіокарбомато)купруму(II);
- дослідити можливість утилізації вилучених хімічних складових промислових відходів з використанням сумішевого сорбенту (AB + K) та регенованих олив у складі пластичних мастил та дослідити їх триботехнічні властивості;
- розробити комплексну технологію вилучення і переробки хімічних складових різнопланових відходів з отриманням нових C, N, S-вмісних пластичних мастил;
- провести еколого-економічне обґрунтування виробництва розроблених C, N, S-вмісних пластичних мастил.

Об'єкт дослідження. Процеси комплексного вилучення хімічних сполук із промислових відходів.

Предмет дослідження. Адсорбційне видалення поліутантів зі стічних вод деяких промислових виробництв; утилізація відпрацьованого сорбенту у складі мастильних матеріалів.

Методи дослідження. Сорбційну ємність регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) визначали титриметричним методом за йодом. Дослідження сумішевого сорбенту (AB + K) та його хімічно модифікованої поверхні проводили ІЧ-спектральним методом з використанням ІЧ-Фур'є спектрометра SRAffinity-1S Shimadzu (Японія) в діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ з максимальною роздільною здатністю $0,01\text{ см}^{-1}$. Наявність утворених на поверхні модифікованого сумішевого сорбенту фрагментів досліджували рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому $\text{Co-K}\alpha$ випромінюванні ($\lambda = 1,7902\text{ \AA}$). Сорбцію молочної і 2-амінопропіонової кислот сумішним сорбентом визначали методом потенціометричного титрування та фотометричним методом.

Ступінь вилучення катіонів Cu^{2+} та Zn^{2+} регенерованим та модифікованим сумішевими сорбентами визначали методом комплексонометричного титрування. Дослідження фізико-хімічних характеристик регенованих олив проводили за стандартними методиками відповідно до діючих нормативних документів. Дослідження триботехнічних властивостей нових пластичних мастил проводили на машині тертя типу СМЦ-2.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше досліджено послідовну (каскадну) взаємодію вилучених хімічних складових промислових відходів на регенованій поверхні сумішевого сорбенту (AB + K), що дозволило запропонувати комплексний метод їх переробки та отримати новий цільовий продукт – C, N, S-вмісні пластичні мастила;
- вперше показано та експериментально обґрунтовано функціональну роль активованого сумішевого сорбенту (AB + K). Досліджений сорбент (AB + K) не є інертною основою, а завдяки своїм активним центрам бере безпосередню участь в каскадних топохімічних перетвореннях;
- вперше досліджено рентгенофазовим та ІЧ-Фур'є спектральним методами модифіковану поверхню сорбенту (AB + K) та доведено утворення біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II), який покращує протизношувальні та протизадирні властивості розроблених пластичних мастил, що дозволило утилізувати відпрацьований сорбент (AB + K)ДТКСu у їх складі;
- вперше вивчено умови сорбційного вилучення йонів Zn^{2+} регенованим (AB + K) та модифікованим натрій діетилдитіокарбаматом (AB + K)ДТКNa сумішевими сорбентами і встановлено нижчу ефективність сорбентів щодо вилучення йонів Zn^{2+} порівняно з йонами Cu^{2+} ;
- отримало подальший розвиток дослідження шляхів регенерації та модифікування відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K), що дозволило зменшити енергоємність процесу регенерації та розширити можливості його повторного використання;

– отримало подальший розвиток дослідження сорбційних властивостей регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) відносно іонів Cu^{2+} . Визначено раціональні параметри здійснення сорбції; встановлено підпорядкованість сорбції іонів Cu^{2+} моделі кінетики псевдодругого порядку; порівняно експериментальні дані щодо сорбції з моделями ізотерм та встановлено, що сорбційні рівняння Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна в широкому інтервалі концентрацій, а Дубініна-Радущкевича в інтервалі концентрацій 450–800 мг/дм³ задовільно описують експериментальну ізотерму сорбції Cu^{2+} .

Практичне значення одержаних результатів полягає у комплексному вилученні хімічних складових деяких промислових відходів (непридатних пестицидних препаратів; головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв; промивних вод гальванічних виробництв) із використанням попередньо регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) виробництва безалкогольних напоїв з наступним отриманням нових C, N, S-вмісних пластичних мастил.

Результати виконаних в роботі досліджень з встановлення закономірностей впливу різних чинників (рН середовища, час, співвідношення сорбент – сорбат) на ефективність вилучення іонів Cu^{2+} , Zn^{2+} у гетерогенній системі: «сумішевий сорбент – промивні води гальванічних виробництв» дозволяють підібрати оптимальні умови проведення сорбційного процесу для конкретної технологічної задачі.

Результати дослідження сорбційних властивостей регенованого сумішевого сорбенту також дозволяють ефективно використовувати його при очищенні стічних вод молокопереробної промисловості та регенерувати ним відпрацьовані оливи. Такі технологічні засоби є не лише енерго- і матеріалозберігаючими, а і екологічно значущими, адже при цьому можливе повторне використання очищеної води в замкнених технологічних системах, а зменшення кількості промислових відходів сприяє покращенню екологічного стану навколишнього середовища.

Розроблено спосіб регенерації сумішевого сорбенту, способи переробки

пестицидних препаратів і отримано 5 патентів України на корисну модель.

Розроблена комбінована технологічна схема регенерації мінеральних олив/ дисперсійного середовища та отримання модифікованої дисперсної фази, гомогенізація яких в одному реакторі дає можливість отримати нові високоефективні С, N, S-вмісні пластичні мастила. Згідно з проведеним еколого-економічним обґрунтуванням еколого-економічний ефект складає 198953 грн/тонну.

Наукові і практичні розробки роботи використовуються в навчальному процесі підготовки здобувачів за спеціальностями «Технології захисту навколишнього середовища» і «Екологія» у Вінницькому національному технічному університеті у навчальних курсах «Технологія переробки відходів» та «Загальна хімічна технологія».

Особистий внесок здобувача. Постановка мети, визначення завдань досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка публікацій, обговорення висновків дисертаційної роботи здійснено спільно з науковими керівниками д. х. н., професором А. П. Ранським та д. т. н., професором Г. В. Сакаловою. Аналіз та систематизацію літературних джерел за темою досліджень, проведення експериментів, обробку експериментальних даних та апробацію отриманих наукових результатів роботи на наукових конференціях здійснено автором особисто.

Дослідження поверхні зразків сумішевого сорбенту (AB + K) методом рентгенофазового аналізу виконано в Навчально-науковому інституті «Український державний хіміко-технологічний університет» Українського державного університету науки і технологій (м. Дніпро) спільно з к. ф-м. н., старшим науковим співробітником О. С. Баскевичем. ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків виконано в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України (м. Київ) за сприяння PhD, наукового співробітника Коріненка Б. В. Регенерацію відпрацьованого сорбенту низькотемпературним піролізом здійснювали спільно з PhD Коріненком Б. В. Триботехнічні дослідження С, N, S-вмісних пластичних мастил проведені спільно з к. т. н. Дудкою А. М. в лабораторії динаміки триботехнічних систем

Навчально-наукового інституту «Український державний хіміко-технологічний університет» Українського державного університету науки і технологій (м. Дніпро). Здобувач висловлює подяку к. т. н., доценту кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Вінницького національного технічного університету Гордієнко О. А. за допомогу і цінні консультації при виконанні третього розділу роботи.

Результати досліджень у роботах, що опубліковані у співавторстві, підготовлено здобувачем особисто або за його безпосередньої участі.

Апробація результатів дисертації. Викладені у дисертаційній роботі положення висвітлено на таких наукових конференціях: LII, LIII Науково-технічна конференція факультету будівництва, цивільної та екологічної інженерії (Вінниця, ВНТУ, 2023, 2024); IX Міжнародний з'їзд екологів (Вінниця, ВНТУ, 2024); XII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, Львівська політехніка, 2024); 1st Scientific conference with international participation «Innovative Directions of Chemistry Development – 2024» (Одеса, Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024); «Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants» IX International Scientific-Technical Conference, (Київ, КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023); LIV Всеукраїнська науково-технічна конференція підрозділів ВНТУ, (Вінниця, ВНТУ, 2025).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 19 наукових праць, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях України, з яких 3 статті – у виданнях категорії Б, 2 статті – у виданнях, що включені до міжнародної наукометричної бази Scopus, 5 патентів України на корисну модель та 9 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із анотації, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку літературних джерел (232 найменування) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 219 сторінок, з яких на основний текст припадає 123 сторінки. Робота містить 30 рисунків і 47 таблиць.

РОЗДІЛ 1

СТАЛИЙ РОЗВИТОК ТА КОМПЛЕКСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ЯК ВАЖЛИВИЙ КОМПОНЕНТ ПОКРАЩЕННЯ СТАНУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

1.1 Сталий розвиток та технології переробки відходів: можливості та перспективи використання

1.1.1 Нормативно-правова основа впровадження сталих технологій переробки відходів в Європейському Союзі та в Україні

Світова політика впровадження концепції сталого розвитку стає на сьогодні все більш критичною [1], що зумовлено погіршенням стану навколишнього середовища, а також глобальними викликами в контексті погіршення клімату, збалансованого використання природних ресурсів та викопних джерел енергії. В галузі управління відходами одним з основних завдань є підвищення ефективності використання ресурсів при одночасному зменшенні викидів парникових газів [2]. Можна констатувати, що сьогодні переробку відходів визначено як ключовий компонент сталого управління ними [3, 4]. В рамках циркулярної економіки відходи розглядають як вихідну сировину, що формує кінцеві продукти з доданою вартістю [5]. Циркулярна економіка як модель виробництва та споживання, що мінімізує відходи, є ключовою частиною філософії сталого розвитку та зеленої економіки загалом [6]. Європейський Союз (ЄС) є світовим лідером з переробки відходів та впровадження циркулярної економіки у промислове виробництво [7], що підтверджено низкою амбітних документів і директив держав-учасниць. Перш за все, це Директива № 2008/98/Є про відходи (Рамкова директива про відходи), основною метою якої є перетворення країн ЄС на суспільство переробки, яке прагне уникнути утворення відходів та використовувати їх як ресурс [8]. Відповідно до Рамкової директиви активно

впроваджується відновлення (стаття 10), повторне використання та рециклінг / перероблення (стаття 11) промислових відходів.

По мірі виконання поставлених задач Рада ЄС переглядає і вносить зміни до Рамкової директиви. Так, 17.06.2024 р. Рада ЄС прийняла новий «загальний підхід» щодо цілеспрямованого перегляду Рамкової директиви про відходи з акцентом на харчові та текстильні відходи, яких в ЄС щорічно утворюється відповідно понад 58 млн т і 12,6 млн т [9].

Важливим при цьому є те, що для вступу до ЄС Україна зобов'язана адаптувати своє законодавство відповідно до європейського у сфері управління відходами. Тобто, ратифікована Угода про асоціацію Україна – ЄС [10] вимагає імплементувати в Україні три ключові директиви у сфері управління відходами: Директиву 2008 / 98 / ЄС про відходи, Директиву 1999 / 31 / ЄС про захоронення відходів та Директиву 2006 / 21 / ЄС про управління відходами видобувної промисловості.

Сьогодні правові засади Рамкової директиви про відходи імplementовані в Україні Законом «Про управління відходами» [11], яким розпочато реформу у сфері управління відходами в Україні та наближення національного екологічного законодавства до європейських стандартів. На виконання зазначеного Закону прийнято низку підзаконних нормативних актів [12, 13].

В Національному плані управління відходами до 2033 року [14] зазначено, що вторинне використання ресурсів і становлення рециклінгу відходів сьогодні є обов'язковою умовою розвитку будь-якої країни. При цьому сталий розвиток економіки пов'язаний з ефективним управлінням відходами. Хоча в нашій країні на законодавчому рівні зроблені прогресивні кроки щодо адаптації нормативно-правової бази у галузі управління відходами відповідно до стандартів ЄС, порівняно з іншими країнами Євросоюзу Україна поки що перебуває на початковому рівні щодо забезпечення ефективного та дієвого механізму управління відходами [15].

1.1.2 Стан та перспективи переробки відходів в Україні

Незважаючи на декларування пріоритетності проблеми відходів, на сьогодні збільшення та накопичення відходів не зупинене [14]. Приблизно 98 % припадає на відходи, що утворюються внаслідок економічної діяльності підприємств та організацій, 2 % – на відходи, що утворюються в домогосподарствах [16]. За даними Державної служби статистики, в Україні накопичено понад 25 млрд т відходів, з яких більше 4 млрд т – токсичні [6].

Обсяг утворення твердих побутових відходів (ТПВ) в Україні складає 10–12 млн т на рік, що складає в середньому 250–300 кг на рік на людину і має тенденції до зростання [17]. Основним способом поводження з ТПВ є їх вивезення і захоронення на полігонах та сміттєзвалищах. Станом на 2016 рік це склало 94 % від їх загального об'єму, і лише 5,8 % ТПВ перероблялось: 2,71 % – утилізувалось/ спалювалось; 3,09 % – спрямовувалось на інші сміттєпереробні комплекси; 0,003 % – компостувалось.

Згідно з [17] загальний обсяг промислових відходів, що зберігаються на полігонах та звалищах, починаючи з обліку 2010 року, складає 13,27 млрд т, а річний обсяг їх генерації – 419,2 млн т. Із загального річного обсягу промислових відходів утилізується лише незначна їх кількість (~12 %) [18]. Із небезпечних відходів, до яких відносять відходи електричного та електронного обладнання, відпрацьовані хімічні джерела струму, заборонені та непридатні для використання пестициди і отрутохімікати, медичні відходи, відпрацьовані мастила тощо, із яких в нашій країні утворюється понад 500 тис т/рік, переробляється лише 6 % [19]. Це значно менше порівняно з рівнем утилізації у країнах ЄС, де він становить від 11 % у Румунії до 68 % у Німеччині (у середньому приблизно 40%). Решта небезпечних відходів розміщується на полігонах і сміттєзвалищах.

В Україні загальна кількість санкціонованих полігонів перевищує 5 тис, з яких приблизно 5 % є перевантаженими, а 30 % не відповідають екологічним стандартам безпеки [19]; також існує 35 тисяч стихійних сміттєзвалищ [6]. Крім того, за експертними оцінками > 99 % працюючих

полігонів не відповідають європейській Директиві 1999 / 31 / ЄС про захоронення відходів [17].

В табл. 1.1 [20] наведено порівняння основних показників у сфері поводження з відходами в країнах ЄС та Україні, що вказує на критичну ситуацію в Україні у цій сфері.

Таблиця 1.1

Порівняння показників у сфері управління відходами в Україні та країнах ЄС

Показник	ЄС / середній рівень	Україна
Частка переробки відходів	> 45 %	< 10 %
Захоронення відходів на полігонах	< 30 %	~ 90 %
Кількість офіційних полігонів	~ 1500	> 5000
Наявність роздільного збору	превалює у всіх країнах	часткова
Використання термічної обробки	поширене	низький рівень
Компостування органічних відходів	високий рівень	низький рівень

Наведені в табл. 1.1 дані також вказують на неможливість вирішення проблеми відходів лише збільшенням кількості працюючих полігонів. Тобто, лише вивезення, захоронення або зберігання відходів не можна сприймати як основний спосіб поводження з ними. Необхідність впровадження сучасних методів переробки відходів очевидна і вимагає найшвидшого впровадження в Україні.

В табл. 1.2 [20] приведені основні методи переробки відходів у найбільш економічно успішних країнах світу та в Україні. Дані, подані в табл. 1.2, вказують на те, що в Україні не налагоджений на державному рівні роздільний збір/ сортування відходів, що в подальшому суттєво ускладнює їх утилізацію та переробку. Відсутність належного збору/ сортування відходів в Україні не дозволяє використовувати належним чином такі методи як компостування (рослинні та тваринні біоресурси, харчові відходи), термічні методи з високою генерацією тепла та електричної енергії/ когенерацію; практично відсутня на промисловому рівні в рамках циркулярної економіки вторинна переробка відходів та інших промислових ресурсів.

Таблиця 1.2

Основні методи переробки відходів у деяких країнах

Країна	Основні методи переробки	Рівень утилізації та переробки, %
Швеція	Роздільний збір, компостування, біогаз	~ 99
Швейцарія	Сортування, компостування	> 90
Японія	Спалювання з відновленням енергії	> 80
Бельгія	Термічна обробка, роздільний збір	~ 77
Нідерланди	Циклічна економіка, переробка вторинних ресурсів	75
Австрія	Компостування, біопаливо	~ 70
Німеччина	Механічно-біологічна обробка, термічна обробка	> 65
Південна Корея	Роздільний збір, спалювання з відновленням енергії	> 60
Франція	Переробка, спалювання з відновленням енергії	~ 50
Україна	Полігонне захоронення, обмежена переробка	< 10

Приведені вище дані вказують на те, що ситуація поводження з відходами в Україні є складною і має комплексний характер. Вочевидь, для реалізації ефективної системи управління відходами в Україні необхідна:

- подальша гармонізація національного законодавства з європейськими стандартами у галузі управління відходами, підвищення ефективності системи санкцій за порушення екологічного законодавства, що робить ефективним контроль за зберіганням і захороненням відходів на полігонах, а також сприятиме розвитку нових технологій їх переробки;

- розвиток інфраструктури роздільного збирання і сортування відходів на державному рівні, підвищення рівня екологічної свідомості, а також зацікавленості шляхом економічного стимулювання населення та бізнесу у такій діяльності, що сприятиме збільшенню обсягів якісно відсортованих відходів, придатних для подальшої переробки;

- запровадження чітких механізмів обліку обсягів утворення та структури відходів, що дозволить визначати їх реальний ресурсний потенціал;

- розвиток (модернізація) інфраструктури (спеціалізованих підприємств) з переробки/ використання відходів як вторинної промислової сировини;
- залучення міжнародних інвестицій та приватного капіталу через створення привабливих умов (субсидії, податкові пільги) та співпрацю з міжнародними екологічними фондами для розвитку підприємництва у сфері утилізації відходів;
- інтеграція інноваційних технологій передових країн світу в економіку та промисловість країни, що забезпечить високий рівень виробництва енергії та переробки відходів.

Розвиток ринку утилізації/ переробки відходів в нашій країні є важливим завданням для забезпечення екологічної безпеки та сталого розвитку України [19].

1.2 Переробка промислових відходів та можливе їх повторне використання

Відходи однієї галузі промисловості можуть бути цінною вихідною сировиною іншого виробництва [21–23]. В рамках циркулярної економіки технологічні процеси переробки сировини, виробництва готової продукції, утворення та переробки промислових відходів, очищення рідких відходів/ стічних вод мають бути логістично пов'язані, подібно до промислових циклічних процесів [24]. Тобто, ефективна реалізація основних принципів циркулярної економіки «відходи – сировина» можлива у межах замкнених/ інтегрованих технологічних циклів з повторним використанням як технічної води, так і різноманітних відходів. Так, в роботі [25] регенеровано відпрацьований сорбент харчової галузі промисловості і з його використанням досліджено сорбційне вилучення політантів (іонів купруму(II) та сульфід-іонів) із стічних вод різних промислових виробництв. Проведені дослідження інтегровано в єдиний технологічний цикл отримання

нових пластичних мастил спеціального призначення.

Відходи харчової галузі промисловості. Сучасні харчові технології пов'язані з переробкою великої кількості органічної сировини та використанням складних технологій, багаточисельних технологічних операцій, в результаті чого окрім кінцевого продукту харчування утворюється побічна сировина (сироватка, жири, лактоза, молочні білки, м'яса, жом, сивушні масла, синтетичні органічні сполуки тощо) та технологічні відходи виробництва (забруднена технологічна вода, відпрацьовані природні та синтетичні сорбенти). Тобто, під час переробки органічної сировини окрім цільового продукту утворюється велика кількість цінних відходів виробництва, які в свою чергу можуть підлягати вторинній переробці. Ще однією особливістю молочних, м'ясо-, рибопереробних, олійно-екстракційних, пивоварних, цукрових та інших підприємств харчової промисловості є утворення величезної кількості забруднених стічних вод, що підлягають обов'язковому очищенню. Такі стоки містять компоненти перероблювальної сільськогосподарської сировини, що, як і більшість речовин біологічної природи, підлягають активному окисненню. Завдяки чому скидання таких стічних вод без їх попереднього очищення неможливе, оскільки їхнє надходження у природні водойми призводить до погіршення умов життєдіяльності гідробіонтів через те, що на окиснення цих речовин витрачається кисень, розчинений у воді, який є одним із найважливіших умов життєдіяльності водної біоти [26]. Таким чином, вищезазначене вказує на значний негативний вплив харчових виробництв на довкілля, адже утворення промислових відходів в рамках одного виробничого процесу є неминучим [27].

Переважає більшість стічних вод харчової промисловості утворюється безпосередньо в результаті виробничих або технологічних операцій:

- утворення первинних маточних розчинів харчових продуктів;
- утворення промивних вод в процесі очищення вихідної сировини або готової продукції;

- використання гарячої води для стерилізації готової продукції;
- використання води для дистиляції готової продукції (спиртове виробництво) або для конденсації водяної пари.

Тобто, можна передбачити, що стічні води харчових виробництв будуть забруднені завислими твердими речовинами та великою кількістю розчинених речовин органічного та неорганічного походження. При цьому необхідно зазначити, що стічні води харчових виробництв мають у своєму складі значну кількість природних речовин, що добре піддаються біологічному розкладанню. Основні методи очищення таких стічних вод наведені на рис. 1.1 [28].



Рис. 1.1. Класифікація основних методів очищення стічних вод

Зазвичай, стічні води харчових виробництв очищають від механічних домішок та подають на біологічне очищення. За незначного вмісту органічних речовин такі стічні води доочищаються фізико-хімічними методами (рис. 1.1). Дані табл. 1.3 [29] вказують на можливість застосування основних фізико-хімічних методів для доочищення стічних вод харчових виробництв, зокрема на універсальність та ефективність використання методу адсорбції. В нашій країні є велика кількість підприємств харчової промисловості, які генерують значні обсяги стічних вод, та великі запаси природних мінеральних сорбентів для ефективного їх очищення [30].

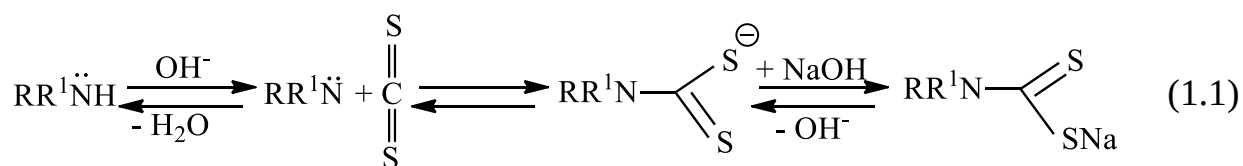
Таблиця 1.3

Деякі фізико-хімічні методи очищення стічних вод [29]

Метод	полютанти			
	органічні	важкі метали	NH ₄ ⁺ / «N»	PO ₄ ³⁻ / «P»
Адсорбція	+	+	+	+
Екстракція	+	—	—	—
Рідкофазне окиснення	+	—	—	—
Дистиляція	+	—	—	—
Мембранні методи	+	+	+	+

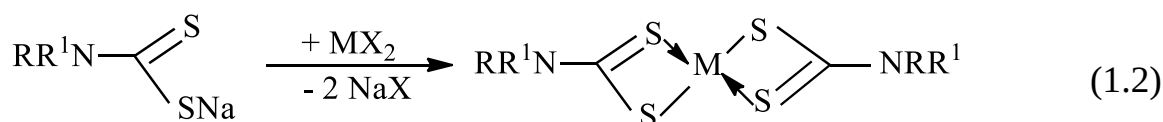
Проте, особливістю промислового використання таких природних сорбентів для очищення стічних вод є те, що в деяких випадках вони мають недостатню сорбційну ємність або потребують регенерації на стадії їх повторного використання.

Відходи коксохімічних виробництв. Коксохімічне виробництво пов'язане із значним забрудненням навколишнього середовища різними полютантами. Особливо небезпечним є високотоксична бензольна фракція сірковуглецю із вмістом CS₂ до 25–32 % (головна фракція сирого бензолу). Реагентне вилучення сірковуглецю із відходів коксохімічних виробництв ґрунтовно вивчено у роботі [31]. Дослідження ґрунтувались на високій реакційній здатності сірковуглецю, як тіоангідриду тритіокарбонової кислоти, який уже за кімнатної температури вступає в хімічну взаємодію з низкою сполук:



R = CH₃, C₂H₅; R¹ = H; R = R¹ = CH₃, C₂H₅

Na-солі дитіокарбамінової кислоти використані для синтезу метал-хелатів із низкою перехідних 3d-металів:

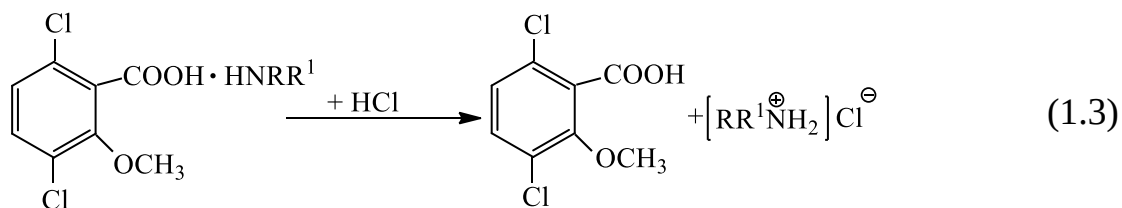


M = Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Sr²⁺; X = Cl⁻, NO₃⁻, 1/2SO₄²⁻

Отримані за схемою (1.2) метал-хелати Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} досліджені як протизношувальні та антифрикційні добавки до індустриальних олив. Введення цих сполук до складу мастильних композицій на основі індустриальної оливи І-40А зменшує зношення дослідженої пари тертя в 2,0–16,8 рази, а коефіцієнт тертя в 1,3–2,4 рази [31].

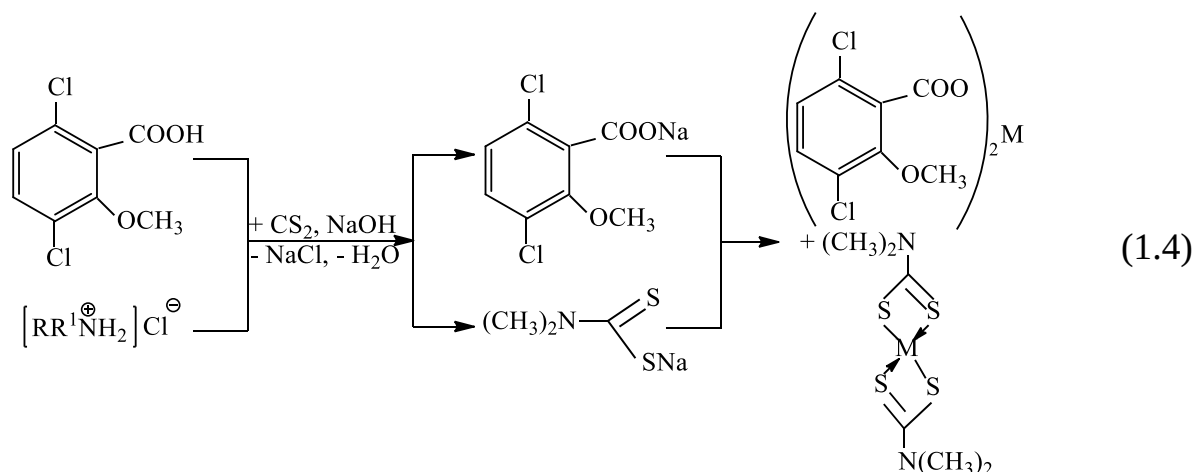
Непридатні до використання у сільському господарстві пестицидні препарати зберігаються в непридатних до цього приміщеннях практично на території всіх областей України, що призводить до забруднення ґрунтів, потрапляння небезпечних хімічних речовин у водоносні горизонти, забруднення сільськогосподарської продукції та негативного впливу на здоров'я людини і довкілля [32]. Низкою важливих державних документів регламентується поводження, утилізація, переробка та захоронення непридатних пестицидних препаратів (ПП). Однак, сьогодні це переважно пов'язано з роботою територіальних громад, які без державної підтримки самотійно не в змозі вирішити цю важливу проблему. В роботі [33] підкреслено, що непридатні ПП разом зі значною токсичністю також мають певний ресурсний потенціал і, що в умовах переходу до циркулярної економіки це зумовлює необхідність пошуку шляхів вилучення з них корисних ресурсів.

Реагентна переробка непридатних ПП, до складу яких як діючі речовини входили солі алкіл-, діалкіламінів на основі похідних арилкарбонових кислот, ґрунтовно досліджена в роботі [34]. Вилучення діючих речовин непридатних ПП ґрунтувалось на їх різниці в кислотно-основних властивостях:



$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $R^1 = \text{H}$; $R = R^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

При обробці таких ПП хлоридною кислотою нерозчинні у воді похідні арилкарбонових кислот випадають в осад, а хлориди алкіл-, діалкіламінів переходять у водний розчин. Звичайним фільтруванням їх легко розділяти на складові компоненти. Отримані похідні арилкарбонової кислоти і хлориди алкіл-, діалкіламінів в подальшому використовували для осадження 3d-металів із їх водних розчинів за схемою:



$M = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; X = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}$

Метал-хелати $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, отримані за схемою (1.4) досліджені як протизношувальні та антифрикційні добавки до індустріальної оливи І-40А. Встановлено, що введення синтезованих метал-хелатів зменшує зношення дослідженої пари тертя в 2,0–21,5 рази, а коефіцієнт тертя в 1,6–2,6 рази [34].

Таким чином, дослідження, проведені в роботах [31, 34], продемонстрували ресурсний потенціал відходів коксохімічних виробництв і непридатних ПП, які можна використати як сировину для отримання добавок до мастильних матеріалів.

Промивні води електрохімічних виробництв. Процеси гальванічного покриття забезпечують нанесення на поверхню виробу/заготовки шару іншого металу. Це процеси цинкування, хромування, міднення, золочення, сріблення тощо. Такі виробництва мають низку особливостей:

- вироби після гальванічної обробки набувають стійкості до корозії, кращих фізико-хімічних та декоративних властивостей, що робить цей

процес сьогодні не заміним в галузі машинобудування, електроніки та автомобільної промисловості;

– нанесення рівномірного, тонкого та міцного шару захисного/декоративного металу проходить із введенням до складу електролітів різних модифікуючих додатків, які, зазвичай, є токсичними;

– гальванічні виробництва генерують значну кількість промивних вод та шламових осадів, що містять важкі метали, такі як кадмій, цинк, плумбум, хром, нікель, купрум та інші [35–37].

Тобто, можна стверджувати, що гальванічні виробництва є одними із найбільш небезпечних джерел антропогенного забруднення навколишнього середовища (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Концентрація поллютантів у стічних водах гальванічних виробництв [35, 38]

Поллютант	Токсичність та вплив на здоров'я людини	Концентрація, мг/дм ³	
		типова у стічних водах	нормативи Україна / ВООЗ *
Хром ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$)	канцероген, мутаген, алерген, сильний окиснювач	0,1–200	0,05 / 0,05
Купрум (Cu^{2+})	впливає на печінку та нирки, подразнює шлунково-кишковий тракт	0,1–50	1,0 / 1,0
Нікель (Ni^{2+})	імунотоксичний, викликає дерматит шкіри, алерген	0,5–80	0,02 / 0,2
Плюмбум (Pb^{2+})	нейротоксичний, впливає на нирки та центральну нервову систему	0,05–5	0,01 / 0,01
Цинк (Zn^{2+})	нудота, блювота, втома, судоми, пригнічення імунної системи	0,1–100	1,0 / 3,0
Кадмій (Cd^{2+})	канцероген, ниркова дисфункція, блювота, судоми	0,01–1,0	0,001 / 0,003
Арсен (As^{3+})	серцево-судинні захворювання, рак, ураження шкіри	0,01–0,5	0,01 / 0,01
Ціанід (CN^-)	надзвичайно сильна отрута, пригнічує дихання і роботу серця	0,1–20	0,05 / –

Примітки: * ВООЗ – Всесвітня організація охорони здоров'я

Надзвичайна актуальність проблеми рідких та твердих відходів

гальванічних виробництв спричинила впровадження різноманітних технологій очищення стічних вод та утилізації шламових осадів. Поширеними методами видалення важких металів зі стічних вод є хімічне осадження, флотація, адсорбція, іонний обмін, електрохімічне осадження [37] та їх комбінації [39]. Так, на рис. 1.2 наведена загальна схема очищення промивних вод гальванічних виробництв. Первинний процес очищення включає їх збирання з подальшою хімічною обробкою (напрямок 2), як правило, при $\text{pH} \sim 7,5\text{--}9,0$ з відстоюванням твердого шламу, його фільтруванням та отриманням твердого залишку. Інший принциповий напрямок 1 включає обробку гальваностоків природним сорбентом, його фільтрування та отримання відпрацьованого сорбенту. Очищені таким чином гальваностоки та технічні фільтрати підлягають контролю на наявність хімічних поллютантів згідно з діючими нормативами та можуть бути направлені в систему оборотної води підприємства або скинуті у його технічну каналізацію.

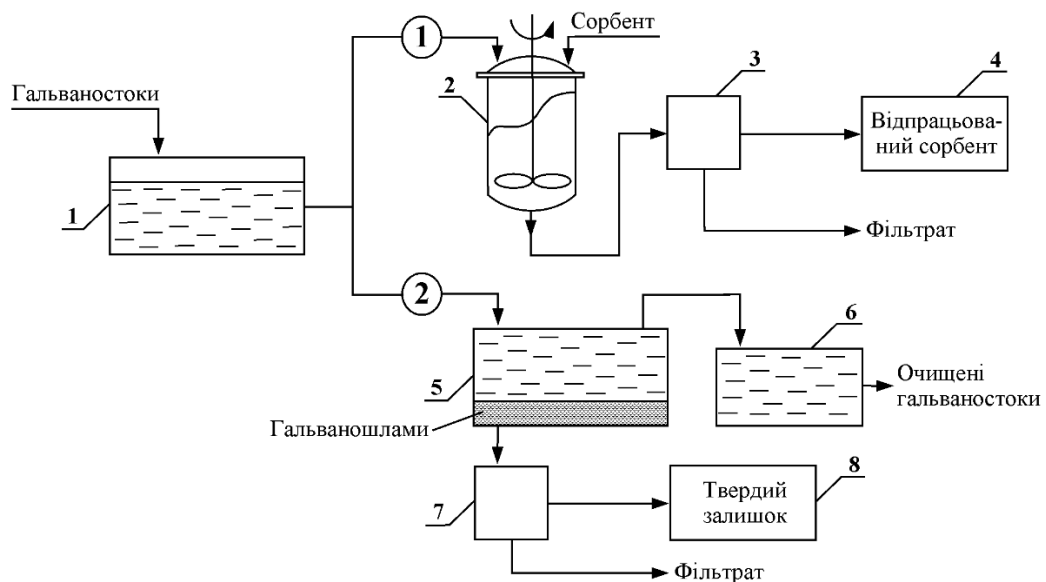


Рис 1.2. Загальна схема очищення промивних вод гальванічних виробництв:

1 – ємність для збирання гальваностоків; 2 – реактор для сорбційного очищення; 3, 7 – фільтрувальні пристрої; 4 – відпрацьований сорбент з вилученими поллютантами; 5 – переливна ємність для збирання гальваношламів; 6 – ємність для очищеної води; 8 – твердий залишок

Хімічне осадження призводить до утворення значних обсягів шламових осадів, найбільш застосована технологія їх обробки включає ущільнення, зневоднення та захоронення [40], що є не лише енерго- та ресурсозатратним, але і створює додаткові екологічні загрози через можливе вторинне забруднення довкілля [41]. Альтернативою є їх переробка та застосування як сировини в інших галузях промисловості: вилучення металів та їх сплавів і сполук за допомогою пірометалургійних, гідрометалургійних, гідроелектрометалургійних та електроекстракційних методів; використання шламів як наповнювачів полімерних композиційних матеріалів; модифікування шламів для виробництва пігментів для лакофарбових матеріалів, кольорових полив, скляних, склокерамічних і керамічних виробів, ефективних сорбентів, каталізаторів очищення газових потоків; використання як сировини для одержання будівельних та покрівельних матеріалів і сумішей [40, 41].

Отже, сучасні технології мають забезпечувати не лише очищення технологічної води, а і в рамках циркулярної економіки – повторне використання виділеної твердої фази.

1.3 Використання адсорбції при очищенні стічної води та інших промислових відходів

Важливою проблемою екологічної безпеки є вдосконалення існуючих та розробка нових екологічно безпечних технологічних процесів, які забезпечують раціональне використання матеріальних/природних та енергетичних ресурсів. Робота багатьох промислових підприємств України різних галузей промисловості (цукрової, спиртової, олійно-жирової, молочної хімічної, металургійної, машинобудівної тощо) супроводжується утворенням стічних вод з дуже різними характеристиками, такими як обсяг, види та концентрації поллютантів.

Значна кількість рідких відходів/стічних вод містить різноманітні

токсичні та небезпечні полютанти, які разом із стоками потрапляють у навколишнє середовище і негативно впливають на всі його елементи: воду, ґрунти та повітря [42]. Тому стічні води підлягають обов'язковому очищенню, а виділені при цьому речовини утилізації або повторному використанню.

Очищення стічних вод здійснюється із використанням різноманітних фізичних, хімічних, фізико-хімічних та біологічних методів [43], кожен з яких підходить для видалення певних забруднюючих речовин. При цьому слід зазначити, що деякі фізико-хімічні методи дозволяють не тільки ефективно очищати воду, але і вилучати цінні речовини зі стічних вод, які можна повертати в промисловість і сільське господарство, зменшуючи залежність від первинної сировини [44, 45]. Одним з таких фізико-хімічних методів є адсорбція.

Адсорбція є простим, технологічним та ефективним методом очищення стічних вод від багатьох полютантів. Як сорбенти можуть використовуватись мінеральні/ неорганічні, органічні або біоорганічні матеріали [46].

Використання методу адсорбції ґрунтується на різниці в енергіях ван-дер-ваальсової взаємодії молекул (іонів) розчиненої речовини/ сорбата і розчинника з поверхнею твердого тіла/ адсорбента (фізична адсорбція) або на утворенні хімічних зв'язків між сорбатом і функціональними групами ($-\text{OH}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ та іншими) поверхні адсорбенту (хемосорбція). Доцільність використання того чи іншого матеріалу як адсорбенту, визначається як його складом і хімічною будовою, так і сорбційною ємністю. Розвинену поверхню мають матеріали пористої будови (природні, вуглецеві, лігніноцелюлозні, синтетичні). Проте, щоб внутрішня поверхня сорбенту була доступною для сорбату розмір мікропор сорбенту повинен бути більшим, ніж величина молекули сорбату. Відповідно до класифікації IUPAC, пористі матеріали залежно від розміру пор поділяють на групи: мікропористі ($d_{\text{пор}} < 2 \text{ нм}$), мезопористі ($d_{\text{пор}} = 2 \div 50 \text{ нм}$) та макропористі ($d_{\text{пор}} > 50 \text{ нм}$) [47].

Вуглецеві сорбенти – активоване вугілля (AB) – завдяки розвинутій

питомій поверхні і можливості регулювання пористої структури набули широкого використання для очищення води [48]. Однак, суттєвим недоліком АВ є його висока вартість, тому проводяться дослідження з пошуку нових, ефективних, але більш дешевих сорбентів для вилучення різноманітних поліютантів. Це можуть бути природні матеріали (глинисті породи, цеоліти), біосорбенти (хітозан, торф, біомаса), відходи промисловості (відходи вуглецевих шлаків, шлами гідроксидів металів) і сільського господарства (рисове лушпиння, кокосова шкаралупа тощо) та інші (крохмаль, циклодекстрин, бавовна) [49–52]. Це особливо актуально для України, адже вона має не лише розвинені переробну, харчову галузі промисловості та сільське господарство, а і великі запаси природних мінералів/ сорбентів (цеолітів, бентонітів, каолінів, кремнеземів), сорбційних матеріалів на основі лігніноцелюлози, які можна ефективно використовувати для очищення промислових стічних вод.

1.3.1 Вуглецеві та природні мінеральні сорбенти та їх використання для вилучення поліютантів з водних розчинів

Активоване вугілля. Не зважаючи на широке практичне використання нових сорбентів, активоване вугілля залишається одним із найкращих та найпоширеніших сорбентів для органічних забруднювачів та важких металів [53]. Це пов'язано із різноманітністю пористої структури, доступністю вихідної сировини та технологій активації його поверхні. АВ має розвинену внутрішню поверхню, неоднорідна маса якого складається із кристалічного графіту та аморфного вуглецю. Між окремими частинами активованого вугілля є порожнини (10^{-10} – 10^{-8} м), які є активними центрами сорбційної поверхні. Пориста структура АВ, що включає мікропори, мезопори та макропори, покращує доступ поліютантів до активних центрів, сприяючи ефективній адсорбції.

Вихідною сировиною для отримання активованого вугілля є карбонвмісна сировина [54, 55]:

- рослинна: деревина (береза, бук, дуб), лігноцелюлозні відходи (шкаралупа волоського горіха, арахісу, кокосу, мигдалю, кісточки абрикос, солома пшениці, кукурудзи, рисове лушпиння тощо);
- кам'яно-вугільна: кам'яне вугілля різних стадій метаморфізму; буре вугілля;
- торф: чорний торф з вмістом карбону до 60 %.

АВ отримують в спеціальних печах або горизонтальних роторних установках в інертному (N_2) середовищі за температури 500–1000 °C включно з активуванням сорбційної поверхні водяною парою та оксидом карбону (IV). Така технологія також дозволяє на 100 % регенерувати активоване вугілля, яке уже було у виробництві. Інший метод активації – хімічний, за якого до попередньо карбонізованого матеріалу додають активуючі агенти (хлорид цинку, фосфатну або сульфатну кислоти тощо) та нагрівають до температури від 400 до 800 °C [54].

На властивості отриманого активованого вугілля впливає низка чинників, таких як вихідна сировина, температура, швидкість нагрівання, вологість, час перебування, типи реакторів тощо [56].

В роботі [57] вивчені сорбційні властивості вуглецевих матеріалів, отриманих із кісточок абрикоса шляхом їх карбонізації за температури 300–900 °C та хімічної активації КОН з різним співвідношенням вихідних компонентів. Встановлено, що підвищення температури карбонізації до 800–900 °C призводить до деградації вузьких мікропор та самої вуглецевої матриці. Додаткова активація нітратною кислотою HNO_3 та температурна обробка сорбенту при 450 °C збільшує питому площу поверхні сорбенту до 1300 м² / г. Адсорбція барвників, зокрема, метиленового синього, характеризує здатність АВ сорбувати великі молекули органічних речовин з водних розчинів. Так, сорбційна ємність отриманого АВ відносно метиленового синього склала 190–235 мг/г, а метилового оранжевого 210–260 мг/г.

В роботі [58] розроблено метод отримання активованого вугілля із шкаралупи волоського горіха. Процес карбонізації проводили при 650 °C

впродовж 30 хв в атмосфері аргону, а хімічне активування – розчином ацетату кальцію з наступним його висушуванням та термічним активуванням водяною парою. Отримане високопорувате АВ з переважним вмістом мезопор і питомою поверхнею біля $1300 \text{ м}^2/\text{г}$ має достатньо високу знебарвлюючу здатність щодо барвника метиленового синього ($120\text{--}150 \text{ мг/г}$).

Як вихідну сировину для отримання активованого вугілля методом карбонізації з подальшою хіміко-термічною активацією автори [59] використали лущиння какао. Гранули, отримані механічним ущільненням лущиння, піддавали піролізу при 400°C протягом 30 хв в атмосфері азоту, як активуючий агент використовували розчин КОН. Сорбент, площа поверхні якого становить $1661 \text{ м}^2/\text{г}$ з переважанням мезо- та мікропор у структурі матеріалу, досяг ступеня вилучення барвника Drimaren Red K-7В понад 90 % протягом трьох хвилин при 40°C .

В роботі [60] розроблений та досліджений недорогий сорбент із панцирів крабів. Карбонізацію проводили при 700°C в атмосфері азоту впродовж 2 год і активували КОН спіканням у піролізній печі при 800°C . Отриманий сорбент з мезопористою структурою, високою питомою поверхнею ($2441 \text{ м}^2/\text{г}$) та великою кількістю функціональних груп (гідроксильних і карбоксильних) на поверхні, виявив високу адсорбційну здатність щодо дизельного палива ($\sim 93,9 \text{ мг/г}$). Таке активоване вугілля є перспективним сорбентом для очищення забруднених нафтопродуктами стічних вод.

Дослідження [61] показало, що активоване вугілля, отримане зі шкаралупи кокосових горіхів карбонізацією при 400°C протягом 15 хв та активацією розчином ZnCl_2 , може бути ефективно використане як дешева альтернатива для видалення іонів металів з водних розчинів.

Загалом, активоване вугілля на основі лігноцелюлозних відходів ефективно видаляє різні полютанти (важкі метали, органічні забруднювачі, зокрема високотоксичні) зі стічних вод [54, 56, 62] В роботі [55] відмічено, що ефективність таких сорбентів часто порівнянна або навіть краща, ніж у звичайного активованого вугілля, виготовленого з вугілля або деревини.

Хоча активоване вугілля на основі лігноцелюлозних відходів продемонструвало значний потенціал у лабораторних умовах, для визначення практичної доцільності його використання в промислових умовах необхідні масштабні та довгострокові дослідження [56, 62].

Сорбенти на основі лігноцелюлозних відходів (біосорбенти). Лігноцелюлозні матеріали, що містять целюлозу, геміцелюлозу, лігнін та інші компоненти в невеликих кількостях, виявляють сорбційні властивості завдяки багатокомпонентному складу та наявності різних активних функціональних груп на їхній поверхні [63]. Такі біосорбенти отримують подрібненням рослинної сировини. Для підвищення сорбційної здатності рослинних матеріалів за рахунок зміни питомої площі поверхні та збільшення активних функціональних груп проводять їх хімічне модифікування різними реагентами [64]. Так, багато сільськогосподарських відходів демонструють 1,5–3-кратне покращення сорбційної здатності порівняно з їх необробленою формою [65].

В роботі [63] досліджені сорбційні властивості відходів цукрової тростини (соломи та багасу), попередньо подрібнених до розмірів 0,5–1,0 мм. Встановлена максимальна сорбційна ємність соломи цукрової тростини щодо іонів Fe^{3+} та Cu^{2+} , яка склала, відповідно, 9,0 та 14,0 мг/г. Автори відмічають, що досліджені сорбенти дещо поступаються за сорбційною здатністю щодо іонів Fe^{3+} та Cu^{2+} біосорбентам із шкаралупи абрикосових кісточок (44,0 і 54,0 мг/г) та шкаралупи волоського горіха (34,0 і 49,0 мг/г). Технології виробництва біосорбентів на основі шкаралупи волоського горіха проаналізовано в роботі [66] та запропоновано новий енерго-ресурсозберігаючий спосіб виробництва, який мінімізує обсяг утворення стічних вод і забезпечує отримання сорбенту високої якості.

В роботі [65] зазначено, що біосорбенти з рисового лушпиння видаляють з водних розчинів 75–90 % деяких іонів важких металів з сорбційною ємністю 60–150 мг/г та зберігають ефективність біля 70–80 % після 4–5 циклів регенерації, тоді як з бананової шкірки – 80–95 % з сорбційною ємністю 80–180 мг/г та підтримує ефективність 75–85 % протягом 3–4 циклів.

Сорбенти на основі багаси з цукрової тростини забезпечують видалення 70–88 % важких металів з ємністю 50–140 мг/г та залишаються ефективними впродовж чотирьох циклів, особливо за хімічної модифікації.

Природні мінеральні сорбенти. Мінерально-сировинна база України включає велику кількість такої мінеральної сировини, як бентоніти, цеоліти, каолініти та інші мінерали [67, 68]. Недостатнє промислове використання перелічених мінералів залежить від цілої низки об'єктивних причин: недостатні запаси для їх ефективного промислового використання; складність проведення гірничо-технічних розробок; невисокий вміст основного мінералу або його низька якість, яка обумовлена значним вмістом кварцу, карбонатних включень або іншої породи [67]. Зазначені причини також посилюються недостатнім рівнем дослідження їх фізико-хімічних характеристик, успішне проведення яких могло б покращити їх якість та розширити можливості практичного застосування.

В табл. 1.5 приведено хімічний склад найбільш поширених природних мінералів, які є потенційними ефективними сорбентами при очищенні великої кількості різноманітних промислових стічних вод, при виділенні, утилізації або повторному використанні різних поллютантів, зокрема, токсичних або небезпечних. Високий вміст оксидів Si(IV) та Al(III) дозволяє об'єднати їх у найбільш поширену групу природних мінералів – алюмосилікатів, які є нерозчинними у воді, тугоплавкими та термостійкими сполуками. Алюмосилікати за своїм хімічним складом є солями катіонів (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) та комплексних аніонів загальної формули $[AlSi_nO_{2n+2}]^-$ та $[Al_2Si_nO_{2n+2}]^{2-}$. Близька їх хімічна будова дозволяє змінювати/ модифікувати їх склад, сорбційну ємність, питому поверхню та розмір пор різними методами з врахуванням особливостей і природи самих поллютантів. Такий науково обґрунтований підхід забезпечує високу технологічність, максимальне вилучення забруднювачів та високу екологічність процесу.

Таблиця 1.5

Хімічний склад деяких мінеральних сорбентів

Сорбент, родовище/ місце утворення	Хімічний склад, мас. %										Літера- тура
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ^{II,III} O	TiO ₂	ZnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	інше	
Цеоліт, Сокирницьке родовище, Закарпаття, Україна	70,21	12,27	1,20	0,14	–	5,09	5,00	1,77	3,05	0,76	[69]
Цеоліт, Штат Невада, США	71,50	13,10	0,90	0,20	–	2,10	1,07	2,01	3,02	0,06	[70]
Кліноптилоліт, Сокирницьке родовище, Закарпаття, Україна	71,65	13,97	0,43	0,35	0,28	6,47	0,62	2,07	3,13	1,03	[69, 71, 72]
Гейландит-кліноптилоліт/ цеоліт, родовище Нор Кохб, Вірменія	67,80	11,63	1,21	0,28	–	4,23	0,91	0,72	1,67	3,41	[73]
Монтморилоніт/ бентоніт, Дашуківське родовище, Черкаська обл.	59,92	14,78	6,95	0,72	–	1,73	2,26	0,35	0,23	0,36	[69]
Палигорськіт, Дашуківське родовище, Черкаська обл.	55,20	11,74	6,95	0,34	–	1,25	5,08	0,26	1,12	0,73	[69]
Сапоніт, Ташківське родовище, Хмельницька обл.	48,46	13,34	13,23	1,35	–	1,75	8,46	0,08	0,81	0,28	[74, 75]
Глуконіт, Адамівське родовище, Хмельницька обл.	59,97	7,15	11,62	0,15	–	2,71	2,00	1,66	4,63	7,49	[69]
Каолін, Глуховецьке родовище, Вінницька обл.	67,56	25,20	0,37	0,63	–			0,9			[76]
Каолін, район Аранджеловац, Сербія	64,57	20,26	1,07	1,60	–	0,63	0,46	0,40	4,46	6,35	[77]
Діатоміт, штат Халіско, Мексика	70,00	11,63	1,95	0,50	–	0,85	1,79	6,10	2,41	4,77	[78]
Діатоміт, штат Ідальго, Мексика	93,58	3,03	1,81	–	–	0,11	0,40	0,24	0,92	–	[78]
Зола*, Ладизинська ТЕС, Вінницька обл.	51,08	24,80	13,67	–	–	3,12	1,83	0,60	1,90	1,58	[79]
Зола, Криворізька ТЕС, Дніпропетровська обл.	51,50	27,40	15,65	1,49	–	1,17	0,49	0,32	0,42	–	[79]
Червоний шлам**, Миколаївський глиноземний завод	5–10	14–18	40–55	4–6	–	5–10	–	2–4	–	–	[80]

Примітки: * зола – технологічні багатотоннажні відходи ТЕС; ** червоний шлам – багатотоннажні відходи при переробці бокситів.

Властивості природних мінеральних сорбентів (сорбційні, іонообмінні, каталітичні) визначаються морфологією їх поверхні, пористою структурою (питомою поверхнею, об'ємом і розміром пор та їх розподілом), а також їх хімічним складом. Високі сорбційні та іонобмінні властивості, широка доступність, невисока вартість роблять перспективним їх застосування для захисту навколишнього середовища, зокрема для видалення як органічних, так і неорганічних політантив зі стічних вод [81].

Для покращення сорбційних властивостей природні мінеральні сорбенти піддають модифікуванню/активуванню. Це, в першу чергу, стосується збільшення розмірів внутрішніх порожнин та капілярів або включенням у їх каркас деяких функціональних фрагментів. Сьогодні відома низка методів покращення сорбційних та інших фізико-хімічних властивостей природних сорбентів: модифікування хімічними реагентами (кислотами, лугами, солями тощо), термічна обробка, обробка в парах води при високій температурі та тиску (гідротермальна), дія ультразвукових коливань, радіації та електричного струму [82].

Природні цеоліти. Серед великої кількості відомих цеолітів найбільш поширеними при практичному застосуванні є клиноптилоліт [69, 71–73], моденіт, шабазит та філіпсит [83]. Просторова будова цеолітів складається із тетраедрів Al^{3+} та Si^{4+} . Моноблок такої природної полімерної структури наведено на рис. 1.3 [84].

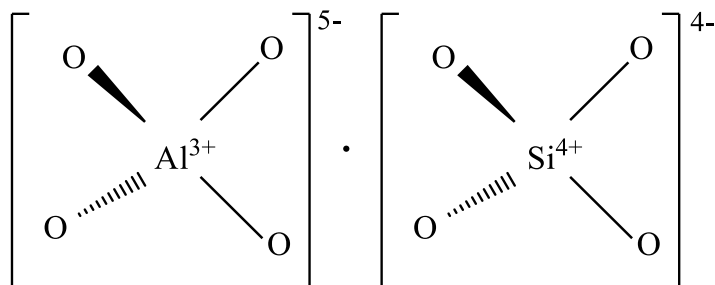


Рис. 1.3. Фрагмент будови тримірного каркасу природних цеолітів [84]

Тримірний каркас містить порожнини та канали, у яких розміщуються катіони K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , групи OH^- та нейтральні молекули води. При

цьому катіони, що розміщуються в каналах, здатні до іонного обміну [85]. Особливості тримірної будови, наявність об'ємних порожнин та каналів визначили широке застосування цеолітів як сорбентів, іонообмінних речовин та молекулярних сит в різних галузях для очищення промислових стічних вод, а також концентрування, розділення, виділення та повторного використання важких металів.

Для збільшення ефективного діаметра та об'єму внутрішніх каналів, появи у структурі сорбентів деякої кількості перехідних та макропор і, відповідно, для збільшення сорбційної здатності щодо великих органічних молекул, цеоліти піддають кислотному модифікуванню [86]. При цьому обробка клиноптилоліту розбавленими розчинами кислот приводить до декатіонування (видалення катіонів металів), а при дії більш концентрованих кислот – до деалюмініювання. Адсорбційна здатність кислотномодифікованого клиноптилоліту щодо іонів Cd(II) виявилась нижчою, ніж у природного цеоліту [87]. Автори пояснюють це зменшенням кількості центрів іонного обміну через деалюмініювання цеоліту, оскільки сорбція іонів Cd(II) немодифікованим та кислотномодифікованим природними цеолітами здійснюється переважно за механізмом іонного обміну.

В роботі [88] досліджені сорбційні властивості природного вірменського цеоліту, модифікованого поверхнево-активними речовинами додецилсульфонатом натрію і цетилтриметиламоній бромідом. Модифіковані сорбенти використані для видалення низки іонів металів із водних розчинів як у випадку однокомпонентної, так і багатокомпонентної адсорбції. Встановлено, що ефективність сорбції катіонів металів склала: Co^{2+} 88,27 %, Fe^{2+} 87,54 %, Ni^{2+} 81,37 %, Cu^{2+} 76,49 %, Zn^{2+} 58,79 %, Mn^{2+} 29,32 %, Pb^{2+} 23,49 % та Cr (VI) 75 %. Ступінь вилучення металу зменшується у випадку багатокомпонентної системи. Показано, що модифікований цетилтриметиламоній бромідом цеоліт при вилученні іонів Cr (VI) є в 5 разів більш ефективним ніж природний.

Сорбційні властивості та ємності щодо важких металів природних цеолітів різного геологічного походження різняться, що свідчить про унікальність природних цеолітів з різних регіонів світу [89]. Огляди [89, 90] підтверджують, що природні цеоліти завдяки своїй доступності, низькій вартості, високій питомій поверхні та ефективності сорбції є перспективними матеріалами для видалення важких металів з різних джерел, зокрема, стічних вод.

Природні сапоніти. Сапоніти Ташківського родовища Хмельниччини були предметом багатьох досліджень їх кристалічної будови, сорбційних, іонообмінних та фільтраційних властивостей [67, 91–93]. Звісно, такі дослідження були пов'язані з великими запасами цього мінералу в Україні та перспективними напрямками його практичного використання. Хімічний/ оксидний склад сапоніту наведено в табл. 1.5. Сапоніти належать до Mg-глинистих мінералів групи триоктаедричних смектитів [74]. За хімічним складом ідеалізовану формулу елементарної комірки мінералу сапоніту записують як $M^{z+}_{x/z}[Mg_6][Si_{8-x}Al_x]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, де $M^{z+} = Na^+$, NH_4^+ , K^+ , Li^+ та Mg^{2+} , $x = 0,4–1,2$ [94]. В роботі [74] було встановлено, що основними хімічними елементами сапонітів Ташківського родовища є Si, Al, Fe, Ti, Mg. Крім того, до їх складу входить ще 31 мікроелемент, але їх сумарна кількість не перевищує 0,2 % мас.

Вивчення фізико-хімічних та сорбційних властивостей природного і модифікованих поверхнево-активними речовинами форм сапоніту засвідчили доцільність його застосування як сорбенту для очищення стічних вод від органічних сполук, а саме – барвників катіонного та аніонного типів [95]. В роботі [96] досліджений природний сапоніт, активований хлоридною кислотою та стабілізований хлоридом феруму (III) та ультразвуковою обробкою. Такий модифікований сорбент забезпечував видалення одного із найпоширеніших промислових барвників активного яскраво-червоного 5СХ на 87–90 %.

В роботах [97, 98] порівняно сорбційні властивості природного і модифікованих полімерами форм сапоніту щодо іонів Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , Fe(III) та Mn(II) і зафіксовано збільшення сорбційної ємності сапоніту після модифікування щодо більшості досліджених іонів металів.

В роботі [67] сапонітові глини Ташківського родовища модифікували кислотами та лугами. Встановлено, що використанням різних кислот (HCl , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) можна збільшити питому поверхню сапоніту в середньому в 4–6 разів (від $60 \text{ м}^2/\text{г}$ для нативного зразка до $375 \text{ м}^2/\text{г}$ для зразка, активованого HCl) та середній радіус пор. Дослідження сорбційної здатності сапонітового сорбенту автори проводили як на модельних розчинах індивідуальних полютантів, так і на реальних стічних водах гальванічного цеху електрохімічного виробництва, текстильного виробництва, молокопереробного підприємства та зробили висновок, що фізико-хімічні властивості мінералу можна регулювати з наданням йому технологічно ефективних сорбційних властивостей.

Бентоніти. Різновид вибілюючих глин, родовища яких розробляють у Черкаській та Закарпатській областях, складаються переважно з мінералів групи монтморилоніту [99]. В роботі [100] досліджені сорбційні властивості бентонітової глини при очищенні модельних розчинів від іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Al^{3+} , Cu^{2+} . Сам природний сорбент мав низький ступінь вилучення іонів, який не перевищував 25 %. У разі використання комбінованого способу модифікування – термобробки бентоніту (120°C , 12 год) з подальшою його обробкою розчином FeCl_3 ефективність сорбенту при вилученні $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ із водних розчинів склала 83 %, Cu^{2+} – 65 %.

Дія надвисокочастотного випромінювання збільшує сорбційну ємність бентонітової глини відносно іонів Fe^{3+} майже вдвічі – від $38,3 \text{ мг/г}$ для природного бентоніту до $63,7 \text{ мг/г}$ для опроміненого, що дало змогу авторам [101] зробити висновок про перспективність активованого сорбенту для очищення природних та стічних вод від ферумвмісних забруднень. Активування збагаченої монтморилонітом бентонітової глини Дашуківського

родовища здійснювали за допомогою ультразвукових хвиль [102]. Підвищену сорбційну здатність щодо іонів Cu^{2+} модифікованого ультразвуком сорбенту автори пов'язують з диспергуванням частинок глини, що збільшує кількість активних центрів монтморилоніту, доступних для іонного обміну. Такий сорбент може бути ефективним в процесі очищення стічних вод, забруднених іонами важких металів.

Природні каоліни. Найбільш поширений каолініт є природним мінералом класу силікатів, має шарувату будову та хімічну формулу $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ [99]. На основі каоліну з додаванням целюлози як пороутворювача та модифікуванням нульвалентним залізом в [103] отримано гранульовані сорбенти та досліджено їх сорбційну здатність щодо Cr(VI) з модельних розчинів, що містять суміш катіонів металів (купруму, кадмію, кобальту і цинку). Отримані дані свідчать, що сорбенти на основі каоліну проявляють сорбційну здатність до аніонів навіть у присутності катіонів металів та можуть бути використані в подальшому для очищення стічних вод гальванічних виробництв, які містять суміш поллютантів як в аніонній, так і в катіонній формах.

Діатоміт (кізельгур). Осадова порода, що складається з аморфної форми кремнезему ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), яка містить невелику кількість мікрокристалічного матеріалу [104].

Діатоміт виявився дуже перспективним та ефективним адсорбентом для очищення води, забрудненої важкими металами, завдяки своїй високій пористості, низькій щільності, високій питомій поверхні та силанольним групам на поверхні [104, 105].

Загалом, матеріали геологічного походження є перспективними сорбентами для видалення іонів важких металів, аніонів та органічних забруднювачів (барвників, фенольних сполук, пестицидів тощо) у їх природних та модифікованих формах з різних типів промислових стічних вод та водних середовищ [106, 107]. Їх застосування у промисловому очищенні стічних вод потребує подальших досліджень, зокрема варіантів утилізації

після закінчення терміну використання, випробувань у реальних умовах експлуатації, техніко-економічних оцінок та оцінок життєвого циклу [81].

1.3.2 Утилізація відпрацьованих сорбентів

Однією з проблем, що виникає у разі використання сорбції як методу очищення, є накопичення відпрацьованих сорбентів. Подальше використання відпрацьованих сорбційних матеріалів є не менш важливим, ніж ефективність сорбентів при очищенні води [64]. У літературі є обмежена інформація про токсичний вплив відпрацьованих сорбентів, а їх безпечна утилізація необхідна для мінімізації вторинного забруднення [108]. Довгостроковий вплив відпрацьованих сорбентів на навколишнє середовище пов'язаний перш за все з їхньою здатністю вилуговувати небезпечні речовини [109].

Частково проблема накопичення відпрацьованих сорбентів вирішується шляхом відновлення їх сорбційних властивостей з метою повторного використання в очисних технологічних процесах [110]. В оглядах [111, 112] обговорюються різні методи регенерації відпрацьованих сорбентів в контексті відновлення ресурсів. Регенерація сорбентів може бути складною, що призводить до збільшення експлуатаційних витрат та споживання енергії, знижуючи загальну ефективність та екологічність процесу [109].

Перспективне вирішення проблем, пов'язаних з утилізацією відпрацьованих сорбентів, пропонує концепція повторного використання. Різні дослідження підкреслюють важливість повторного використання відпрацьованих сорбентів для створення продуктів з доданою вартістю [109].

Запропоновано використовувати відпрацьовані сорбенти у виробництві будівельних матеріалів. Так, фізико-механічні дослідження підтвердили перспективність використання відпрацьованих природних сорбентів (бентоніту, палигорськіту, цеоліту та глауконіту), насичених синтетичними барвниками, для приготування будівельних сумішей на основі гіпсового в'язучого [110]. Випробування на вилуговування важких металів з

керамічних матриць, виготовлених з додаванням відпрацьованих сорбентів, підтвердили ефективну іммобілізацію всіх досліджених важких металів – Ni(II), Zn(II), Cd(II) та їх суміші [108]. Глиняна кераміка продемонструвала ефективність утримання понад 88,5 %. На думку авторів [113] оптимальним варіантом утилізації відпрацьованих сорбентів на основі бентонітової глини, тирси та базальтового волокна після очищення хромвмісних стічних вод є їх додавання у будівельні розчини. Дози добавок (2–10 %) відпрацьованих сорбентів встановлено в ході дослідження фізико-механічних властивостей цементно-піщаних розчинів.

Шляхи повторного використання відпрацьованих сорбентів після вилучення важких металів обговорюються в огляді [114], сорбентів на основі лігноцелюлозних відходів – в роботі [115]. Такі сорбенти знаходять застосування як каталізатори, як агенти для виявлення латентних відбитків пальців, як електроактивні матеріали в електрохімічних системах. Автори роботи [116] зазначають, що відпрацьовані сорбенти є цінними матеріалами для систем зберігання та перетворення енергії.

Відпрацьований наносорбент після очищення стічних вод від іонів Ni(II) утилізувався в порошкових лакофарбових покриттях [117]. Показано, що введення відпрацьованих наносорбентів до складу порошкових лакофарбових систем у кількості до 15 % мас сприяє підвищенню механічних та експлуатаційних властивостей матеріалу. На основі досліджень, проведених в [118], зроблено висновок про те, що відпрацьований бентоніт, насичений іонами Cr(III), варто розглядати як перспективний структуроутворювач полімерних матеріалів. В роботі [119] відпрацьований сорбент після вилучення сульфід-іонів з сульфідно-лужних розчинів введено у склад пластичних мастил.

Загалом, перетворення відпрацьованих сорбентів шляхом відповідної обробки на нові функціональні матеріали для використання в інших сферах сприяє ресурсозбереженню, підвищенню екологічності промислових

виробництв та зменшенню техногенного навантаження на навколишнє середовище.

1.4 Висновки до першого розділу та обґрунтування задач наукових досліджень

1. Проведений аналіз нормативно-правової бази щодо впровадження сталих технологій переробки відходів в Європейському Союзі та в Україні, стану та перспектив цієї галузі. Показано, що в Україні зроблені прогресивні кроки щодо адаптації нормативно-правової бази у галузі управління відходами відповідно до стандартів Євросоюзу, проте наша країна поки що перебуває на початковому рівні щодо забезпечення ефективного та дієвого механізму управління відходами. Зазначено, що розвиток ринку утилізації/ переробки відходів, як вихідної сировини, що формує кінцеві продукти з доданою вартістю, є важливим завданням для забезпечення екологічної безпеки та сталого розвитку України.

2. Розглянуті способи очищення рідких відходів/ стічних вод та переробки твердих відходів деяких виробництв (харчових, коксохімічних, гальванічних і сільськогосподарських). Зазначено, що переробка відходів у затребувану продукцію є перспективним напрямком поводження з ними, однак на сьогодні таких технологічних розробок вкрай недостатньо.

3. Показано, що адсорбція є простим, технологічним і ефективним методом очищення стічних вод від різноманітних поллютантів та дає можливість вилучати цінні речовини зі стічних вод, які можна повертати в промисловість і сільське господарство, зменшуючи залежність від первинної сировини.

4. Розглянуто використання сорбційних матеріалів (природних мінералів, вуглецевих, біосорбентів) для вилучення іонів важких металів та органічних забруднювачів з водних середовищ. Зазначено, що активоване вугілля залишається одним із найкращих та найпоширеніших сорбентів у

водоочисних технологіях. Природні мінеральні сорбенти завдяки своїй доступності, низькій вартості, високій питомій поверхні та ефективності сорбції є перспективними матеріалами для видалення поллютантів з різних джерел.

5. Проведений аналіз показав високу ефективність використання різноманітних методів (фізичних, хімічних, термічних) модифікування сорбентів, що суттєво покращує їх сорбційні властивості за рахунок збільшення питомої поверхні, об'єму і розміру пор, а також селективності до деяких видів поллютантів.

6. Розглянуто шляхи вирішення проблеми накопичення відпрацьованих сорбентів. Перший – відновлення їх сорбційних властивостей з метою повторного використання в очисних технологічних процесах. Інший – перетворення відпрацьованих сорбентів шляхом відповідної обробки на нові функціональні матеріали для застосування в інших сферах, що забезпечує раціональне використання природних ресурсів і сприяє зменшенню техногенного навантаження на довкілля.

На підставі вище зазначеного були визначені такі задачі наукових досліджень:

- обґрунтувати технологічну і екологічну доцільність використання сумішевого сорбенту, що містить активоване вугілля (АВ) і кізельгур (К), для вилучення поллютантів з водних середовищ та переробки відходів;
- удосконалити технологію регенерації сумішевого сорбенту (АВ + К);
- дослідити сорбційні властивості регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) з використанням стічних вод молокопереробної промисловості; промивних гальванічних вод цинкування та міднення сталевих виробів; пестицидвмісних відходів та відходів коксохімії;
- розробити комплексну технологічну схему переробки різнопланових відходів з отриманням нових С, N, S-вмісних пластичних мастил.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. K. J. Bonnedahl, P. Heikkurinen, and J. Paavola, «Strongly sustainable development goals: Overcoming distances constraining responsible action,» *Environmental Science & Policy*, Vol. 129, March, pp. 150–158. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2022.01.004>.
2. D. A. Turner, I. D. Williams, and S. Kemp, «Greenhouse gas emission factors for recycling of source-segregated waste materials,» *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 105, Part A, December, pp. 186–197. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.10.026>.
3. S. Khan, R. Anjum, S. T. Raza, N. A. Bazai, and M. Ihtisham, «Technologies for municipal solid waste management: Current status, challenges, and future perspectives,» *Chemosphere*, Vol. 288, Part 1, February, 132403. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132403>.
4. A. T. Hoang, P. S. Varbanov, S. Nižetić, R. Sirohi, A. Pandey, R. Luque, K. Hoong Ng, and V. V. Pham, «Perspective review on Municipal Solid Waste-to-energy route: Characteristics, management strategy, and role in circular economy,» *Journal of Cleaner Production*, Vol. 359, July, 131897. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131897>.
5. С. О. Тульчинська, та М. О. Баранніков, «Тенденції розвитку сфери переробки відходів у розрізі циркулярної економіки,» *Ефективна економіка*, № 11. 2024. <http://doi.org/10.32702/2307-2105.2024.11.23>.
6. Н. А. Гринчак, Т. В. Кобилинська, та О. М. Мотузка, «Циркулярна економіка та зміна клімату в Україні: статистичний аналіз викидів, відходів та екологічних інвестицій,» *Статистика України*, № 3, с. 4–19. 2025. [https://doi.org/10.31767/su.3\(110\)2025.03.01](https://doi.org/10.31767/su.3(110)2025.03.01).
7. E. Chioatto, and P. Sospiro, «Transition from waste management to circular economy: The European Union roadmap,» *Environment, Development and Sustainability: A Multidisciplinary Approach to the Theory and Practice of*

Sustainable Development, Vol. 25, no. 1, pp. 249–276. 2023.
<https://doi.org/10.1007/s10668-021-02050-3>.

8. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance). <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj/eng>.

9. Рада ЄС прийняла загальний підхід до перегляду рамкової директиви про відходи. Зелена трансформація України. Інформаційний ресурс про Європейський зелений курс і Україну. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://greentransform.org.ua/rada-yes-pryjnyala-zagalnyj-pidhid-do-pereglyadu-ramkovoyi-dyrektyvy-pro-vidhody/>.

10. Верховна Рада України. *Угода про асоціацію між Україною, з однієї сторони, та Європейським Союзом, Європейським співтовариством з атомної енергії і їхніми державами-членами, з іншої сторони*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/984_011.

11. Закон України «Про управління відходами» № 2320-IX, [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2320-20#Text>.

12. Кабінет Міністрів України. *Звіт про виконання Угоди про асоціацію між Україною та Європейським Союзом за 2023 рік*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://eu-ua.kmu.gov.ua/wp-content/uploads/Zvit-pro-vykonannya-Ugody-pro-asotsiatsiyu-mizh-Ukrayinoyu-ta-YEvropejskym-Soyuzom-za-2023-rik.pdf>.

13. Кабінет Міністрів України. *Звіт про виконання Угоди про асоціацію між Україною та Європейським Союзом за 2024 рік*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://eu-ua.kmu.gov.ua/wp-content/uploads/Zvit-pro-vykonannya-Ugody-pro-asotsiatsiyu-za-2024-rik.pdf>.

14. Розпорядження Кабінету Міністрів України «Про затвердження Національного плану управління відходами до 2033 року та визнання такими, що втратили чинність, деяких актів» № 1353-р від 27.12.2024. [Електронний

ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1353-2024-%D1%80#n15>.

15. Т. В. Єрмолаєва, О. О. Кузуб, та Ю. Г. Козьміна, «До питання щодо вирішення проблемних аспектів правового регулювання управління відходами в контексті адаптації екологічного законодавства України до ЄС,» *Науковий вісник Ужгородського Національного Університету Серія Право*, Т. 3, № 86, с. 114–125. 2024. <https://doi.org/10.24144/2307-3322.2024.86.3.17>.

16. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. *Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2021 році*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/01/Natsdopovid-2021-n.pdf>.

17. Розпорядження Кабінету Міністрів України «Про схвалення *Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року*» № 820-р від 08.11.2017. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80#Text>.

18. I. Perevozova, H. Havrysh, S. Koliadenko, N. Yurchuk, and O. Shapoval, «Analysis and forecast of production and utilization of industrial waste in Ukraine,» *Науковий вісник Національного гірничого університету*, № 2, с. 131–136. 2021. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2021-2/131>.

19. К. О. Тюлькіна, С. М. Колонтай, та О. Л. Камбур, «Проблеми утилізації відходів в Україні: публічне управління та підприємницький аспект,» *Київський економічний науковий журнал*, № 9, с. 270–278. 2025. <https://doi.org/10.32782/2786-765X/2025-9-36>.

20. Я. Є. Нижниченко, «Світові тенденції управління відходами та аналіз ситуації в Україні,» *Актуальні питання економічних наук*, № 5. 2024. <https://doi.org/10.5281/zenodo.14187042>.

21. T. G. Walmsley, B. H. Y. Ong, I. I. Klemes, R. R. Tan, and P. S. Varbanov, «Circular integration of processes, industries, and economies,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 107, pp. 507–515. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.039>.

22. L. Gai, P. S. Varbanov, Y. V. Fan, I. I. Klemes, and S. V. Romanenko, «Trade-offs between the recovery, exergy demand and economy in the recycling of multiple resources,» *Resources Conservation and Recycling*, Vol. 107, 105428. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105428>.
23. Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, та А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 4, с. 7–19. 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.
24. M. Andrews, P. Berardo, and D. Foster, «The sustainable industrial water cycle – a review of the economical and approach,» *Water Supply*, Vol. 1, no. 1, pp. 67–77. 2011. <https://doi.org/10.2166/ws.2011.010>.
25. O. Khudoyarova, A. Ranskiy, B. Korinenko, O. Gordienko, T. Sydoruk, N. Didenko, and R. Kryklyvyi, «Integration of technological cycles of industrial waste processing,» *Journal of Ecological Engineering*, Vol. 22, no. 6, pp. 209–214. 2021. <https://doi.org/10.12911/22998993/137821>.
26. А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін, М. Т. Брик, та П. І. Гвоздяк, *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод*. Київ, Україна: Лібра, 2000.
27. N. S. Kakwani, and P. P. Kalbar, «Review of circular economy in urban water sector: challenges and opportunities in India,» *Journal of Environmental Management*, Vol. 271, 111010. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111010>.
28. V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, and S. Agarwal, «Chemical treatment technologies for waste-water recycling – an overview,» *RSC Advances*, Vol. 2, no. 16, pp. 6380–6388. 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>.
29. A. J. Toth, D. Fozer, P. Mizsey, P. S. Varbanov, and J. J. Klemes, «Physicochemical methods for process wastewater treatment: powerful tools for circular economy in the chemical industry,» *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. 39, no. 7, pp. 1123–1151. 2023. <https://doi.org/10.1515/revce-2021-0094>.

30. Л. А. Фролова, та І. С. Шунькін, «Характеристика глинистих порід Полозького родовища,» *Таврійський науковий вісник*, № 3, с. 116–123. 2021. <https://doi.org/10.32851/tnv-tech.2021.3.14>.
31. Т. С. Тітов, «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції.» дис. канд. хім. наук, ВНТУ, Вінниця, 2016.
32. Р. В. Петрук, «Наукове обґрунтування оптимальних форм інтегрованого управління екологічною безпекою непридатних пестицидів та пестицидвмісних відходів.» дис. докт. техн. наук, Львів, 2020.
33. В. А. Іщенко, Р. В. Петрук, та Т. С. Тітов, «Ресурсний потенціал непридатних пестицидів,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 1, с. 35–42. 2025. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2025-178-1-35-42>.
34. О. А. Гордієнко, «Технології переробки хлорвмісних пестицидних препаратів з одержанням присадок до олив.» дис. канд. техн. наук, ВНТУ, Вінниця, 2012.
35. W. U. Khan, S. Ahmed, and A. Alam, «Advances in electroplating wastewater treatment technologies in meeting sustainable development goals,» *International Journal of Environmental Sciences*, Vol. 11, no. 22s, pp. 2840–2856. 2025. <https://doi.org/10.64252/k61qr433>.
36. С. Б. Большаніна, Г. М. Гурець, Д. С. Балабуха, та Д. В. Міляєва, «Очищення стічних вод гальванічних виробництв сорбційними методами,» *Екологічна безпека*, № 1(17), с. 114–118. 2014.
37. M. Barakat, «New trends in removing heavy metals from industrial wastewater,» *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 4, no. 4, pp. 361–377. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>.
38. Міністерство охорони здоров'я України. *Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10)*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>.

39. J. Boguniewicz-Zabłocka, M. V. A. Corpuz, and V. Naddeo, «Physicochemical Treatment of Electroplating Wastewater: Efficiency Evaluation and Process Optimization,» *Processes*, Vol. 14, no. 2, 182. 2026. <https://doi.org/10.3390/pr14020182>.
40. Є. М. Заверач, С. Я. Підгайчук, Н. С. Машовець, Н. М. Яворська, та Л. Р. Данчук, «Перспективи використання гальванічних шламів під час виготовлення будівельних та покрівельних матеріалів і сумішей,» *Вісник Хмельницького національного університету*, № 3, с. 227–233. 2020 <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2020-285-3-36>.
41. С. О. Шмиголь, та Г. С. Столяренко, «Сучасні підходи до утилізації шламових відходів гальванічних виробництв як каталізаторів очищення газових потоків: огляд технологій і перспектив,» *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*, № 5(291), с. 95–108. 2025. <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-291-5-95-108>.
42. A. F. M. Udaiyappan, H. A. Hasan, M. S. Takriff, and S. R. S. Abdullah, «A review of the potentials, challenges and current status of microalgae biomass applications in industrial wastewater treatment,» *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 20, pp. 8–21. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.09.006>.
43. S. Kato, and Y. Kansha, «Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques,» *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 31, pp. 51064–51097. 2024. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34584-0>.
44. A. J. Toth, D. Fozer, P. Mizsey, P. S. Varbanov and J. J. Klemes, «Physicochemical methods for process wastewater treatment: powerful tools for circular economy in the chemical industry,» *Reviews in Chemical Engineering*. 2022. <https://doi.org/10.1515/revce-2021-0094>.
45. J. Barrera-Rojas, C. V. Muro-Medina, H. Palacios-Hinestroza, V. Flores-Payan, D. R. Osuna-Laveaga, and B. Sulbarán-Rangel, «Transforming waste into value: the role of physicochemical treatments in circular water

management,» *Limnological Review*, Vol. 25, no. 3. 2025.
<https://doi.org/10.3390/limnolrev25030042>.

46. G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, and N. Morin-Crini, «Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment,» *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 17, pp. 195–213. 2019.
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>.

47. R. Dawson, A. I. Cooper, and D. J. Adams, «Nanoporous organic polymer networks,» *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, no. 4, pp. 530–563. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.002>.

48. N. Klymenko, L. Savchyna, I. Kosogina, and T. Vrubel, «Rational conditions of producing the activated carbon with well-developed nanoporous structure for the treatment of natural and waste waters,» *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, Vol. 35, no. 1, pp. 56–69. 2023. <https://doi.org/10.20535/2218-930012023277964>.

49. S. Babel, and T. A. Kurniawan, «Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review,» *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 97, no. 1–3, pp. 219–243. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7).

50. D. Lakherwal, «Adsorption of heavy metals: A review,» *International Journal of Environmental Research and Development*, Vol. 4, no. 1, pp. 41–48. 2014.

51. G. Crini, «Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review,» *Bioresource Technology*, Vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.

52. E. Bazrafshan, P. Amirian, A. H. Mahvi, and A. Ansari-Moghaddan, «Application of adsorption process for phenolic compounds removal from aqueous environments: a systematic review,» *Global NEST Journal*, Vol. 18, no. 1, pp. 146–163. 2016. <https://doi.org/10.30955/gnj.001709>.

53. J. Rammal, A. Daou, D. El Badan, Z. Abdel Baki, S. Darwich, W. Rammal and A. Hijazi, «Comparative analysis of natural and synthetic

materials for wastewater treatment: plant powders, activated carbon, biochar, zeolite, and nanomaterials,» *Journal of Chemical Reviews*, Vol. 7, no. 4, pp. 566–590. 2025. <https://doi.org/10.48309/jcr.2025.511327.1421>.

54. *Activated carbon and its applications*. Donau Carbon. [Online]. Available: <https://www.donau-carbon.com/getattachment/76f78828-2139-496f-9b80-6b6b9bdc6acc/aktivkohle.aspx>.

55. M. Z. Hossain and M. B. I Chowdhury «Biobased activated carbon and its application,» in *Biomass Based Products*, Ed. E. Jacob-Lopes. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1008374>.

56. A. W. Tadesse, M. Huang, and T. Zhou, «Biochar for wastewater treatment: preparation, modification, characterization, and its applications,» *Molecules*, Vol. 30, no. 21, 4288. 2025. <https://doi.org/10.3390/molecules30214288>.

57. V. Vashchynskyi, O. Okhay, and T. Boychuk, «Chemical activation of apricot pit-derived carbon sorbents for the effective removal of dyes in environmental remediation,» *C - Journal of Carbon Research*, Vol. 9, no. 4, 93. 2023. <https://doi.org/10.3390/c9040093>.

58. Н. В. Сич, В. М. Вікарчук, Л. Й. Котинська, М. М. Циба, Л. А. Купчик, та А. О. Лисенко, «Хімічна активація шкаралупи волоського горіху ацетатом кальцію. Мезопорувата структура та ефективність поглинання яєчного альбуміну,» *Хімія, фізика та технологія поверхні*, Т. 13, № 3, с. 330–337. 2022. <https://doi.org/10.15407/hftp13.03.330>.

59. D. Angelova, V. Toteva, and G. Georgiev, «Application of bio-based activated carbon from cocoa husk waste for high-efficiency adsorption in water treatment,» *Separations*, Vol. 12, no. 10, 278. 2025. <https://doi.org/10.3390/separations12100278>.

60. L. Cai, Y. Zhang, Y. Zhou, X. Zhang, L. Ji, W. Song, H. Zhang, and J. Liu, «Effective adsorption of diesel oil by crab-shell-derived biochar nanomaterials,» *Materials*, Vol. 12, no. 2, 236. 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12020236>.

61. E. Bernard, A. Jimoh, and J. O. Odigure, «Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell,» *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 3, no. 8, pp. 3–9. 2013.

62. M. A. Alshehri, and A. Pugazhendhi, «Biochar for wastewater treatment: Addressing contaminants and enhancing sustainability: Challenges and solutions,» *Journal of Hazardous Materials Advances*, Vol. 16, November, 100504. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100504>.

63. В. Галиш, Б. Пасальський, та Н. Чикун, «Сорбційні властивості лігноцелюлозних відходів переробки цукрової тростини,» *Товари і ринки*, № 4, с. 41–49. 2019. [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2019\(32\)04](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2019(32)04).

64. В. В. Галиш, І. М. Трус, В. М. Радовенчик, та М. Д. Гомеля, «Біосорбенти для очистки стічних вод,» *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження», № 3, с. 51–57. 2021. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.3.2021.241049>.

65. S. Parida, L. B. Sukla, and D. P. K. Samal, «Biosorption of heavy metals from wastewater via agro waste derived biosorbents emphasizing mechanisms kinetics isotherm models and modification strategies,» *Discover Applied Sciences*. 2026. <https://doi.org/10.1007/s42452-026-08341-6>.

66. Д. О. Єлатонцев, А. П. Мухачев, та В. І. Супрунчук, «Сорбент лігноцелюлозний зі шкаралупи волоського горіха,» *Науковий вісник НЛТУ України*, Т. 29, № 1, с. 110–115. 2019. <https://doi.org/10.15421/40290124>.

67. В. В. Співак, І. М. Астрелін, Н. М. Толстолапова, та І. В. Атаманюк, «Регулювання фізико-хімічних та адсорбційних властивостей українських сапонітів,» *Доповіді Національної академії наук України*, № 10, с. 142–148. 2012.

68. М. Я. Сивий, Мінеральні ресурси Поділля: конструктивно-географічний аналіз і синтез. Тернопіль, Україна: Підручники і посібники, 2004.

69. Г. В. Сакалова, «Науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів.» дис. докт. техн. наук, Львів, 2016.

70. К. К. Ярошенко, «Екологічна безпека процесів вилучення радіонуклідів з рідких радіоактивних відходів природними та модифікованими сорбентами.» дис. канд. техн. наук, Київ, 2021.

71. D. A. Krysenko, Y. A. Tarasevich, and V. Y. Demchenko, «Thermodynamics of the ion exchange of Ca^{2+} and Sr^{2+} cations on Na-form of natural clinoptilolite,» *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, Vol. 14, no. 3. 2023. <https://doi.org/10.15407/hftp14.03.358>.

72. О. П. Хохотва, «Наукові основи розробки модифікованих сорбентів неорганічних та органічних забруднювачів у процесах водоочищення.» дис. докт. техн. наук, Київ, 2019.

73. L. R. Harutyunyan, L. S. Tangamyan, H. R. Petrosyan, R. K. Adamyan, H. H. Sargsyan, and R. S. Harutyunyan, «Disposal of sulfur anhydride of industrial gaseous wastes by modified natural zeolites,» *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 5, pp. 5–13. 2023. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-5-13>.

74. В. А. Богатиренко, В. А. Нестеровський, Д. С. Каменських, В. О. Євдокименко, Т. В. Ткаченко, та О. В. Андрєєва, «Природа активних центрів поверхні сапонітів Ташківського родовища України,» *Хімія, фізика та технологія поверхні*, Т. 15, № 2, с. 183–199. 2024. <https://doi.org/10.15407/hftp15.02.183>.

75. А. Я. Ганзюк, та А. І. Стрелецький, «Дослідження структурно-адсорбційних характеристик сапонітових глин, модифікованих амінами,» *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*, Луцьк, вип. 63, с. 46–55. 2018.

76. Ю Крошко, та М. Ковальчук «Структурно-літологічна модель Глухівецького родовища елювіальних каолінів,» *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія.*

Екологія», вип. 60, с. 40–55. 2024. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-60-03>.

77. A. Mitrovic, and M. Zdujic, «Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay,» *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 132, November, pp. 59–66. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.09.004>.

78. J. Hernandez-Avila, E. Salinas-Rodriguez, E. Cerecedo-Saenz, M. I. Reyes-Valderrama, A. Arenas-Flores, A. D. Roman-Gutierrez, and V. Rodriguez-Lugo, «Diatoms and their capability for heavy metal removal by cationic exchange,» *Metals*, Vol. 7, no. 5, 169. 2017. <https://doi.org/10.3390/met7050169>.

79. O. O. Khlopytskyi, I. L. Kovalenko, L. A. Frolova, M. I. Skiba, and N. P. Makarchenko, «Ash and slag waste of thermal power plants as a promising raw material of the present,» *Journal of Chemistry and Technologies*, Vol. 31, no. 3. 2023. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.286130>.

80. С. О. Кирий, І. В. Косогіна, І. М. Астрелін, та Л. С. Ободенко, «Дослідження властивостей активованого вугілля, модифікованого відходами глиноземних виробництв,» *Питання хімії та хімічної технології*, № 2, с. 70–78. 2018.

81. Y. Dehmani, I. Bentahar, H. Lgaz, A. El-Kordy, Ali Aldalbahi, A. A. Alrashdi, A. Dehbi, T. Lamhasni, B. Hammouti, and A. Sadik, «A critical review of natural clay minerals: Structural characterization, textural properties, and adsorption mechanisms for sustainable wastewater treatment,» *Materials Today Advances*, Vol. 29, 100682. 2026. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2025.100682>.

82. І. М. Кобаса, та В. В. Цимбалюк, *Природний мінерал базальтовий туф: склад, властивості та використання*. Чернівці, Україна: Чернівецький нац. ун-т, 2016.

83. P. Baile, E. Fernández, L. Vidal, and A. Canals, «Zeolites and zeolite-based materials in extraction and microextraction techniques,» *Analyst*, Vol. 144, no. 2, pp. 366–387. 2019. <https://doi.org/10.1039/C8AN01194J>.

84. M. Moshoeshoe, M. S. Nadiye-Taabbiruka, and V. Obusend, «A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites,» *American Journal of Materials Science*, Vol. 7, no. 5, pp. 196–221. 2017.
85. M. G. Valdes, A. I. Perez-Cozdoves, and M. E. Diaz-Garcia, «Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry,» *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 25, no. 1, pp. 24–30. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.04.016>.
86. С. Г. Ягольник, В. І. Троцький, та Я. М. Ханик, «Дослідження процесу хімічного модифікування клиноптилоліту з допомогою рентгенофазового аналізу,» *Збірник науково-технічних праць «Науковий вісник НЛТУ України»*, № 16.1, с. 195–198. 2006.
87. Y. Abdellaoui, M. T. Olguin, M. Abatal, A. Bassam, and G. Giacomani-Vallejo, «Relationship between Si/Al ratio and the sorption of Cd(II) by natural and modified clinoptilolite-rich tuff with sulfuric acid,» *Desalination and Water Treatment*, Vol. 150, May, pp. 157–165. 2019. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23792>.
88. L. R. Harutyunyan, L. S. Tangamyan, A. V. Manukyan, and R. S. Harutyunyan, «Characterization of both anionic and cationic surfactant-modified natural zeolite and its application for removal of metal-ions from aqueous medium,» *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 2, pp. 31–40. 2023. <http://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-31-40>.
89. L. Velarde, M. S. Nabavi, E. Escalera, M.-L. Antti, and F. Akhtar, «Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review,» *Chemosphere*, Vol. 328, 138508. 2023. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>.
90. M. Senila, and O. Cadar, «Modification of natural zeolites and their applications for heavy metal removal from polluted environments: Challenges, recent advances, and perspectives,» *Heliyon*, Vol. 10, no. 3, e25303. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25303>.
91. Y. Trach, V. Melnychuk, M. M. Michel, L. Rreczek, T. Siwiec, and R. Trach, «The characterization of Ukrainian volcanic tuffs from the Khmelnytsky

region with the theoretical analysis of their application in construction and environmental technologies,» *Materials*, Vol. 14, no. 24, 7723. 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14247723>.

92. В. Д. Рудь, Л. М. Самчук, І. В. Савюк, та Ю. С. Повстяна, «Research analysis of saponite clay properties,» *Technology Audit And Production Reserves*, Vol. 1, no. 4, pp. 54–57. 2015. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2015.38185>.

93. O. I. Yanushevska, T. A. Dontsova, and A. I. Aleksyk, «Surface and structural properties of clay materials based on natural saponite,» *Clays and Clay Minerals*, Vol. 68, no. 5, pp. 465–475. 2020. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00088-4>.

94. C. H. Zhou, Z. Qian, Q. Q. Wu, S. Petit, X. C. Jiang, S. T. Xia, C. S. Li, and W. H. Yu, «Modification, hybridization and applications of saponite: An overview,» *Applied Clay Science*, Vol. 168, pp. 136–154. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.002>.

95. А. Ганзюк, С. Карван, Г. Дейчук, та Х. Ганзюк, «Модифікація сапонітових глин поверхнево-активними речовинами,» *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, вип. 56, Ч. 1, с. 186–191. 2015.

96. М. М. Бабчук, О. Ф. Алексєєв, та І. М. Астрелін, «Використання сапоніту для очищення стічних вод від барвників,» *Східно-Європейський журнал передових технологій*, № 5/5(41), с. 41–44. 2009.

97. Е. С. Яновська, І. О. Савченко, Я. В. Полонська, Л. А. Ольховик, Д. Стернік, та О. Ю. Кичкирук, «Сорбційні властивості щодо іонів токсичних металів сапоніту, in situ модифікованого полі[n-(4-карбоксифеніл)метакриламідом],» *Український хімічний журнал*, Т. 84, № 2, с. 67–73. 2018.

98. E. S. Yanovska, O. A. Nikolaeva, O. U. Kondratenko, and L. O. Vretik, «Sorption properties of saponite clay, in situ modified by poly(4-vinylpyridine-co-styrene), towards Cu(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) and Fe(III) ions,» *French-*

Ukrainian journal of chemistry, Vol. 7, no. 2, pp. 145–152. 2019. <https://doi.org/10.17721/fujcV7I2P145-152>.

99. В. С. Білецький, В. Г. Суярко, та Л. В. Іщенко, Укл., *Мінералогіко-петрографічний словник. Книга перша. Мінералогічний словник*. Харків, Україна: НТУ «ХПІ», Київ, Україна: ФОП Халіков Р. Х., 2018.

100. О. М. Хоменко, О. В. Єгорова, та О. О. Мислюк, «Аналіз сорбційної здатності природних сорбентів по відношенню до водних розчинів сполук важких металів,» *Український гідрометеорологічний журнал*, № 28, с. 111–119. 2021. <https://doi.org/10.31481/uhmj.28.2021.10>.

101. К. В. Степанова, Л. В. Сиса, та І. М. Вінтоник, «Очищення стічних вод від іонів Fe^{3+} природними сорбентами,» *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності*, № 20, с. 101–105. 2019. <https://doi.org/10.32447/20784643.20.2019.15>.

102. V. Kochubei, Y. Yaremchuk, S. Yabolnyk, and M. Malovanyy, «Study of the influence of ultrasonic waves on the sorption capacity of enriched bentonite of the Cherkasy deposit in relation to copper ions,» *Chemistry & Chemical Technology*, Vol. 19, no. 3, pp. 425–433. 2025. <https://doi.org/10.23939/chcht19.03.425>.

103. A. Bondarieva, and V. Tobilko, «Obtaining and study of physical-chemical properties of porous materials based on kaolin,» *Technology Audit and Production Reserves*, Vol. 3, no. 3(71), pp. 30–34. 2023. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.283177>.

104. E. E. ElSayed, «Natural diatomite as an effective adsorbent for heavy metals in water and wastewater treatment (a batch study),» *Water Science*, Vol. 32, no. 71, pp. 32–43. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wsj.2018.02.001>.

105. Y. Zhao, G. Tian, X. Duan, X. Liang, J. Meng, and J. Liang, «Environmental applications of diatomite minerals in removing heavy metals from water,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 58, no. 27, pp. 11638–11652. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01941>.

106. Y. Vieira, M. S. Netto, E. C. Lima, I. Anastopoulos, M. L. S. Oliveira, and G. L. Dotto, «An overview of geological originated materials as a trend for adsorption in wastewater treatment,» *Geoscience Frontiers*, Vol. 13, no. 1, 101150. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101150>.

107. S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, and C. Wang, «Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review,» *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 17, pp. 629–654. 2019. <https://doi.org/10.1007/S10311-018-0813-9>.

108. D. Simon, C. Palet, A. Costas, and A. Cristobal, «Agro-industrial waste as potential heavy metal adsorbents and subsequent safe disposal of spent adsorbents,» *Water*, Vol. 14, no. 20, 3298. 2022. <https://doi.org/10.3390/w14203298>.

109. B. G. Fouda-Mbanga, O. P. Onotu, and Z. Tywabi-Ngeva, «Advantages of the reuse of spent adsorbents and potential applications in environmental remediation: A review,» *Green Analytical Chemistry*, Vol. 11, December, 100156. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2024.100156>.

110. І. М. Петрушка, та О. Д. Тарасович, «Використання відпрацьованих сорбентів для виробництва будівельних матеріалів,» *Вісник Національного університету Львівська політехніка. Теорія і практика будівництва*, № 755, с. 305–308. 2013.

111. A. V. Baskar, N. Bolan, S. A. Hoang, P. Sooriyakumar, M. Kumar, L. Singh, T. Jasemizad, L. P. Padhye, G. Singh, A. Vinu, B. Sarkar, M. B. Kirkham, J. Rinklebe, S. Wang, H. Wang, R. Balasubramanian, and K. H. M. Siddique, «Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review,» *Science of The Total Environment*, Vol. 822, 153555. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>.

112. J. Bayuo, M. J. Rwiza, J. W. Choi, K. M. Mtei, A. Hosseini-Bandegharai, and M. Sillanpää, «Adsorption and desorption processes of toxic heavy metals, regeneration and reusability of spent adsorbents: Economic and

environmental sustainability approach,» *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 329, July, 103196. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103196>.

113. G. K. Daumova, S. A. Abdulina, G. A. Kokayeva, and M. A. Adilkanova, «Experimental studies on wastewater sorption treatment with subsequent disposal of used sorbents,» *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 70, pp. 2125–2130. 2018. <https://doi.org/10.3303/CET1870355>.

114. T. Velepini, M. E. H. Ahamed, and K. Pillay, «Heavy-metal spent adsorbents reuse in catalytic, energy and forensic applications – a new approach in reducing secondary pollution associated with adsorption,» *Results in Chemistry*, Vol. 5, 100901. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100901>.

115. Y. B. Nthwane, B. G. Fouda-Mbanga, J. I. Mnyango, C. Phiri, B. Nyoni, S. P. Hlangothi, Z. Tywabi-Ngeva, K. Makgopa, P. P. Ndibewu, and K. Pillay, «End-use application of spent adsorbent from food waste – perspective of the circular economy,» *Results in Engineering*, Vol. 28, 108058. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.108058>.

116. A. Jevremović, M. Ranković, A. Janošević Ležajić, S. Uskoković-Marković, B. Nedić Vasiljević, N. Gavrilov, D. Bajuk-Bogdanović, and M. Milojević-Rakić, «Regeneration or repurposing of spent pollutant adsorbents in energy-related applications: A sustainable choice?,» *Sustainable Chemistry*, Vol. 6, no. 3, 28. 2025. <https://doi.org/10.3390/suschem6030028>.

117. А. Снитко, Г. Кочетов, Д. Самченко, О. Ластівка, В. Мегеть, та Д. Дереча, «Утилізація відпрацьованих наносорбентів, отриманих під час очистки стічних вод від іонів Ni^{2+} в складі порошкових лакофарбових матеріалів,» *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, вип. 41, с. 76–83. 2022. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2022.41.76-83>.

118. Г. В. Сакалова, Р. С. Бойко, В. В. Кочубей, Т. М. Василінич, та Р. Д. Крикливий, «Дослідження структурних особливостей відпрацьованих бентонітових глин,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 6, с. 28–34. 2025. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2025-183-6-28-34>.

119. O. Khudoyarova, O. Gordienko, A. Blazhko, T. Sydoruk, and A. Ranskiy, «Desulfurization of industrial water-alkaline solutions and receiving new plastic oils,» *Journal of Ecological Engineering*, Vol. 21, no. 6, pp. 61–66. 2020. <https://doi.org/10.12911/22998993/123254>.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для вилучення промислових поллютантів з їх наступною комплексною переробкою використовували відходи хімічної, нафтохімічної, харчової, машинобудівної галузей промисловості та сільського господарства: відпрацьовані сорбенти; стічні води молочних виробництв та електрохімічних процесів нанесення металевих покриттів; непридатні до використання пестицидні препарати; головну фракцію сирого бензолу; відпрацьовані оливи. Цілеспрямована взаємодія хімічних складових різних промислових відходів може бути ефективно використана для отримання затребуваних продуктів, зокрема пластичних масил. Це дає можливість як зменшити негативний вплив відходів промислових виробництв на навколишнє середовище, так і отримати новий технічний продукт і, відповідно, зменшити використання матеріальних та енергетичних ресурсів.

2.1 Характеристики досліджених промислових об'єктів

Як *сорбент* використовували регеновану суміш активованого вугілля (AB) марки Dekolar A та кізельгуру (K) марки Bekogur 200 та Bekogur 3500 (виробник E. Begerow GmbH & Co, Deutschland) [1]. Попередньо ця суміш використовувалась у виробництві безалкогольних напоїв на ПП «ВФ «Панда» (м. Вінниця). Кізельгур (природна діатомова земля, подрібнена, кальцинована при 800–1200 °C і сортована за фракціями, склад яких наведено у розділі 3, табл. 3.22) марок Весогур 200 і Весогур 3500 застосовується як сорбент для високоефективного очищення і освітлення різних напоїв та у виробництві інших харчових продуктів. Це природний кремнезем/ SiO_2 від білого до брудно-білого кольору, без запаху, не розчинний у воді; значення рН становить 9–10; розмір частинок ($< 0,1$ мм) складає ≥ 85 %; насипна щільність 120 кг/м³; температура плавлення 1400–1650 °C (CAS 61790-53-2).

Другий компонент – активоване вугілля – як високоактивний сорбент з питомою поверхнею 1000–1500 м²/г також широко використовується у харчовій промисловості. Активоване вугілля, адсорбційна здатність якого значною мірою визначається його пористою структурою (розподілом пор за розміром та їх об'ємом), характеризується головним чином наявністю мікропор з їх ефективним діаметром менше 2 нм [2, 3].

Головна фракція сирого бензолу, яка є побічним продуктом при виробництві коксу та напівкоксу коксохімічних виробництв, була надана ПАТ «Ясинівський коксохімічний завод» (Донецька область) і слугувала джерелом CS₂. Усереднений склад головної фракції сирого бензолу Ясинівського КХЗ наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Усереднений склад головної фракції сирого бензолу Ясинівського КХЗ [4]

Назва компонентів	Вміст, % мас.
Бензол	24,0–40,6
Сірковуглець	17,3–32,8
Тіофен	6,0–6,9
Циклопентадієн	5,5–13,0
Дициклопентадієн	1,6–15,9
Сірководень, насичені вуглеводні, амілени та інші ненасичені сполуки	10,1–30,4

Непридатні пестицидні препарати (ПП) на основі діалкіламонієвих солей арилкарбонових кислот (табл. 2.2) були отримані в сільськогосподарських підприємствах «Родючість» та «Білопілля» Вінницької області та сільськогосподарському підприємстві «Сура» Дніпропетровської області. Це препарати, які на сьогодні заборонені до використання [5] або які знаходились у пошкодженій упаковці із закінченим терміном придатності.

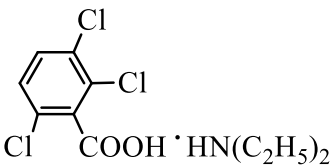
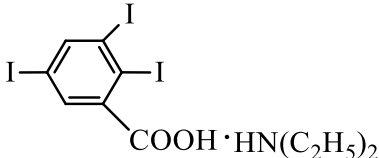
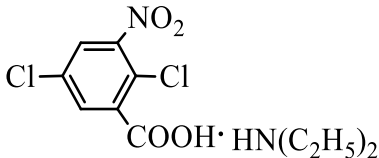
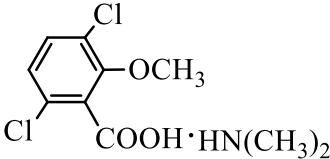
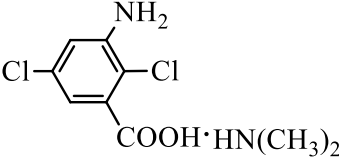
Промивні води процесів міднення та цинкування сталевих виробів надані ПАТ «Вінницький завод «Маяк».

Склад електроліту процесу міднення: $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 120–160 г/дм³; H_2SO_4 40–60 г/дм³; блискоутворюючий абразивний додаток ТІ 1–10 г/ дм³; додаток ПАР ОС-20 1–4 г/дм³; NaCl 0,03–0,06 г/дм³. Концентрація Cu^{2+} у промивних водах складає 450–1500 мг/дм³.

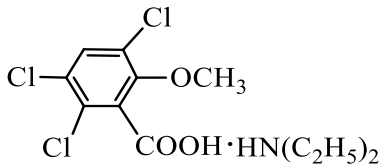
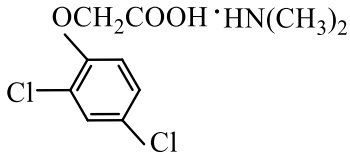
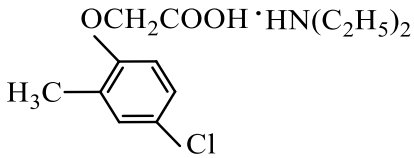
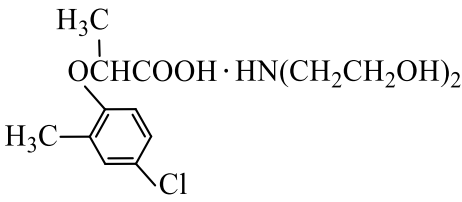
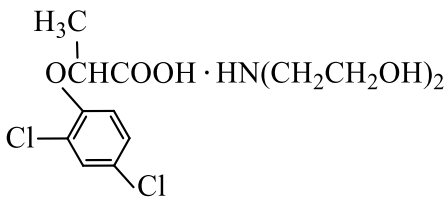
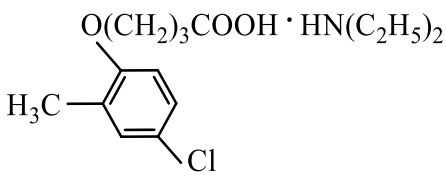
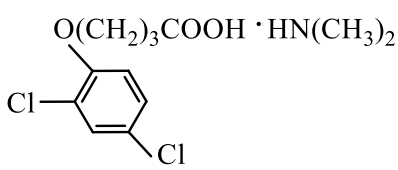
Склад електроліту процесу цинкування: ZnCl_2 40–45 г/дм³; NH_4Cl 120–145 г/дм³; блискоутворюючий абразивний додаток Ліконда ZnSR-A ; додаток Ліконда ZnSR-B ; додаток Ліконда ZnSR-C . Концентрація Zn^{2+} у промивних водах складає 500–1100 мг/дм³.

Таблиця 2.2

Досліджені непридатні пестицидні препарати на основі діалкіламонієвих солей арилкарбонових кислот [6]

Назва препарату	Назва діючої речовини	Структурна формула діючої речовини	Номер CAS*
1	2	3	4
Полідим	діетиламонієва сіль 2,3,6-трихлорбензойної кислоти		50-31-7
Тіба	діетиламонієва сіль 2,3,5-трийодбензойної кислоти		88-82-4
Дінобен	діетиламонієва сіль 3-нітро-2,5-дихлорбензойної кислоти		88-86-8
Банвел	диметиламонієва сіль 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти		2300-66-5
Хлорамбен	диметиламонієва сіль 3-аміно-2,5-дихлорбензойної кислоти		13-90-4

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4
Трикамба	діетиламонієва сіль 2-метокси-3,5,6-трихлорбензойної кислоти		2307–49–5
2,4-Д амінна сіль	диметиламонієва сіль 2,4-дихлор-феноксиоцтової кислоти		94-75-7
2М-4Х	діетиламонієва сіль 2-метил-4-хлорфеноксиоцтової кислоти		94-74-6
2М-4ХП	діетаноламонієва сіль α-(2-метил-4-хлорфенокси)-пропіонової кислоти		93-65-2
2,4-ДП	діетаноламонієва сіль α-(2,4-дихлорфенокси)пропіонової кислоти		120-36-5
2М-4ХМ	діетиламонієва сіль γ-(2-метил-4-хлорфенокси)-масляної кислоти		—
2,4-ДМ	диметиламонієва сіль γ-(2,4-дихлорфенокси)-масляної кислоти		—

Примітка: *Ресстраційний номер CAS (Chemical Abstracts Service)

Стічні води підприємств молочної галузі, що характеризуються високим вмістом органічних речовин (білків, жирів, лактози, молочної кислоти), фосфатів та інших сполук [7, 8]. Для дослідження використали модельні розчини, що містять молочну кислоту концентрації 0,002 г/дм³, і

аланін (2-амінопропіонову кислоту) такої ж концентрації (моделювання вмісту водорозчинних білків).

Відпрацьовані оливи. Гідравлічна олива AW-46 (виробник Chevron Belgium NV, Бельгія), що використовувалась при роботі гідравлічних пресів та підйомних механізмів, надана ТОВ Торговий дім «Фаворит Авто Вінниця».

Індустріальна олива I40-A (виробник «Делфін Індастрі», Україна), що використовувалась для стендового гідроприводу екскаватора навчальної лабораторії, надана кафедрою технологій та автоматизації машинобудування факультету машинобудування та транспорту Вінницького національного технічного університету.

2.2 Регенерація, модифікування і методи дослідження поверхні сумішевого сорбенту

2.2.1 Методики регенерації та модифікування сумішевого сорбенту

Регенерацію та активування відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) проводили стадійним відмиванням водою, розчином KOH або NaOH з масовою часткою лугу 0,5–1 % та розчином HNO₃ або HCl з масовою часткою кислоти 1–4 %.

Загальна методика. У плоскодонну колбу вносили 50 г відпрацьованого сумішевого сорбенту, додавали 200 мл води та інтенсивно перемішували суміш на магнітній мішалці VELP AREC за температури 30–60 °C протягом 45–60 хв. Сумішевий сорбент відфільтровували, додавали розчин лугу та кип'ятили протягом 30–60 хв. Після охолодження фільтруванням виділяли частково регенований сумішевий сорбент.

Далі додавали розчин кислоти та кип'ятили протягом 30–60 хв. Суміш охолоджували, відфільтровували регенований сумішевий сорбент та промивали його водою до нейтральної реакції промивних вод.

Висушування регенерованого сумішевого сорбенту проводили до постійної маси в природних умовах [9, 10].

Сорбційну ємність (A , %) сумішевого сорбенту визначали за йодом за методикою [11]:

$$A = \frac{(V_0 - V_p) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m}, \quad (2.1)$$

де V_0 – об'єм розчину натрій тіосульфату, який використовувався для титрування вихідного розчину йоду, см^3 ;

V_p – об'єм розчину натрій тіосульфату, який використовувався для титрування розчину йоду після освітлення сумішевим сорбентом, см^3 ;

m – маса наважки сумішевого сорбенту, г;

0,0127 – кількість йоду, що відповідає 1 см^3 0,1 М розчину натрію тіосульфату, г.

Для модифікування поверхні регенерованого сумішевого сорбенту (AB + K) натрій діетилдитіокарбаматом $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}$ з отриманням структурного фрагменту [сорбент (AB + K)] $\cdot[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}]$ використовували:

- непридатні пестицидні препарати на основі амонієвих солей арилкарбонових кислот як джерело діалкіламіну (табл. 2.2);
- головну фракцію сирого бензолу як джерело сірковуглецю (табл. 2.1).

Загальна методика. На I стадії для отримання структурного фрагменту [сорбент (AB + K)] $\cdot\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}\}$ некондиційний пестицидний препарат Дінобен (діетиламонієву сіль 3-нітро-2,5-дихлорбензойної кислоти) обробляли хлоридною кислотою. До 100 мл 30,0 % мас водного розчину препарату Дінобен при перемішуванні невеликими порціями додавали 30 % мас розчин хлоридної кислоти до $\text{pH} = 3$. Кислотність реакційної маси контролювали за допомогою універсального індикаторного паперу. Реакційну масу витримували при інтенсивному перемішуванні та нагріванні

до 65 °С протягом 45 хв, а потім охолоджували до кімнатної температури. Осад 3-нітро-2,5-дихлорбензойної кислоти, який утворився при цьому, відфільтровували на фільтрі Шотта та промивали холодною водою (2×25 мл).

Для виділення діетиламонієвої солі, що входить до складу пестицидного препарату Дінобен, фільтрат обробляли сумішевим сорбентом (AB + K), інтенсивно перемішували його за температури 35–40 °С протягом 60 хв. Після цього фільтрували на фільтрі Шотта та виділяли сорбовану сіль складу [сорбент (AB + K)]· $\{[(C_2H_5)_2NH_2]Cl\}$, промивали холодною водою і висушували в сушильній шафі при 65 °С.

На II стадії проводили модифікування поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) з отриманням структурного фрагменту [сорбент (AB + K)]· $[(C_2H_5)_2NC(=S)SNa]$. Установка для проведення II стадії складалась із тригорлої колби, обладнаної механічною мішалкою, зворотнім холодильником, термометром та льодяною банею. В тригорлу колбу завантажували 150 г модифікованого сорбенту (AB + K), який містив 10,86 г (0,1 моль) хлориду діетиламонієвої солі. Крім цього, в тригорлу колбу додавали 120 мл бензолу, 30 мл 40 % (0,3 моль) водного розчину натрій гідроксиду. На заключній стадії в тригорлу колбу при інтенсивному перемішуванні додавали через крапельну воронку 26 мл головної фракції бензолу з вмістом сірковуглецю 31,7 % (0,1 моль). Реакційну масу витримували в такому режимі за температури 0–5 °С протягом 3 год. Після чого льодяну баню знімали і протягом 1 год інтенсивно перемішували реакційну масу за температури 20–25 °С.

Модифікування поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) з отриманням структурного фрагменту [сорбент (AB + K)]· $[(C_2H_5)_2NC(=S)SNa]$ ((AB + K)ДТКNa) з використанням інших досліджених некондиційних пестицидних препаратів проводили аналогічно [12–15].

Подальше модифікування поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) здійснювали з метою отримання структурного фрагменту [сорбент

$(AB + K) \cdot \{[(C_2H_5)_2NC(=S)S]_2Cu\}$ як компонента нових C, N, S-вмісних пластичних мастил.

Загальна методика. До модифікованого сумішевого сорбенту, до складу якого входив структурний фрагмент [сорбент $(AB + K) \cdot [(C_2H_5)_2NC(=S)SNa]$, протягом 15 хв додавали водний розчин, що містив 6,08 г (0,038 моль) $CuSO_4$. Спостерігали утворення аморфного коричневого осаду в розчині та на поверхні сумішевого сорбенту $(AB + K)$. Реакційну масу фільтрували на фільтрі Шотта, сушили та виділяли сумішевий сорбент, до складу якого входив структурний фрагмент [сорбент $(AB + K) \cdot \{[(C_2H_5)_2NC(=S)S]_2Cu\}$ (модифікований сумішевий сорбент $(AB + K)ДТКСu$).

2.2.2 ІЧ-Фур'є спектральні та рентгенофазові методи дослідження поверхні сумішевого сорбенту

ІЧ-спектральні дослідження сумішевого сорбенту $(AB + K)$ та його хімічно модифікованої твердої поверхні проводили з використанням ІЧ-Фур'є спектрометра SRAffinity-1S Shimadzu (Японія) в діапазоні 4000–400 cm^{-1} з максимальною роздільною здатністю 0,01 cm^{-1} . Співвідношення сигнал / шум: 30000 : 1 пік-до-піку при вимірюванні протягом однієї хвилини при роздільній здатності 4 cm^{-1} . ІЧ-Фур'є спектрометр був оснащений одновідбивачем Quest ATR Diamond GS-10801-B (Specac, Великобританія), що дозволяло наносити зразок на поверхню алмазної призми аксесуара ATR і записувати спектр відносно повітря в означеному діапазоні хвильових чисел. Ідентифікацію органічних функціональних груп проводили з використанням програмного забезпечення LabSolutions IR та за даними інших робіт [16].

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Co-K α випромінюванні ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ із кроком $0,01^\circ$ і часом накопичення 5 секунд у кожному пункті. Обробку рентгенограм та ідентифікацію сполук/фаз проводили шляхом порівняння значень кутів

відбиття 2θ експериментальних кривих з даними електронної картотеки PCPDFWIN та даними, що наведені в роботах [17–22].

2.3 Вилучення полютантів зі стічних вод деяких промислових виробництв

2.3.1 Методика сорбційного очищення стічних вод молочних виробництв від молочної і 2-амінопропіонової кислот

Сорбцію молочної і 2-амінопропіонової кислот сумішевим сорбентом (свіжим та регенерованим) досліджували у динамічних умовах з використанням лабораторної установки колонного типу [23]. Установка складалася з ділильної лійки, адсорбційної колони з краном та ємності для збирання фракцій (рис. 2.1).



Рис.2.1 Лабораторна установка колонного типу:
1 – адсорбційна колона з краном; 2 – адсорбент;
3 – ділильна лійка;
4 – ємність для збирання фракцій

Загальна методика. Модельний розчин з ділильної лійки надходив до адсорбційної колони з сумішевим сорбентом. При цьому сорбент, висота шару якого становила не менше 7 см, знаходився на решітці, вкритій фільтрувальним папером (чорна стрічка). Кран адсорбційної колони був повністю відкритий, тоді як швидкість фільтрування регулювали краном на

ділильній лійці. Фільтрат через певні інтервали часу збирали у ємність та аналізували його.

У фільтраті вміст молочної кислоти визначали методом потенціометричного титрування [24], амінокислоти – фотометричним методом, який ґрунтується на здатності пептидних зв'язків ($-\text{CO}-\text{NH}-$) карбоксильних та аміногруп утворювати синьо-фіолетові комплексні сполуки з купрум(II) сульфатом в лужному середовищі [25].

Ступінь вилучення (E , %) політванту визначали за формулою:

$$E = \frac{C_0 - C_P}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

де C_0 – початкова концентрація політванту у розчині, мг/дм³;

C_P – рівноважна концентрація політванту, мг/дм³.

2.3.2 Методики сорбційного очищення промивних вод гальванічних виробництв від купрум(II) та цинк(II) катіонів

Встановлення раціональних умов процесу очищення проводили з використанням модельних розчинів купруму(II) сульфату та цинк хлориду, наближених за концентраціями до промивних вод процесів міднення та цинкування. Величини сорбції з розчинів визначали в статичних умовах за температури 20 ± 1 °С. Наважка сорбенту складала 1–15 г, об'єм розчину – 100 см³, концентрація катіонів Cu^{2+} – 450 мг/дм³, концентрація катіонів Zn^{2+} – 700 мг/дм³. Зразки перемішували на магнітній мішалці VELP AREC (VELP Scientifica, Italy) протягом 30 хв, а потім залишали у стані спокою на 0,5–24 год. Для регулювання рН, який контролювали за допомогою рН-метра (мультиметр AD 8000 ADWA, Угорщина), використовували розчини 0,005M H_2SO_4 та 0,01M NaOH.

Загальна методика. До наважки сумішевого сорбенту додавали 100 см³ модельного розчину солі купруму/ цинку, перемішували протягом 30 хв та

залишали у стані спокою для подальшої сорбції. Сорбент відділяли від розчину фільтруванням через фільтр Шотта.

Методом комплексонометричного титрування визначали початкову та рівноважну концентрацію катіонів

- Cu^{2+} з використанням мурексиду як індикатора за методикою [26];
- Zn^{2+} з використанням ксиленового оранжевого як індикатора за методикою [26];

Адсорбційну ємність сумішевого сорбенту розраховували за формулою (2.3):

$$A = \frac{(C_0 - C_P) \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (2.3)$$

де C_0 – початкова концентрація політанта у розчині, мг/дм³;

C_P – рівноважна концентрація політанта, мг/дм³;

V – об'єм розчину, см³

m – маса наважки сумішевого сорбенту, г.

Кінетику сорбції описували з використанням моделей [27, 28]:

- псевдопершого порядку

$$\lg(A_{\text{рівн}} - A_t) = \lg A_{\text{рівн}} - \frac{k_1}{2,303} \cdot t, \quad (2.4)$$

- псевдодругого порядку

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{k_2 \cdot A_{\text{рівн}}^2} + \frac{1}{A_{\text{рівн}}} \cdot t, \quad (2.5)$$

де k_1 – константа швидкості сорбції псевдопершого порядку, хв⁻¹;

k_2 – константа швидкості сорбції псевдодругого порядку, г/(мг·хв);

$A_{\text{рівн}}$ – рівноважна сорбційна ємність, мг/г;

A_t – сорбційна ємність в момент часу t , мг/г;

t – час сорбції, хв.

Узгодження експериментальних даних і розрахованих величин здійснювали, порівнюючи коефіцієнти лінійної регресії (R^2).

Опис експериментальних ізотерм сорбції здійснювали з використанням двопараметричних моделей ізотерм: Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна і Дубініна-Радускевича (табл. 2.3). Для визначення оптимальної моделі ізотерми застосовували лінійний регресійний аналіз.

Таблиця 2.3

Моделі ізотерм сорбції [29]

Модель ізотерми	Рівняння моделі	Рівняння моделі в лінеаризованій формі
Ленгмюр	$A = \frac{A_m \cdot K_L \cdot C_P}{1 + K_L \cdot C_P}$	$\frac{C_P}{A} = \frac{C_P}{A_m} + \frac{1}{A_m \cdot K_L} \quad (2.6)$
Фрейндліх	$A = K_F \cdot C_P^{1/n}$	$\lg A = \lg K_F + \frac{1}{n} \cdot \lg C_P \quad (2.7)$
Темкін	$A = B \cdot \ln(K_T \cdot C_P), \quad B = \frac{R \cdot T}{b}$	$\ln A = B \cdot \ln K_T + B \cdot \ln C_P \quad (2.8)$
Дубінін-Радускевич	$A = A_{DR} \cdot \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2),$ $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_P}\right), \quad E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	$\ln A = -\beta \cdot \varepsilon^2 + \ln A_{DR} \quad (2.9)$

де A – адсорбційна ємність сорбенту;

A_m – гранична сорбція Ленгмюра;

C_P – рівноважна концентрація політантау;

K_L – константа рівноваги Ленгмюра;

K_F – константа рівноваги Фрейндліха;

$1/n$ – параметр, що вказує на інтенсивність взаємодії сорбент – сорбат;

K_T – константа рівноваги Темкіна;

b – константа моделі Темкіна;

B – константа теплоти сорбції в рівнянні Темкіна;

β – константа рівноваги в рівнянні Дубініна-Радускевича;

A_{DR} – гранична адсорбція Дубініна-Радускевича;

E – середня вільна енергія адсорбції в рівнянні Дубініна-Радускевича.

2.4 Методики очищення відпрацьованих олив та дослідження їх фізико-хімічних характеристик

Загальна методика очищення/регенерації гідравлічної оливи AW-46. Відпрацьовану гідравлічну оливу AW-46 попередньо очищали від можливих механічних домішок фільтруванням через складчастий фільтр. До 5 г сорбенту (AB + K) додавали 100 см³ відпрацьованої гідравлічної оливи AW-46, суміш перемішували на високошвидкісній магнітній мішалці VELP AREC ($n = 1000$ об/хв) протягом 30 хв за температури 50–60 °C. Отриману суміш охолоджували та фільтрували на фільтрі Шотта.

Очищення відпрацьованої індустріальної оливи I40-A здійснювали за методикою [30].

Дослідження фізико-хімічних характеристик регенованих олив проводили за стандартними методиками відповідно до діючих нормативних документів (табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Досліджені фізико-хімічних характеристики регенованих олив

Показник	Нормативний документ	Посилання
Кінематична в'язкість	ДСТУ EN ISO 3104:2022	[31]
Масова частка води	ДСТУ ГОСТ 2477:2021	[32]
Кислотне число	ДСТУ ISO 6618:2015	[33]
Температура спалаху у відкритому тиглі	ДСТУ ГОСТ 4333:2018	[34]
Механічні домішки	ДСТУ ГОСТ 6370:2021	[35]
Густина	ДСТУ EN ISO 3675:2012	[36]

2.5 Методики отримання та дослідження нових C, N, S-вмісних пластичних мастил

2.5.1 Методики отримання нових C, N, S-вмісних пластичних мастил

Пластичні мастила є високоструктурованими тиксотропними дисперсіями твердих загущувачів у рідкому середовищі. Складовими

пластичних мастил є дисперсійне середовище, дисперсна фаза (загущувач) і добавки [37].

Як дисперсійне середовище при отриманні пластичних мастил використовували регенеровані індустриальну оливу I40-A та гідравлічну оливу AW-46.

Дисперсною фазою слугував модифікований сумішевий сорбент, до складу якого входив структурний фрагмент [сорбент (AB + K)]·{[(C₂H₅)₂NC(=S)S]₂Cu} / сорбент (AB + K)ДТКСu.

Як добавки використовували:

- технічний графіт, отриманий в ТОВ ТВП Бонустрейд (м. Запоріжжя, Україна);
- олеїнову кислоту (номер CAS 112-80-1); блідо-жовта масляниста рідина з густиною 0,895 г/см³, яка не розчиняється у воді, але розчиняється у спиртах;
- борорганічний додаток (Боран), а саме етиламін (N→B) боран, синтезований взаємодією борної кислоти та моноетаноламіна (МЕА) у співвідношенні борна кислота : МЕА = 1 : 2 за методикою [38].

Приготування мастильних композицій серії PL-S (загальна методика).

Мастильну композицію PL-2S готували з використанням швидкісної магнітної мішалки VELP AREC при нагріванні консистентної маси до 70–90 °С. До суміші 20,0 г консталинового мастила та 10,0 г регенерованої індустриальної оливи I-40A додавали 10,0 г борорганічної сполуки, включали магнітну мішалку і перемішували суміш при 40–45 °С протягом 30 хв. Після цього поступово додавали 40,0 г сумішевого сорбенту (AB + K), що має модифіковану поверхню [сорбент(AB + K)]·{[(C₂H₅)₂NC(S=)S]₂Cu}. Подальше швидкісне перемішування проводили протягом 30–40 хв, поступово підвищуючи температуру реакційної маси до 70–75 °С. На заключній стадії порційно додавали 10,0 г графіту та 10,0 г олеїнової кислоти. Реакційну масу витримували до повної гомогенізації, а потім охолоджували.

Мастильні композиції PL-3S ÷ PL-6S, склад яких наведений в табл. 2.5,

отримували за такою ж методикою, після чого використовували їх для дослідження триботехнічних властивостей в парі тертя «ролик – ролик» на машині тертя СМЦ-2.

Таблиця 2.5

Склад пластичних мастил серії PL-S

Склад, % мас	Пластичні мастила					
	PL-1S	PL-2S	PL-3S	PL-4S	PL-5S	PL-6S
Консталін 1	100	20	25	20	25	25
Індустріальна олива І-40А	–	10	10	10	10	–
Гідравлічна олива AW-46	–	–	–	–	–	10
Олеїнова кислота	–	10	10	10	10	10
Борорганічний додток	–	10	10	15	15	15
Модифікований сорбент (АВ + К)ДТКСu	–	40	30	25	20	20
Графіт	–	10	15	20	20	20
<i>Всього</i>	100	100	100	100	100	100

2.5.2 Дослідження триботехнічних властивостей нових С, N, S-вмісних пластичних мастил

Дослідження триботехнічних властивостей (протизношувальних та протизадирних) нових пластичних мастил проводили на машині тертя типу СМЦ-2 (рис. 2.2, табл. 2.6) в парі тертя «ролик – ролик» (рис. 2.3) із швидкістю ковзання 1,3 м/с (швидкохідний ролик)/ 1,07 м/с (тихохідний ролик) та загальним шляхом тертя 3120 м (тривалість досліду у всіх випадках склала 40 хв). Матеріал роликів – сталь 45.

Таблиця 2.6

Технічні характеристики машини тертя СМЦ-2

Характеристика	Показник
Частота обертання валу контртіла	300, 500, 1000 об/хв
Коефіцієнт проковзування круглих зразків з однаковими діаметрами	10, 15, 20 %
Максимальний момент тертя	15 Н·м
Діапазон зміни моменту тертя	1,5...15,0 Н·м
Діапазон вимірювання навантаження / ролик – ролик	200–2000 Н
Потужність	2,2 кВт
Межа похибки коефіцієнта проковзування	± 5%
Межа похибки числа обертів контртіла при вимірюванні	± 10 %

Принцип дії машини тертя СМЦ-2 показано на кінематичній схемі (рис. 2.2). Привід обертання зразка 8 і контртіла 9 здійснюється від електродвигуна 1 за допомогою клинопасової передачі 2 і шестерень 3. Застосування клинопасової передачі зі змінними шківками дозволяє проводити випробування при швидкісному (1,3 м/с) і тихохідному (1,07 м/с) обертанні роликів. В каретці 5, на обертовому валу 4, розташовані змінні шестерні 6, що працюють в масляній ванні. Вихідний вал каретки є приводним для зразка 8. Передавальне відношення цих шестерень визначає ступінь проковзування зразка і контртіла при випробуваннях на тертя кочення з проковзуванням (20 %).

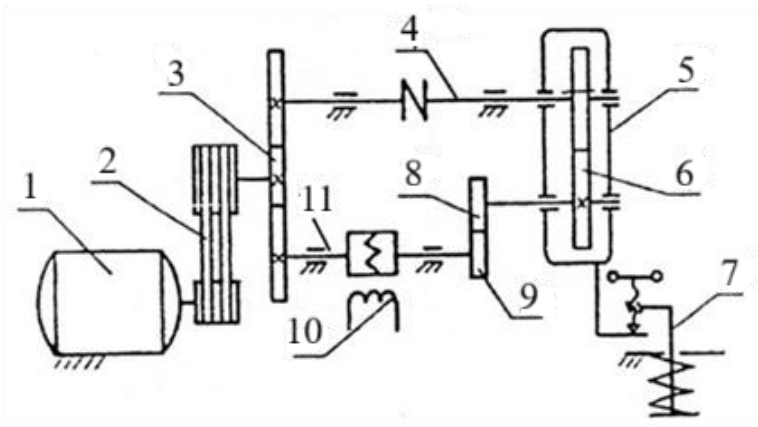


Рис. 2.2 – Кінематична схема машини тертя СМЦ-2:

1 – електродвигун; 2 – клинопасова передача зі змінними шківками; 3 – шестерні приводу зразка і контртіла; 4 – проміжний вал; 5 – каретка; 6 – змінні шестерні приводу зразка; 7 – навантажувальний пристрій; 8 – зразок; 9 – контртіло; 10 – індукційний датчик моменту тертя; 11 – торсіон

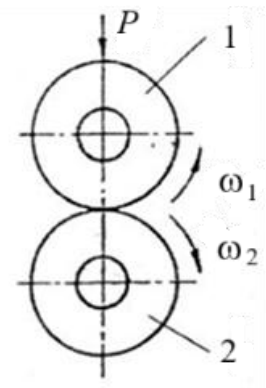


Рис. 2.3. Пара тертя

«ролик – ролик»:

1 – зразок тертя;

2 – контртіло;

ω_1, ω_2 – частоти обертання;

P – навантаження, Н

Вимірювання шорсткості робочої поверхні роликів проводили до та після роботи зразків на профілографі-профілометрі моделі 252. Показник мікротвердості робочої поверхні визначали до і після роботи зразків за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3.

Зношення досліджених зразків реєстрували ваговим методом на аналітичних вагах 2-го класу точності.

За кінцевий показник зношування елементів пари тертя прийнята відносна швидкість об'ємного зношення (a , м³/с), яка визначалась за формулою:

$$a = \frac{I_g}{\gamma \cdot \tau}, \quad (2.10)$$

де I_g – вагове зношення зразка пари тертя, кг;

γ – густина матеріалу пари тертя, кг/м³;

τ – тривалість дослідження, с.

2.6 Методи статистичної обробки експериментальних даних

При обробці експериментальних даних обчислювали такі основні характеристики вибірки: середнє, стандартне відхилення, довірчий інтервал [39].

Середнє арифметичне результатів паралельних визначень $\bar{X}$ обчислювали за формулою

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (2.11)$$

де X_i – одиничний результат серії;

n – число паралельних визначень.

Стандартне відхилення s , що дозволяє оцінити ступінь відхилення отриманих експериментальних даних від справжнього значення, обумовлене наявністю випадкової похибки, розраховували за формулою

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (2.12)$$

Довірчий інтервал ΔX , в який із заданою ймовірністю потрапляє результат, обчислювали за формулою:

$$\Delta X = \frac{s \cdot t_{p,f}}{\sqrt{n}} \quad (2.13)$$

де $t_{p,f}$ – табличне значення критерію Стюдента;

f – число ступенів свободи, $f = n - 1$.

Довірчу ймовірність P брали такою, що дорівнює 0,95.

Розрахунок результатів здійснювали із застосуванням пакету прикладних програм Microsoft Excel 2016 (for Windows 10).

2.7 Висновки до другого розділу

1. Вдосконалено методику регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) виробництва безалкогольних напоїв, що дозволило збільшити її ефективність та технологічність.

2. Із використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) розроблено методики:

- очищення стічних вод молочних виробництв від молочної і 2-амінопропіонової кислот;
- очищення промивних вод гальванічних виробництв від купрум(II) та цинк(II) катіонів;
- очищення гідравлічної оливи AW-46 від продуктів термомеханічної деструкції;
- комплексного вилучення хімічних складових (діалкіламінів, сірковуглецю та катіонів Cu^{2+}) з різних промислових відходів з отриманням хелату біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II), хемосорбованого на твердій поверхні (AB + K), з подальшим його використанням як дисперсної фази в розроблених C, N, S-вмісних пластичних мастилах.

3. Наведено методики ІЧ-Фур'є спектральних та рентгенофазових дослідження поверхні сорбенту (AB + K).

4. Розроблено методику отримання нових C, N, S-вмісних пластичних мастил та наведені методики дослідження їх триботехнічних властивостей.

Основні результати досліджень, що наведені в розділі 2, опубліковані в роботах [4, 9, 10, 12, 13, 14, 15].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Технічна інформація/ BECO Filtrertechnik 7A1.3.1.18/97 RW/HG від виробника E. Begerow GmbH & Co, Німеччина.
2. C. I. Anish, and M. J. Rajan «Role of Activated Carbon in Water Treatment,» in *Water Quality – New Perspectives*, 2022. <https://doi.org/10.5772/intechopen.108349>.
3. N. Yalçın, and V. Sevinç, «Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks,» *Carbon*, Vol. 38, no. 14, pp. 1943–1945. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00029-4).
4. А.П. Ранський, О.М. Сандул, Р.В. Коріненко, О.А. Гордієнко, та Б.В. Коріненко, «ІЧ-Фур'є спектральні та рентгенофазові дослідження топохімічних реакцій на поверхні сумішевого сорбенту в процесі отримання багатофункціональних пластичних мастил,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 4, с. 38–48. 2025. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2025-181-4-38-48>.
5. Постанова Кабінету міністрів України від 21 липня 2023 р. № 758. *Про затвердження Порядку ведення Державного реєстру пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/758-2023-%D0%BF#Text>.
6. Л. К. Седокур, *Гігієна застосування та токсикологія: довідник по пестицидах*. Київ, Україна: Урожай, 1986.
7. Л. О. Бицюра, Ю. І. Сенік, та І. М. Барна, «Встановлення закономірностей формування та хімічного складу стічних вод молокопереробного підприємства Західного регіону,» *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Серія Географія*, № 2, с. 71–81. 2023. <https://doi.org/10.25128/2519-4577.23.2.9>.
8. А. М. Гивлюд, «Моніторинг забруднення стічних вод молокопереробних підприємств,» *Вісник Національного університету «Львів*.

політехніка». *Хімія, технологія речовин та їх застосування*, № 787, с. 301–305. 2014.

9. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Г. В. Сакалова, та Т. М. Василінич, «Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру», *Патент України № 158466*, 12.02.2025.

10. Г. В. Сакалова, О. М. Сандул, А. П. Ранський, та Т. М. Василінич, «Очищення стічних вод молокопереробної промисловості сумішевыми сорбентами», *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 3, с. 14–20. 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-174-3-14-20>.

11. І. М. Іваненко, Т. А. Донцова, та О. І. Янушевська, *Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі. Лабораторний практикум*. Київ, Україна: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020.

12. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, та Т. С. Тітов, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних феноксіоцтової кислоти», *Патент України № 159957*, 24.07.2025.

13. А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Т. І. Сидорук, М. В. Хутько, та О. М. Сандул, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних бензойної кислоти», *Патент України № 154133*, 12.10.2023.

14. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, та Т. І. Сидорук, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних γ -(арилокси)масляної кислоти», *Патент України № 160756*, 09.10.2025.

15. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, та Т. С. Тітов, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діетаноламонієвих солей похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти», *Патент України № 160444*, 11.09.2025.

16. Т. С. Тітов, «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції.» дис. канд. хім. наук, ВНТУ, Вінниця, 2016.

17. О. О. Пасенко, Л. А. Фролова, та І. С. Шункін, «Характеристика композиту діатоміт-альгінат- Fe_3O_4 як адсорбенту фосфатів,» *Вісник Національного технічного університету «ХПІ» Серія Нові рішення в сучасних технологіях*, № 3 (9), с. 61–65. 2021. <http://dx.doi.org/10.20998/2413-4295.2021.03.09>.

18. N. Mykhailenko, O. Makarchuk, T. Dontsova, S. Gorobets, and I. Astrelin, «Purification of aqueous media by magnetically operated saponite sorbents,» *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, № 4/10 (76), pp. 13–20. 2015. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46573>.

19. L. R. Harutyunyan, L. S. Tangamyan, A. V. Manukyan, and R. S. Harutyunyan, «Characterization of both anionic and cationic surfactant-modified natural zeolite and its application for removal of metal-ions from aqueous medium,» *Voprosy Khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 2, pp. 31–40. 2023. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-31-40>.

20. В. С. Білецький, В. Г. Омельченко, та Г. Д. Горванко, *Мінералогічний словник*. Маріуполь, Україна: Східний видавничий дім, 2016.

21. В. А. Богатиренко, В. А. Нестеровський, Д. С. Каменських, В. О. Євдокименко, Т. В. Ткаченко, та О. В. Андрєєва, «Природа активних центрів поверхні сапонітів Ташківського родовища України,» *Хімія, фізика і технологія поверхні*, т. 15, № 2, с. 183–199. 2024. <https://doi.org/10.15407/hftp15.02.183>.

22. Г. М. Джига, «Модифіковані сполуками Pd (II) та Cu (II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону.» дис. канд. хім. наук, Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, Одеса, 2018.

23. А. М. Гивлюд, «Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами.» дис. канд. техн. наук, Нац. ун-т «Львівська політехніка», Львів, 2016.

24. А. М. Гивлюд, та В. В. Сабадаш, «Застосування вуглецевих та мінеральних сорбентів для очищення стічних вод молокопереробних

підприємств», на *I міжнародній конференції молодих вчених EcoTour*, Львів, с. 34–36. 2014.

25. A. Hyvlud, V. Sabadash, J. Gumnitsky, and N. Ripak, «Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite», *Chemistry & Chemical Technology*, Vol. 13, no. 1, pp. 95–100. 2019. <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.095>.

26. Т. М. Авдієнко, Укл. *Методичні вказівки до лабораторного практикуму з курсу «Аналітична хімія». Титриметричний аналіз. «Методи осадження та комплексоутворення» для студентів II курсу за напрямом підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» денної форми навчання.* Дніпропетровськ, Україна: ДВНЗ «УДХТУ», 2013.

27. K. Kuśmierek, A. Świątkowski, M. Zienkiewicz-Strzałka, and A. Deryło-Marczewska, «Studies of the kinetics and isotherms of copper ions adsorption on APTES-modified silica materials,» *Desalination and Water Treatment*, Vol. 321. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100965>.

28. N. V. Roik, L. A. Belyakova, and M. O. Dziazo, «Chemically modified mesoporous silicas of MCM 41 type for dyes sorption,» *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, Vol. 10, no. 3, pp. 248–271. 2019. <https://doi.org/10.15407/hftp10.03.248>.

29. M. A. Darweesh, Y. E. Mahmoud, I. A. Mohamed, M. A. Abdel Monem, N. M. Kamel Elsayed, and W. A. Hammad, «Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon,» *South African Journal of Chemical Engineering*, Vol. 40, pp. 10–20. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.002>.

30. О. С. Худоярова. О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, та О. В. Петров, «Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних олив,» *Патент України № 146975*, 31.03.2021.

31. ДСТУ EN ISO 3104:2022 *Нафтопродукти. Прозорі та непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості та обчислення динамічної в'язкості* (EN ISO 3104:2020, IDT; ISO 3104:2020, IDT).

32. ДСТУ ГОСТ 2477:2021 *Нафта та нафтопродукти. Метод визначення вмісту води* (ГОСТ 2477-2014, IDT).

33. ДСТУ ISO 6618:2015 *Нафтопродукти та мастильні матеріали. Визначення кислотного або лужного числа. Метод індикаторного титрування* (містить ISO 6618:1997/Cor 1:1999).

34. ДСТУ ГОСТ 4333:2018 (ГОСТ 4333-2014, IDT; ISO 2592:2000, MOD). *Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тиглі*. Держспоживстандарт України, 2018.

35. ДСТУ ГОСТ 6370:2021 *Нафта, нафтопродукти та добавки. Метод визначення механічних домішок* (ГОСТ 6370-2018, IDT).

36. ДСТУ EN ISO 3675:2012 *Нафта сира та нафтопродукти рідкі. Метод лабораторного визначення густини ареометром*. УкрНДІНП «МАСМА», 2012.

37. П. Топільницький, С. Бойченко, А. Пушак, В. Романчук, Й. Любінін, І. Трофімов, та О. Мікосянчик, *Пластичні мастила: властивості та якість*. Київ, Україна: Центр учбової літератури, 2021.

38. О. В. Побірченко, А. П. Ранський, та І. Г. Площенко, «Інгібітори піттингової корозії для газового конденсату,» *Питання хімії та хімічної технології*, № 1, с. 11–12. 1998.

39. Ф. О. Чмиленко, та Н. М. Смітюк, *Навчальний посібник з основ статистичної обробки аналітичного експерименту*. Дніпропетровськ, Україна: РВВ ДНУ, 2013.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНОГО ВИЛУЧЕННЯ ХІМІЧНИХ СКЛАДОВИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕГЕНЕРОВАНОГО СУМІШЕВОГО СОРБЕНТУ

3.1 Регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту та очищення стічних вод молокопереробної промисловості

Адсорбція є ефективним методом локального очищення (доочищення) стічних вод від органічних поллютантів [1], зокрема, стічних вод підприємств харчової промисловості. Однак при цьому відбувається накопичення сорбентів, які використали свій сорбційний потенціал. Ця проблема частково вирішується шляхом відновлення сорбційних властивостей відпрацьованих сорбентів з метою повторного використання в очисних технологічних процесах.

3.1.1 Регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту

Раніше в роботах [2, 3] досліджена регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) після очищення оборотної води виробництва безалкогольних напоїв. Регенерацію проводили стадійно:

- відмиванням сорбенту дистильованою водою при 50–60 °C з наступним його висушуванням за температури 100 °C;
- кип'ятіння сорбенту з 1 % розчином NaOH протягом 45–60 хв з наступним фільтруванням після охолодження суміші;
- кип'ятіння сорбенту з 4 % розчином HCl протягом 45–60 хв з наступним відмиванням до pH = 7, висушуванням за температури 100 °C.

З метою зменшення енергоємності процесу та розширення переліку хімічних реактивів, що при цьому використовуються, проведені додаткові дослідження з регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K).

На стадії відмивання відпрацьованого сумішевого сорбенту водою підтримували температуру суміші 25–60 °С (табл. 3.1). Ефективність цієї стадії контролювали шляхом визначення сорбційної ємності частково регенованого сорбенту (АВ + К) за йодом (табл. 3.1). Отримані результати свідчать про можливість здійснення процесу відмивання сумішевого сорбенту за температури 40–50 °С.

Таблиця 3.1

Умови та результати промивання відпрацьованого сумішевого сорбенту

Номер зразка	Співвідношення (АВ + К) : Н ₂ О	Час τ , год	Температура t , °С	Сорбційна ємність за I ₂ А, %
1	1 : 4	1,0	55–60	29,2
2	1 : 4	1,0	50–60	31,8
3	1 : 4	1,0	40–50	31,8
4	1 : 4	1,0	35–45	30,5
5	1 : 4	1,0	30–40	30,5
6	1 : 4	1,0	25–30	29,4
7*	—	—	—	27,9

Примітка: * 7 зразок – відпрацьований сумішевий сорбент

Відмитий сорбент без висушування кип'ятили з 0,5–1 % розчином лугу (КОН, NaOH), потім охолоджений до кімнатної температури сумішевий сорбент відфільтровували та кип'ятили з 1–4 % розчином кислоти (HNO₃, HCl). Після промивання водою до нейтральної реакції висушували регенований сорбент до постійної маси в природних умовах. Умови процесу та визначені величини сорбційної ємності регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) за йодом наведені в табл. 3.2.

Отримані дані дозволяють зробити такі узагальнення щодо збільшення сорбційної ємності регенованого сумішевого сорбенту порівняно з відпрацьованим:

– на 36,5–40,8 % з використанням розчинів лугу (КОН, NaOH) та мінеральної кислоти (HNO₃, HCl) мінімальної концентрації, відповідно, 0,5–0,75 % та 1,0–2,0 % (зразки 1, 2, 8);

– на 37,2–44,1 % з використанням одного із розчинів лугу (KOH, NaOH) або мінеральної кислоти (HNO₃, HCl) максимальної концентрації, а іншої – меншої за неї (зразки 3–7, 9, 10);

– на 47,3–48,8 % з використанням розчину лугу (KOH, NaOH) та мінеральної кислоти (HNO₃, HCl) максимальної концентрації, відповідно, 1,0 % та 3,5–4,0 % (зразки 11–14), що дає можливість досягти значення ємності, яку мав сумішевий сорбент до його технологічного використання у виробничому процесі.

Таблиця 3.2

Умови та результати регенерації сумішевого сорбенту

Номер зразка	Масова частка розчину, %												Сорбційна ємність за йодом (відносні %)
	KOH			NaOH			HCl			HNO ₃			
	0,5	0,75	1,0	0,5	0,75	1,0	1,0	2,0	4,0	1,0	2,0	3,5	
1	+	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	87,7
2	—	—	—	—	+	—	—	+	—	—	—	—	88,4
3	+	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	88,4
4	—	—	—	+	—	—	—	—	+	—	—	—	88,7
5	—	+	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	90,6
6	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	91,9
7	—	—	—	—	—	+	—	+	—	—	—	—	92,0
8	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+	—	92,0
9	—	—	+	—	—	—	—	—	—	+	—	—	92,1
10	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	+	—	95,3
11	—	—	—	—	—	+	—	—	+	—	—	—	98,5
12	—	—	+	—	—	—	—	—	+	—	—	—	99,0
13	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	+	100,0
14	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+	100,0

Примітки: * За 100 % прийнята сорбційна ємність сумішевого сорбенту до його використання в технологічному процесі (свіжого сумішевого сорбенту); сорбційна ємність відпрацьованого сумішевого сорбенту становила 51,2 %

Отже, раціональними умовами регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) є [4, 5]:

– відмивання водою за температури 40–50 °C протягом 45–60 хв;

- стадійне кип'ятіння з 1,0 % розчином лугу (KOH або NaOH) та 3,5–4,0 % розчином мінеральної кислоти (HNO_3 або HCl) протягом 1 год;
- висушування до постійної маси в природних умовах.

3.1.2 Очищення стічних вод молокопереробної промисловості

В роботі [2] регенований сорбент (AB + K) запропоновано використовувати для очищення технічної води виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок. Показано, що вміст цукру як основного забруднювача такої води при триступеневому адсорбційному очищенні зменшився у 2,9 рази.

Нами проведені дослідження щодо можливості використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для очищення стічних вод молокопереробної галузі промисловості. Ефективність регенерації визначалася його здатністю поглинати основні забруднювачі стічних вод молочного виробництва.

В стічних водах підприємств молочної галузі у значній кількості містяться молочні білки (переважно водорозчинні альбуміни), жири, лактоза, молочна кислота, фосфорні та інші сполуки [6]. Для сорбційного вилучення з модельних розчинів молочної кислоти та аланіну, що моделював вміст водорозчинних білків, використовували регенований сумішевий сорбент. Молочна (α -оксіпропіонова) – гідроксикарбонова кислота ($\text{pK}_a = 3,86$), легко розчинна у воді, викликає подразнення шкіри та серйозні пошкодження очей [7]. Аланін (2-амінопропіонова) – амінокислота ($\text{pK}_a = 2,33$), розчинна у воді, є незамінною амінокислотою для людського організму [8].

Отримані результати сорбційного вилучення молочної та 2-амінопропіонової кислот з модельних розчинів з використанням свіжого і регенованого сумішевого сорбенту подано в табл. 3.3 та на рис. 3.1. Найвищий ступінь вилучення для молочної кислоти як для свіжого, так і для регенованого сумішевого сорбенту досягався за 200 с, а для 2-амінопропіонової кислоти – за 175 с.

Таблиця 3.3

Експериментальні дані сорбції молочної кислоти і аланіну

Час τ , с	Ступінь вилучення, %			
	молочна кислота		2-амінопропіонова кислота	
	свіжий сорбент	регенерований сорбент	свіжий сорбент	регенерований сорбент
25	0	0	15	5
50	4,8	5	45	32
75	55	60	65	47
100	75	70	82	60
125	80	75	90	80
150	90	85	94	90
175	95	90	99	96
200	98	95	97	96
225	98	95	98	96
250	—	—	99	96

Експериментальні дані свідчать, що в умовах динамічного режиму процесу сорбції молочної кислоти на дослідженому сумішковому сорбенті має місце змішано-дифузійний механізм адсорбції. Вихід на плато спостерігається в інтервалі 100–150 с. Вихід на плато при $\tau > 150$ с в процесі сорбції 2-амінопропіонової кислоти вказує на перехід адсорбційного процесу у внутрішньодифузійну область та у стан рівноваги.

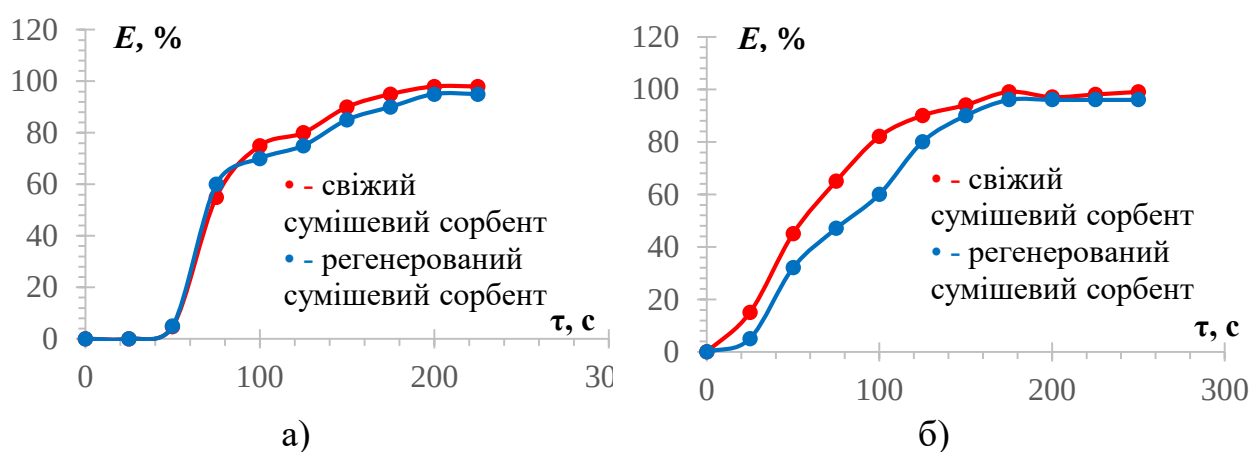


Рис. 3.1. Залежність ступеня вилучення молочної кислоти (а) та 2-амінопропіонової кислоти (б) від часу сорбції

З приведених у табл. 3.3 даних видно, що ефективність регенованого

сумішевого сорбенту практично не відрізняється від свіжого. Використання останнього забезпечує дещо вищий ступінь вилучення (98 % для молочної кислоти та 99 % для 2-амінопропіонової кислоти), тоді як регенованого сумішевого сорбенту – на 3 % менше, що є в межах похибки експерименту. Тобто, сорбція компонентів – забруднювачів підприємств молочної промисловості за допомогою дешевих сорбентів, до яких належать регеновані, є перспективною завдяки їхній високій ефективності [9].

3.2 Адсорбційне очищення стічних вод гальванічних виробництв від йонів купруму(II) та цинку(II)

Сорбцію йонів Cu^{2+} на регенованому сумішевому сорбенті (AB + K) досліджували як залежність від тривалості процесу, pH та дози сорбенту.

Концентрація вихідного модельного розчину купрум(II) сульфату була наближена до концентрації йонів Cu^{2+} у промивних водах процесу міднення сталевих виробів та складала 450 мг/дм^3 . Результати дослідження залежності сорбції йонів Cu^{2+} від часу сорбції наведено в табл. 3.4 та на рис. 3.2.

Таблиця 3.4

Залежність сорбції йонів Cu^{2+} від тривалості процесу

Номер зразка	Час τ , год	Концентрація, мг/дм^3		Адсорбційна ємність A , мг/г	Ступінь вилучення E , %
		початкова C_0	рівноважна C_p		
1	0,5	450,0	423,5	2,7	5,9
2	1,0	450,0	402,6	4,7	10,5
3	1,5	450,0	397,3	5,3	11,7
4	2,5	450,0	392,0	5,8	12,9
5	3,5	450,0	386,7	6,3	14,1
6	4,0	450,0	383,0	6,7	14,9
7	4,5	450,0	381,4	6,9	15,3
8	8,5	450,0	381,4	6,9	15,3
9	10,5	450,0	381,4	6,9	15,3
10	12,5	450,0	381,4	6,9	15,3
11	24,0	450,0	381,4	6,9	15,3

Умови процесу: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $m(\text{AB} + \text{K}) = 1 \text{ г}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,9$

Дослідження кінетичних параметрів сорбції йонів Cu^{2+} показало, що встановлення рівноваги в системі сорбат – розчин становить 4,5 год. Швидкість сорбції є максимальною в перші 60 хв процесу, проте при цьому сорбентом поглинається лише 10 % катіонів металу. Подальше зменшення концентрації йонів Cu^{2+} у розчині відбувається повільніше до досягнення рівноважного значення. Дані сорбції через добу не відрізнялись від тих, що отримані через 4,5 год процесу.

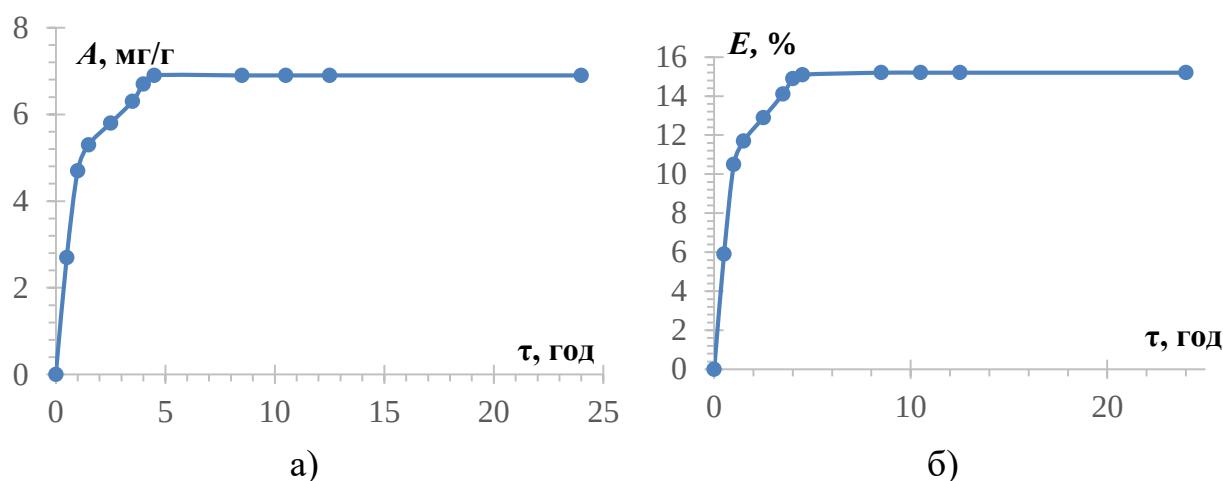


Рис. 3.2. Залежність адсорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення йонів Cu^{2+} (б) від часу сорбції

Для аналізу експериментальних кінетичних кривих сорбції йонів Cu^{2+} використовували кінетичні моделі псевдопершого і псевдодругого порядку. Кінетична модель псевдопершого порядку ґрунтується на залежності швидкості видалення йонів Cu^{2+} з розчину від кількості незайнятих сорбційних центрів [10].

Кінетичні залежності у ліанеризованій формі, визначені константи швидкості, рівноважні сорбційні ємності та коефіцієнти кореляції наведені на рис. Г.1 та Г.2 (додаток Г) і в табл. 3.5 відповідно. Розраховане за допомогою кінетичного рівняння псевдопершого порядку значення рівноважної сорбційної ємності суттєво відрізняється від експериментального значення (табл. 3.5). Тоді як для моделі псевдодругого порядку розрахована рівноважна сорбційна ємність найбільш наближена до експериментального

значення (табл. 3.5). Для цієї моделі експериментальна кінетична крива у ліанеризованій формі має коефіцієнт кореляції понад 0,99 і це дає змогу зробити висновок, що експериментальна кінетична крива сорбції йонів Cu^{2+} на сумішковому сорбенті (AB + K) адекватно описується кінетичним рівнянням псевдодругого порядку.

Таблиця 3.5

Кінетичні параметри сорбції йонів Cu^{2+} на сумішковому сорбенті для моделей псевдопершого та псевдодругого порядку

Модель псевдопершого порядку				
Рівняння прямої	$A_{\text{рівн}}^{\text{експ}}$, мг/г	R^2	k_1 , хв ⁻¹	$A_{\text{рівн}}^{\text{теор}}$, мг/г
$\lg(A_{\text{рівн}} - A_t) = -0,0023 \cdot t + 0,3664$	6,9	0,9061	0,0053	2,3
Модель псевдодругого порядку				
Рівняння прямої	$A_{\text{рівн}}^{\text{експ}}$, мг/г	R^2	k_2 , г/(мг·хв)	$A_{\text{рівн}}^{\text{теор}}$, мг/г
$\frac{t}{A_t} = 0,1482 \cdot t + 2,2926$	6,9	0,9977	0,0096	6,8

Одним з важливих параметрів, який впливає на сорбцію йонів Cu^{2+} , є значення рН розчину, оскільки він визначає ступінь іонізації катіонів металів у розчині та поверхневий заряд сорбенту [11]. Оскільки йони Cu^{2+} в дослідженому діапазоні концентрацій випадають в осад у лужному середовищі, ефективність сорбції визначали в діапазоні рН від 1,5 до 5,5. Результати дослідження впливу рН на процес сорбції йонів Cu^{2+} наведено в табл. 3.6 та на рис. 3.3.

Сорбція на сумішковому сорбенті характеризується різким збільшенням ступеня сорбції при переході від кислого до слабокислого розчину. Адсорбційна ємність зразків у сильнокислому середовищі є найнижчою, поступово зростає при збільшенні рН розчину та досягає максимального значення при рН розчину 4–5,5. Отримані дані підтверджуються роботами інших дослідників, в яких для вилучення йонів Cu^{2+} використовували активоване вугілля [12] та кремнезем [13]. Автори роботи [11] пояснюють низьку ефективність сорбції йонів Cu^{2+} при рН < 4 високою концентрацією

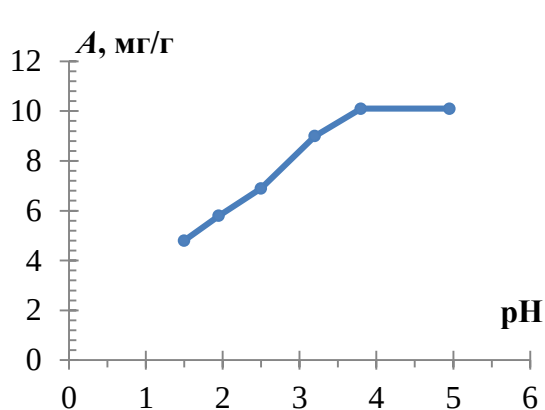
йонів H^+ , які конкурують з катіонами металу за доступні місця сорбції на поверхні сорбенту.

Таблиця 3.6

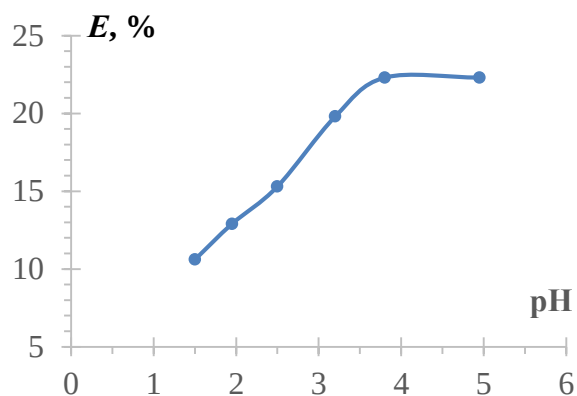
Залежність сорбції йонів Cu^{2+} від рН розчину

Номер зразка	рН розчину	Концентрація, мг/дм ³		Адсорбційна ємність A , мг/г	Ступінь вилучення E , %
		початкова C_0	рівноважна C_p		
1	1,5	450,0	402,4	4,8	10,6
2	2,0	450,0	391,8	5,8	12,9
3	2,5	450,0	381,2	6,9	15,3
4	3,2	450,0	360,1	9,0	19,8
5	3,8	450,0	349,5	10,1	22,3
6	5,5	450,0	349,5	10,1	22,3

Умови процесу: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $m(AB + K) = 1 \text{ г}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 4,5 \text{ год}$



а)



б)

Рис. 3.3. Залежність адсорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення йонів Cu^{2+} (б) від рН розчину

Відомо, що сорбція значною мірою залежить від співвідношення «сорбент : розчин» [14]. Дозу (D , г/дм³) сорбенту обчислювали як відношення маси доданого сорбенту до об'єму розчину. Результати дослідження залежності сорбції йонів Cu^{2+} від дози сумішевого сорбенту наведено в табл. 3.7 та на рис. 3.4.

Таблиця 3.7

Залежність сорбції іонів Cu^{2+} від дози сумішевого сорбенту

Номер зразка	Доза D , г/дм ³	Концентрація, мг/дм ³		Адсорбційна ємність A , мг/г	Ступінь вилучення E , %
		початкова C_0	рівноважна C_p		
1	10	450,0	349,5	10,1	22,3
2	20	450,0	328,3	6,1	27,0
3	30	450,0	275,3	5,8	38,8
4	50	450,0	211,8	4,8	52,9
5	70	450,0	158,9	4,2	64,7
6	100	450,0	84,7	3,7	81,2
7	120	450,0	53,0	3,3	88,2
8	150	450,0	21,2	2,9	95,3

Умови процесу: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $\text{pH} = 5,5$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 4,5 \text{ год}$

Конкретних рекомендацій щодо кількості сорбенту для ефективної сорбції немає [15]. Максимальний ступінь вилучення іонів Cu^{2+} 95,3 % (табл. 3.7, рис. 3.4, б) досягається при використанні 150 г/дм³ регенованого сумішевого сорбенту (AB + K). Ефективність вилучення іонів Cu^{2+} зростає зі збільшенням дози сорбенту, тоді як адсорбційна ємність зменшується. Підвищення ступеня вилучення металів зі збільшенням дози сорбенту обумовлене збільшенням кількості центрів зв'язування [16, 17].

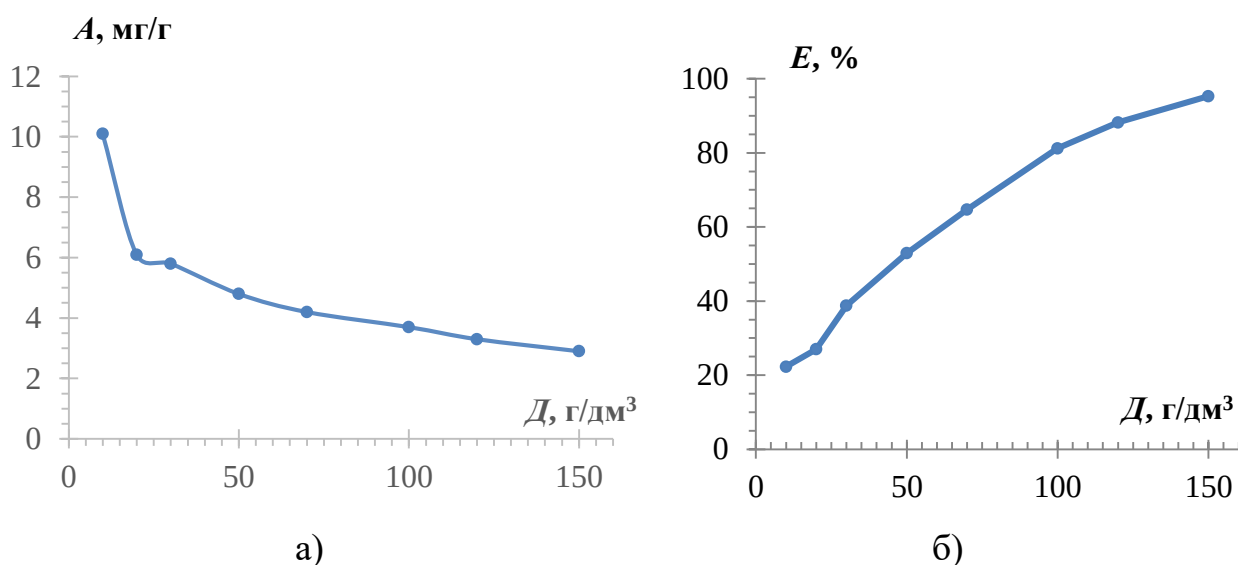


Рис. 3.4. Залежність сорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення іонів Cu^{2+} (б) від дози сумішевого сорбенту

Результати дослідження впливу концентрації йонів Cu^{2+} на сорбційну ємність сумішевого сорбенту наведено в табл. 3.8 та на рис. 3.5.

Таблиця 3.8

Залежність сорбції від концентрації йонів Cu^{2+}

Номер зразка	Концентрація, мг/дм^3		Адсорбційна ємність A , мг/г	Ступінь вилучення E , %
	початкова C_0	рівноважна C_p		
1	30,0	6,7	2,3	77,7
2	50,0	14,1	3,6	71,8
3	100,0	42,4	5,8	57,6
4	150,0	84,7	6,5	43,5
5	200,0	127,1	6,9	35,1
6	300,0	222,4	7,8	25,9
7	400,0	317,7	8,2	20,6
8	450,0	349,5	10,1	22,3
9	550,0	444,8	10,5	19,1
10	600,0	487,1	11,3	18,8
11	700,0	582,5	11,8	16,8
12	800,0	677,8	12,2	15,3

Умови процесу: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $m(\text{AB} + \text{K}) = 1 \text{ г}$, $\text{pH} = 5,5$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 4,5 \text{ год}$

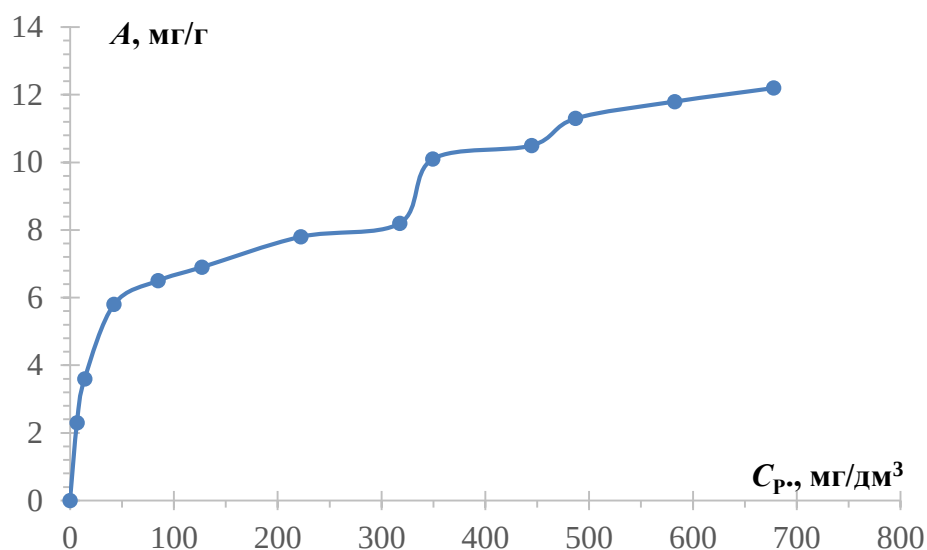


Рис. 3.5. Залежність адсорбційної ємності сорбенту від рівноважної концентрації йонів Cu^{2+}

Аналіз стану рівноваги між сорбованими йонами Cu^{2+} та їх залишковою концентрацією в розчині здійснювали із застосуванням моделей ізотерм сорбції. Ізотерма адсорбції описує кількість йонів металів, сорбованих одиницею маси сорбенту, як функцію від рівноважної концентрації йонів металів у водній фазі за сталої температури, тобто пояснює, як йони металів розподіляються у водному розчині та на поверхні сорбенту при досягненні системою рівноваги [18]. Ізотермні моделі сорбції можуть надати інформацію про максимальну сорбційну ємність сорбентів, що є важливим для оцінки їх ефективності [19].

Для інтерпретації експериментальної ізотерми сорбції (рис. 3.5) було обрано чотири двопараметричні моделі ізотерм: Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна та Дубініна-Радущкевича. У таблиці 2.3 (розділ 2) наведені рівняння відповідних моделей, що використані в роботі. Значення параметрів моделей ізотерм наведено в таблицях 3.9–3.12.

Найпоширенішою серед ізотерм сорбції важких металів є модель ізотерми Ленгмюра через її простоту та однорідну одношарову сорбцію [20]. Ізотерма Ленгмюра припускає однорідну поверхню сорбенту з моношаровим покриттям сорбату та рівність енергії активації сорбції для кожної молекули на поверхні [10, 21].

Таблиця 3.9

Параметри сорбції йонів Cu^{2+} на сумішевому сорбенті для моделі Ленгмюра

Вихідна концентрація, мг/дм ³	Рівняння прямої	Параметри		
		R^2	K_L , дм ³ /мг	A_m , мг/г
30–450	$\frac{C_P}{A} = 0,1155C_P + 2,6700$	0,9978	0,0433	8,6580
450–800	$\frac{C_P}{A} = 0,0617C_P + 13,6880$	0,9859	0,0045	16,2075
30–800	$\frac{C_P}{A} = 0,0783C_P + 6,2955$	0,9618	0,0124	12,7714

Проведені розрахунки показали, що модель Ленгмюра добре описує експериментальну ізотерму сорбції Cu^{2+} (табл. 3.9). При цьому модель найкраще описує сорбцію за низьких концентрацій (30–450 мг/дм³) йонів Cu^{2+} в розчині ($R^2 = 0,9978$), що може бути пов'язано з однорідним розподілом активних центрів на поверхні сорбенту.

В області середніх концентрацій сорбція на гетерогенній поверхні твердих сорбентів, адсорбційні центри яких внаслідок неоднорідності їх геометрії енергетично нееквівалентні, добре описується рівнянням Фрейндліха. Модель описує моношарову сорбцію у випадку, коли основним механізмом сорбції є хемосорбція, та багат шарову – у випадку фізичної сорбції [20]. Так як сорбційні центри володіють різними енергіями взаємодії, то в першу чергу відбувається заповнення активних сорбційних центрів з максимальною енергією [21].

Модель Фрейндліха добре описує експериментальну ізотерму сорбції Cu^{2+} (табл. 3.10). При цьому краще модель описує сорбцію за високих концентрацій (450–800 мг/дм³) йонів Cu^{2+} в розчині. Підпорядкування ізотерми моделі Фрейндліха дозволяє зробити висновок щодо енергетичної неоднорідності сорбційних центрів сумішевого сорбенту (AB + K).

Таблиця 3.10

Параметри сорбції йонів Cu^{2+} на сумішевому сорбенті для моделі Фрейндліха

Вихідна концентрація, мг/дм ³	Рівняння прямої	Параметри		
		R^2	K_F , мг/г	n
30–450	$\lg A = 0,3164 \cdot \lg C_p + 0,17$	0,9380	1,4791	3,1606
450–800	$\lg A = 0,3029 \cdot \lg C_p + 0,2308$	0,9506	1,7014	3,3014
30–800	$\lg A = 0,3299 \cdot \lg C_p + 0,1509$	0,9695	1,4155	3,0312

Модель Темкіна враховує фактор взаємодії сорбенту та сорбату. Без врахування дуже низьких та високих значень концентрацій, модель припускає, що зі збільшенням ступеня заповнення поверхні через взаємодію

сорбент – сорбат теплота сорбції всіх йонів металів у шарі зменшується лінійно, а не логарифмічно, а сорбція демонструє рівномірний розподіл енергій зв'язку аж до деякої максимальної енергії зв'язку [10, 21]. Проведені розрахунки показали, що модель Темкіна добре описує експериментальні ізотерми сорбції Cu^{2+} (табл. 3.11), проте краще модель описує сорбцію на низьких концентраціях (30–450 мг/дм³) йонів Cu^{2+} в розчині ($R^2 = 0,9882$).

Таблиця 3.11

Параметри сорбції йонів Cu^{2+} на сумішковому сорбенті для моделі Темкіна

Вихідна концентрація, мг/дм ³	Рівняння прямої	Параметри		
		R^2	K_T , дм ³ /г	B , Дж/моль
30–450	$\ln A = 1,5198 \cdot \ln C_p - 0,3693$	0,9882	1,2751	1,5198
450–800	$\ln A = 3,3608 \cdot \ln C_p - 9,6759$	0,9512	17,7965	3,3608
30–800	$\ln A = 2,051 \cdot \ln C_p - 2,1325$	0,9358	2,8284	2,0510

Модель Дубініна-Радущкевича застосовується для опису сорбції за механізмом Гаусового розподілу енергії на гетерогенній поверхні та успішно застосовується для розчинів з проміжними концентраціями [21].

Таблиця 3.12

Параметри сорбції йонів Cu^{2+} на сумішковому сорбенті для моделі Дубініна-Радущкевича

Вихідна концентрація, мг/дм ³	Рівняння прямої	Параметри		
		R^2	E , кДж/моль	A_{DR} , мг/г
30–450	$\ln A = -1 \cdot 10^{-5} \cdot \varepsilon^2 + 1,9022$	0,8448	12,1824	6,7006
450–800	$\ln A = -0,0054 \cdot \varepsilon^2 + 2,5566$	0,9014	13,6081	12,8919
30–800	$\ln A = -1 \cdot 10^{-5} \cdot \varepsilon^2 + 2,1460$	0,6820	12,1824	8,5506

Експериментальна ізотерма сорбції Cu^{2+} на регенованому сумішковому сорбенті погано узгоджується з моделлю Дубініна-Радущкевича (табл. 3.12), лише за високих концентрацій (450–800 мг/дм³) йонів Cu^{2+} в розчині вона задовільно описує сорбцію.

Таким чином, моделі Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна в широкому інтервалі концентрацій, а Дубініна-Радущкевича – в інтервалі концентрацій 450–800 мг/дм³ задовільно описують експериментальну ізотерму сорбції Cu²⁺ на регенованому сумішевому сорбенті (AB + K). Розраховане значення середньої вільної енергії сорбції E в моделі Дубініна-Радущкевича знаходиться в межах $8 < E < 16$ кДж/моль, що свідчить про значний внесок іонного обміну чи хемосорбції в механізм сорбції [10].

Однак, найкраще сорбцію важких металів описують трипараметричні моделі, які є більш гнучкими в оцінках параметрів та поєднують моделі Ленгмюра та Фрейндліха, але оцінка параметрів за допомогою нелінійної регресії є складною, що ускладнює її використання [20].

Отже, раціональними умовами при вилученні йонів Cu²⁺ з розчину регенованим сумішевим сорбентом є:

- час сорбції 4,5 год (з яких 0,5 год з перемішуванням та 4 год відстоювання суміші);
- доза сорбенту 150 г/дм³;
- рН розчину 5,5.

За раціональних умов, визначених на модельних розчинах, досліджено вилучення йонів Cu²⁺ з промивних вод процесів міднення сталевих виробів регенованим сорбентом. За вихідної концентрації Cu²⁺-іонів 1334,3 мг/дм³ максимальний ступінь їх вилучення досягається триразовою сорбцією. Після першого циклу очищення ступінь вилучення йонів Cu²⁺ склав 34,05 %, другого – 59,52 %, третього – 93,2 %.

Відомо, що модифікування сорбентів хімічними сполуками підвищує їх сорбційну ємність [22]. Результати дослідження залежності сорбції йонів Cu²⁺ від дози модифікованого сумішевого сорбенту, до складу якого входив структурний фрагмент [сорбент (AB + K)]·[(C₂H₅)₂NC(=S)SNa], наведено в табл. 3.13 та на рис. 3.6.

Таблиця 3.13

Залежність сорбції йонів Cu^{2+} від дози модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКNa

Номер зразка	Доза D , г/дм ³	Концентрація, мг/дм ³		Адсорбційна ємність A , мг/г	Ступінь вилучення E , %
		початкова C_0	рівноважна C_p		
1	10	450,0	275,3	17,5	38,8
2	30	450,0	42,4	13,9	90,5
3	35	450,0	5,3	12,7	98,8

Умови процесу: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $\text{pH} = 5,5$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 4,5 \text{ год}$

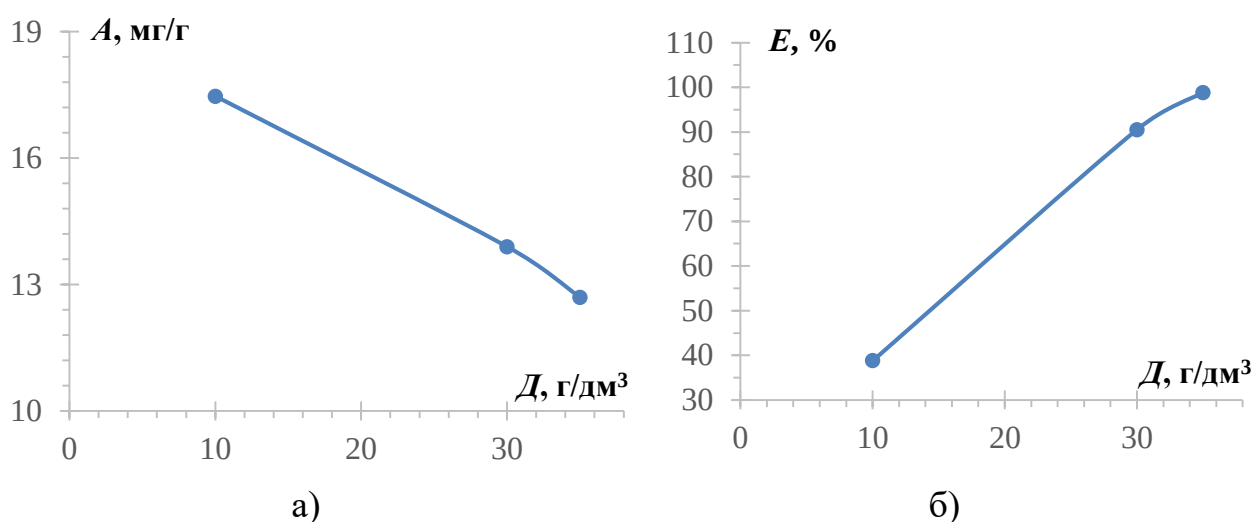


Рис. 3.6. Залежність сорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення йонів Cu^{2+} (б) від дози модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКNa

Отримані результати показали, що модифікування сумішевого сорбенту натрій діалкілдитіокарбаматом збільшила його сорбційну ємність щодо йонів Cu^{2+} (табл. 3.7, табл. 3.13). Так, за дози 10 г/дм³ сорбційна ємність модифікованого сумішевого сорбенту та ступінь вилучення йонів Cu^{2+} зросли у 1,7 разів, а за дози 30 г/дм³ – в 2,4 рази (рис. 3.7). Максимальний ступінь вилучення, який для регенованого сорбенту становить 95,3 %, досягається за дози 150 г/дм³, тоді як для модифікованого сорбенту – 98,8 % за дози 35 г/дм³. Тобто, модифікування сорбенту натрій діалкілдитіокарбаматом

дозволяє зменшити його дозу в 4,3 рази та збільшити ступінь вилучення йонів Cu^{2+} на 3,5 %.

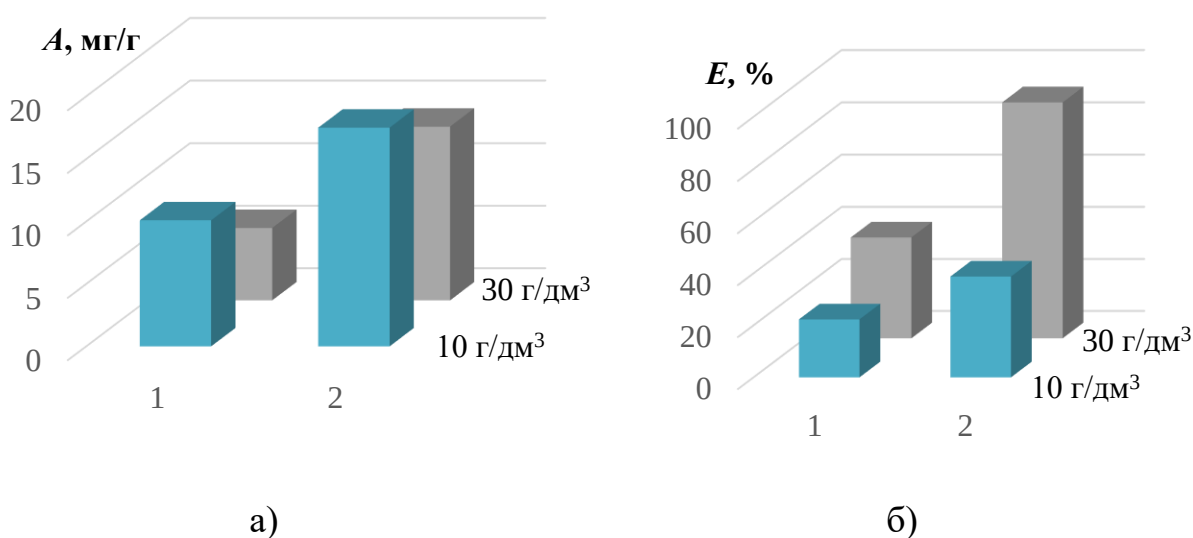


Рис. 3.7. Залежність сорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення йонів Cu^{2+} (б) від дози: 1 – регенованого сумішевого сорбенту (AB + K); 2 – модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКNa

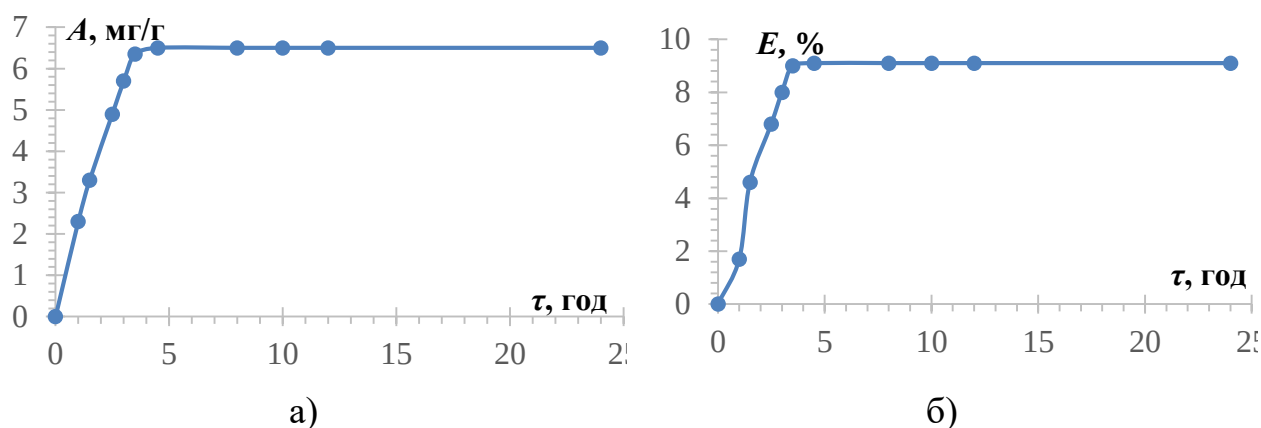
Подібні дослідження були проведені при вилученні йонів Zn^{2+} з розчину регенованим сумішевим сорбентом (AB + K). Концентрація вихідного модельного розчину цинк хлориду була наближена до концентрації йонів Zn^{2+} у промивних водах процесу цинкування сталевих виробів та складала 700 мг/дм³. Вивчали вплив тривалості процесу, рН та дози сорбенту на сорбцію йонів Zn^{2+} .

Результати дослідження залежності сорбції йонів Zn^{2+} від часу контакту фаз наведено в табл. 3.14 та на рис. 3.8. Дослідження кінетичних параметрів сорбції йонів Zn^{2+} показало, що встановлення рівноваги в системі сорбат – розчин становить 3,5 год. Швидкість сорбції є максимальною в першу годину процесу, проте при цьому сорбентом поглинається лише 1,7 % катіонів металу. Подальше зменшення концентрації йонів Zn^{2+} відбувається повільніше до досягнення рівноважного значення. Дані сорбції через добу не відрізнялись від тих, що отримані через 3,5 год процесу.

Таблиця 3.14

Залежність сорбції йонів Zn^{2+} від часу тривалості процесу

Номер зразка	Час τ , год	Концентрація, мг/дм ³		Адсорбційна ємність A , мг/г	Ступінь вилучення E , %
		початкова C_0	рівноважна C_p		
1	1,0	700,0	698,8	2,3	1,7
2	1,5	700,0	682,5	3,3	4,6
3	2,5	700,0	666,3	4,9	6,8
4	3,0	700,0	658,1	5,7	8,0
5	3,5	700,0	650,0	6,5	9,1
6	4,5	700,0	650,0	6,5	9,1
7	8,0	700,0	650,0	6,5	9,1
8	10,0	700,0	650,0	6,5	9,1
9	12,0	700,0	650,0	6,5	9,1
10	24,0	700,0	650,0	6,5	9,1

Умови процесу: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $m(\text{AB} + \text{K}) = 1 \text{ г}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,5$ Рис. 3.8. Залежність адсорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення йонів Zn^{2+} (б) від часу сорбції

Експериментальну кінетичну криву сорбції йонів Zn^{2+} проаналізовано за допомогою кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядку. Кінетичні характеристики сорбції йонів Zn^{2+} поверхнею сумішевого сорбенту подано в табл. 3.15. Хоча коефіцієнт кореляції R^2 для обох моделей приближений до 1, проте розраховані сорбційні ємності $A_{\text{рівн}}^{\text{теор}}$ суттєво відрізняються від експериментального значення. Отже, сорбція йонів Zn^{2+}

сумішевим сорбентом не описується моделями псевдопершого та псевдодругого порядку.

Таблиця 3.15

Кінетичні параметри сорбції йонів Zn^{2+} на сумішевому сорбенті для моделей псевдопершого та псевдодругого порядку

Модель псевдопершого порядку				
Рівняння прямої	$A_{рівн}^{експ}$, мг/г	R^2	k_1 , $хв^{-1}$	$A_{рівн}^{теор}$, мг/г
$\lg(A_{рівн} - A_t) = -0,0058 \cdot t + 1,0054$	6,5	0,9688	0,0134	10,1251
Модель псевдодругого порядку				
Рівняння прямої	$A_{рівн}^{експ}$, мг/г	R^2	k_2 , г/(мг·хв)	$A_{рівн}^{теор}$, мг/г
$\frac{t}{A_t} = 0,1095 \cdot t + 10,652$	6,5	0,9748	0,0103	9,1324

Результати, отримані в ході вивчення впливу величини рН на процес сорбції йонів Zn^{2+} сумішевим сорбентом, наведено в табл. 3.16 та на рис. 3.9. З метою запобігання утворення осаду найвище досліджене значення рН дорівнювало 5,5.

Таблиця 3.16

Залежність сорбції йонів Zn^{2+} від рН розчину

Номер зразка	рН розчину	Концентрація, мг/дм ³		Адсорбційна ємність A , мг/г	Ступінь вилучення E , %
		початкова C_0	рівноважна C_p		
1	2,3	700,0	678,3	2,2	3,1
2	3,2	700,0	669,5	3,1	4,4
3	4,1	700,0	651,3	4,9	7,0
4	5,5	700,0	635,0	6,5	9,3

Умови процесу: $V_{розчину} = 100 \text{ см}^3$, $m(AB + K) = 1 \text{ г}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3,5 \text{ год}$

Отримані значення сорбційної ємності сорбенту та ступеня вилучення йонів Zn^{2+} свідчать про збільшення сорбції при збільшенні рН. В слабкокислому середовищі сорбція йонів Zn^{2+} , як і сорбція йонів Cu^{2+} , відбувається значно краще, ніж в сильнокислому.

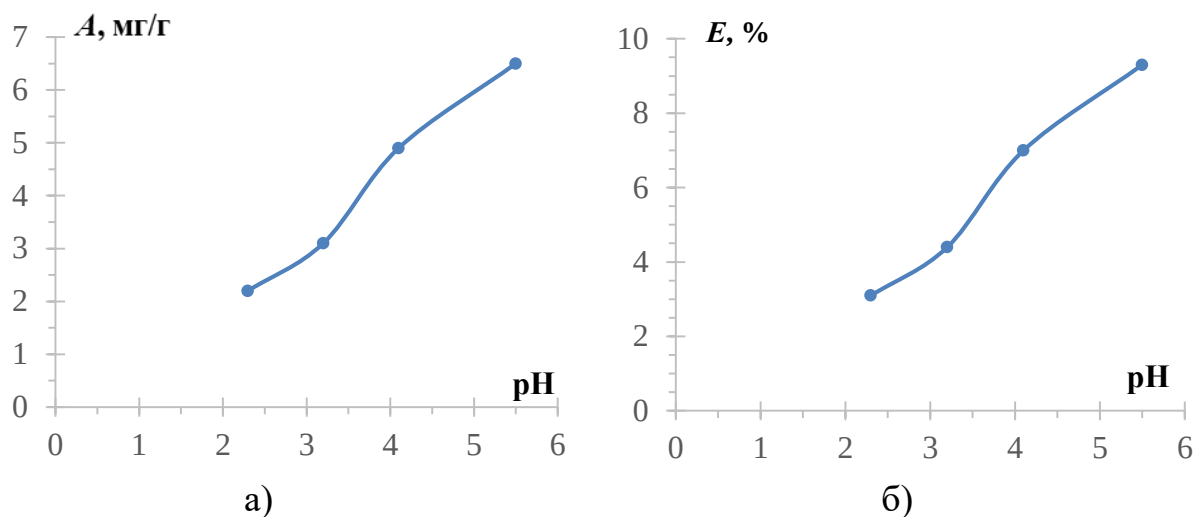


Рис. 3.9. Залежність адсорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення іонів Zn^{2+} (б) від рН розчину

Результати дослідження залежності сорбції іонів Zn^{2+} від дози сумішевого сорбенту наведено в табл. 3.17 та на рис. 3.10.

Таблиця 3.17

Залежність сорбції іонів Zn^{2+} від дози сумішевого сорбенту

Номер зразка	Доза D , г/дм ³	Концентрація, мг/дм ³		Адсорбційна ємність A , мг/г	Ступінь вилучення E , %
		початкова C_0	рівноважна C_p		
1	10	700,0	635,0	6,5	9,3
2	50	700,0	570,0	2,6	18,6
3	100	700,0	527,8	1,7	24,6
4	150	700,0	505,0	1,3	27,9
5	200	700,0	472,5	1,1	32,5

Умови процесу: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $pH = 5,5$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3,5 \text{ год}$

Таким чином, раціональними параметрами вилучення іонів Zn^{2+} регенованим сумішевим сорбентом (AB + K) є: час сорбції 3,5 год (з яких 0,5 год з перемішуванням та 3 год відстоювання суміші); доза сорбенту 200 г/дм³; рН розчину 5,5. За таких умов ступінь вилучення іонів Zn^{2+} регенованим сумішевим сорбентом складає 32,5 %. При цьому ступінь вилучення іонів Zn^{2+} за дози сорбенту 150 г/дм³ досягає лише 27,9 %, що у

3,4 рази менше, ніж ступінь вилучення йонів Cu^{2+} за такої ж дози сумішевого сорбенту. Таким чином, сумішевий сорбент (AB + K) виявився значно менш ефективним щодо вилучення йонів Zn^{2+} порівняно з йонами Cu^{2+} .

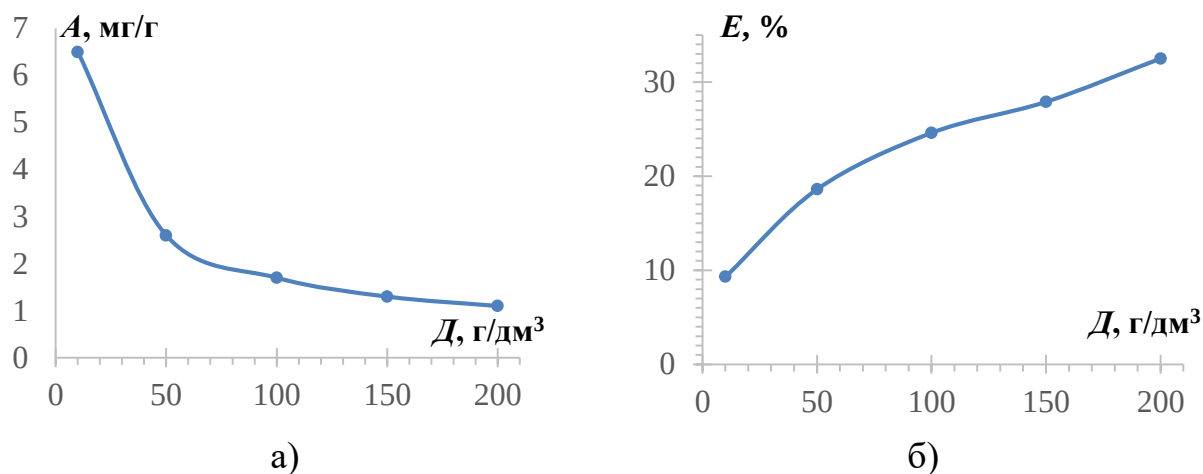


Рис. 3.10. Залежність сорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення йонів Zn^{2+} (б) від дози сумішевого сорбенту

Використання модифікованого натрій діалкілдитіокарбаматом сумішевого сорбенту підвищує ступінь вилучення йонів Zn^{2+} (табл. 3.18, рис. 3.11). Максимальний ступінь вилучення йонів Zn^{2+} 65 % модифікованим сумішевим сорбентом досягається за дози 120 г/дм³, при цьому сорбційна ємність сорбенту становить 3,8 мг/г.

Таблиця 3.18

Залежність сорбції йонів Zn^{2+} від дози модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКNa

Номер зразка	Доза D , г/дм³	Концентрація, мг/дм³		Адсорбційна ємність A , мг/г	Ступінь вилучення E , %
		початкова C_0	рівноважна C_p		
1	10	700,0	625,3	7,5	10,7
2	20	700,0	570,0	6,5	18,6
3	30	700,0	520,0	6,0	25,7
4	50	700,0	407,5	5,9	41,8
5	100	700,0	310,0	3,9	55,7
6	120	700,0	245,0	3,8	65,0

Умови процесу: $V_{\text{розчину}} = 100 \text{ см}^3$, $\text{pH} = 5,5$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3,5 \text{ год}$

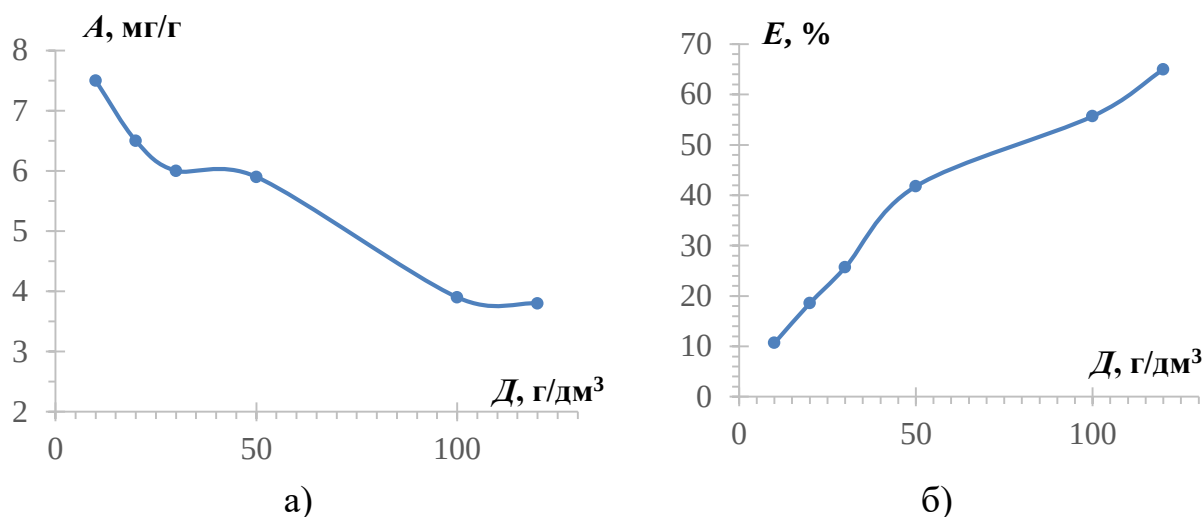


Рис.3.11 Залежність сорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення іонів Zn^{2+} (б) від дози модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКNa

Спостерігається значне збільшення ступеня вилучення іонів Zn^{2+} модифікованим сумішевим сорбентом порівняно з регенованим сорбентом за однакової дози (AB + K) та (AB + K)ДТКNa (табл. 3.17, 3.18). Так, за дози 50 г/дм³ ступінь вилучення зростає на 23,2 % при модифікуванні сумішевого сорбенту, а сорбційна ємність з 2,6 до 5,9 мг/г, а дози 100 г/дм³ ступінь вилучення та сорбційна ємність вищі у 2,3 рази (рис. 3.12).

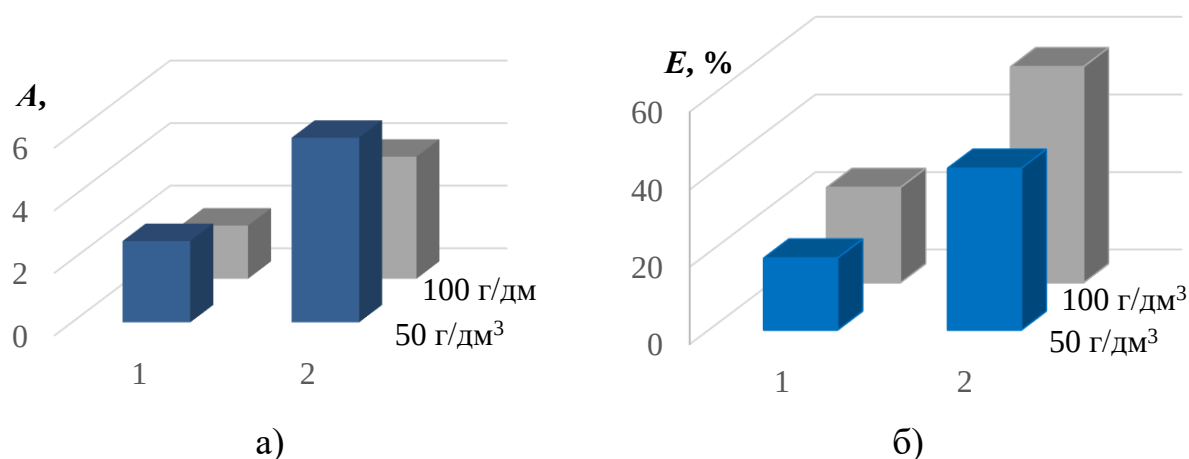


Рис.3.12 Залежність сорбційної ємності сорбенту (а) та ступеня вилучення іонів Zn^{2+} (б) від дози: 1 – регенованого сумішевого сорбенту (AB + K); 2 – модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКNa

Інтерпретацію експериментальних ізотерм сорбції іонів Zn^{2+} на регенованому та модифікованому сорбентах (додаток Д) здійснювали за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна та Дубініна-Радускевича. Значення параметрів моделей ізотерм наведено в таблицях 3.19–3.21.

Таблиця 3.19

Параметри сорбції іонів Zn^{2+} на регенованому та модифікованому сумішевих сорбентах для моделі Ленгмюра

Сорбент	Рівняння прямої	Параметри		
		R^2	K_L , дм ³ /мг	A_m , мг/г
(AB + K)	$\frac{C_p}{A} = 0,1181C_p + 23,6990$	0,9806	0,0050	8,4674
(AB + K)ДТКNa	$\frac{C_p}{A} = 0,1288C_p + 4,4170$	0,9957	0,0292	7,7640

Таблиця 3.20

Параметри сорбції іонів Zn^{2+} на регенованому та модифікованому сумішевих сорбентах для моделі Фрейндліха

Сорбент	Рівняння прямої	Параметри		
		R^2	K_F , мг/г	n
(AB + K)	$\lg A = 0,5439 \cdot \lg C_p - 0,7093$	0,9992	0,1953	1,8386
(AB + K)ДТКNa	$\lg A = 0,2066 \cdot \lg C_p + 0,3150$	0,9324	2,0654	4,8403

Таблиця 3.21

Параметри сорбції іонів Zn^{2+} на регенованому та модифікованому сумішевих сорбентах для моделі Темкіна

Сорбент	Рівняння прямої	Параметри		
		R^2	K_T , дм ³ /г	B , Дж/моль
(AB + K)	$\ln A = 0,5134 \cdot \ln C_p - 1,5195$	0,9980	0,05234	0,5134
(AB + K)ДТКNa	$\ln A = 0,2028 \cdot \ln C_p + 0,7405$	0,9310	38,4747	0,2028

Моделі Ленгмюра, Фрейндліха та Темкіна доволі добре описують сорбцію на регенованому та модифікованому сорбентах, проте найкраще сорбція йонів Zn^{2+} узгоджена з моделлю ізотерми Ленгмюра, оскільки вона демонструє найвищі значення R^2 та близьке до експериментального значення сорбційної ємності на обох сорбентах. Модель Дубініна-Радускевича не узгоджується із сорбцією йонів Zn^{2+} на сумішевих сорбентах через занадто низькі коефіцієнти кореляції.

Загалом, модифікований натрій діалкілдитіокарбаматом сумішевий сорбент, як і регенований, виявив вищу ефективність щодо йонів Cu^{2+} . Так, за дози сорбенту $(AB + K)ДТКNa$ 30 г/дм^3 ступінь вилучення йонів Cu^{2+} вищий у 3,5 рази порівняно з йонами Zn^{2+} , а сорбційна ємність – більша у 2,3 рази (рис. 3.13). Про підвищену сорбційну здатність вуглецевого сорбенту – композиту на основі вуглецевих нанотрубок з функціоналізованими дитіокарбаматними групами, отриманого реакцією окиснених багатовуглецевих нанотрубок з етилендіаміном та сірковуглецем – щодо йонів Cu^{2+} та Zn^{2+} повідомлено в роботі [23]. Сорбційна ємність синтезованого композиту для катіонів Cu^{2+} та Zn^{2+} склала $98,1$ та $11,2 \text{ мг/г}$ відповідно.

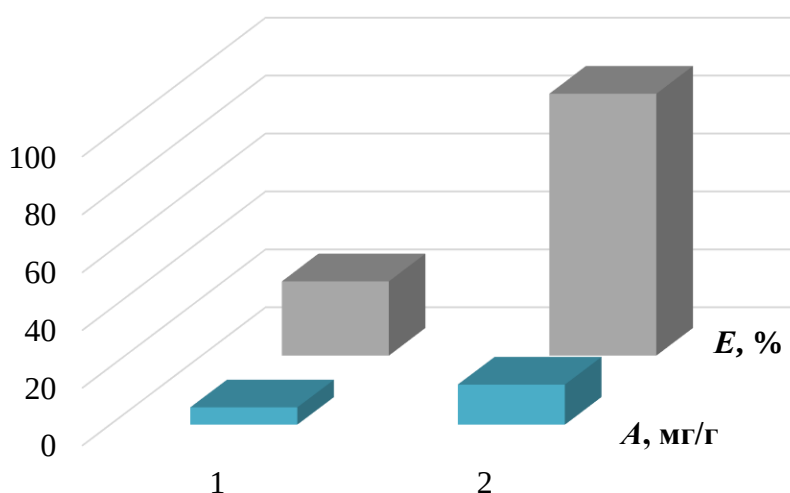
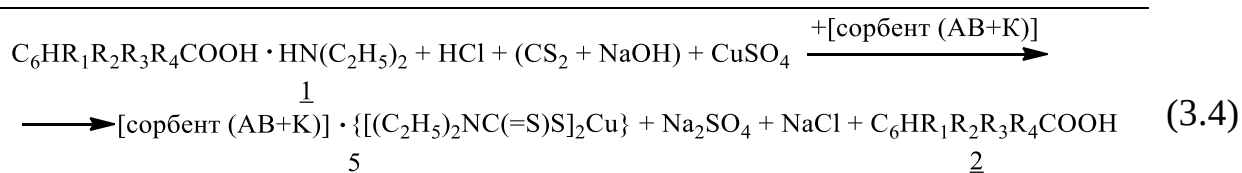
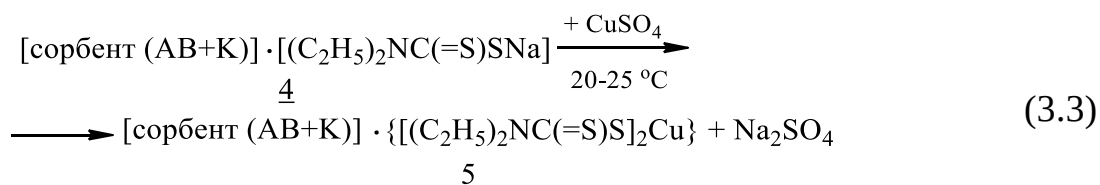
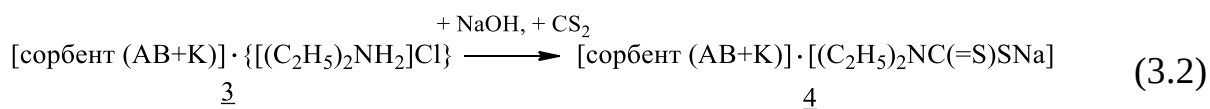
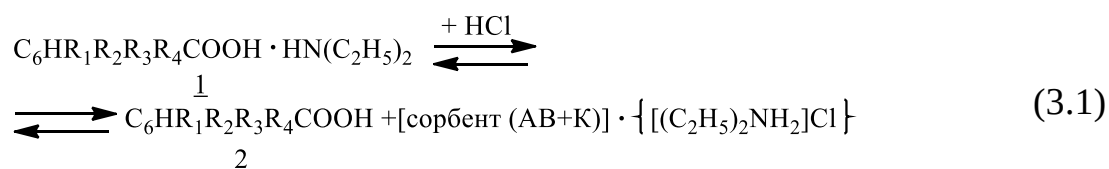


Рис. 3.13 Сорбційна ємність сорбенту та ступінь вилучення 1 – йонів Zn^{2+} , 2 – йонів Cu^{2+} за дози $(AB + K)ДТКNa$ 30 г/дм^3

3.3 Дослідження топохімічних перетворень на поверхні сумішевого сорбенту

З метою підвищення сорбційної ємності регенованого сумішевого сорбенту щодо катіонів деяких металів його модифікували натрій діалкілдитіокарбаматом $(C_2H_5)_2NC(=S)SNa$, отриманим топохімічними реакціями (3.1) і (3.2) на поверхні сорбенту. На I стадії (3.1) отримували структурний фрагмент $[сорбент (AB + K)] \cdot \{[(C_2H_5)_2NH_2]Cl\}$ з використанням діалкіламонієвої солі $(C_2H_5)_2NH_2]Cl$, вилученої з непридатних пестицидних препаратів на основі амонієвих солей арилкарбонових кислот 1. Джерелом сірковуглецю слугувала головна фракція сирого бензолу – побічний продукт виробництва коксу та напівкоксу коксохімічної галузі. Реакція (3.2) протікає при охолодженні реакційної маси у зв'язку з леткістю діетиламіну, що утворюється при хімічних перетвореннях. Застосування модифікованого сорбенту $(AB + K)ДТКNa$ 4 для вилучення йонів Cu^{2+} з промивних вод процесу міднення сталевих виробів підтвердило його ефективність (рис. 3.6).

Топохімічні реакції, що протікають на поверхні сумішевого сорбенту, можна подати такими схемами [24]:



Процеси хімічної взаємодії на твердій поверхні сумішевого сорбенту були досліджені з використанням ІЧ-спектроскопічних та рентгенофазових методів [25]. Дослідження твердих зразків було проведено на ІЧ-Фур'є спектрометрі SRAffinity-1S Shimadzu, який має високу роздільну здатність, підвищену швидкість сканування, точність визначення хвильових чисел та можливість реєстрації слабких сигналів у випадку використання складних сумішей. Сумарна реакція (3.4) вказує на те, що структурний фрагмент 4 є інтермедіатом наведених перетворень, тому ІЧ-спектральні та рентгенофазові дослідження проводили лише для кінцевого біс-(діетилдитіокарбамато)-купруму(II) 5, сорбованого на поверхні сумішевого сорбенту (AB + K). Використання спектрометра SRAffinity Shimadzu дозволяє ефективно дослідити комплекс біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) на складній поверхні сумішевого сорбенту.

ІЧ-спектри сумішевого сорбенту (AB + K). Сумішевий сорбент складається із кізельгуру/ діатоміту (K) та активованого вугілля (AB). Діатоміт (діатомова земля, кізельгур) – це біогенна осадова порода, що складається переважно із залишків стародавніх діатомових водоростей [26]. Діатоміт містить діоксид силіцію SiO_2 (70 – 98 %), інші оксиди (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5) та залишки органічних речовин. Він має високу пористість, велику питому поверхню, що робить його придатним для модифікування поверхні та використання в різних галузях, зокрема у харчовій промисловості як фільтрувальний матеріал для освітлення напоїв, сорбенту та каталітичного носія у хімічній промисловості, сорбенту для очищення стічних вод від катіонів важких металів. Залежно від технології первинної переробки породи, активування та модифікації промислові вироби із діатоміту мають різні фізичні характеристики. Деякі технічні показники виробника сорбенту кізельгуру марки Весогур наведені в табл. 3.22.

Таблиця 3.22

Склад та деякі показники сорбенту марки Весогур [27]

Хімічний склад, показники	Марка/ фракція			
	200	1500	3500	4500
SiO ₂ , %	92,5	92,0	90,5	89,5
Al ₂ O ₃ , %	1,2	1,2	1,8	2,3
Fe ₂ O ₃ , %	0,4	0,3	0,6	2,8
MgO, %	0,8	0,35	0,5	0,4
Na ₂ O/ K ₂ O, %	0,4	1,2	0,8	2,4
Інші оксиди, %	1,1	2,65	3,4	1,13
Вологість, % не більше	1,0	1,0	1,0	1,0
pH	6,0	6,0	9,5	9,5
Проникність за Дарсі*	0,1	0,32	1,25	6,0

Примітка: * протікання розчину через фільтруючий шар товщиною в 1 см при висоті рідини в 1 м, яка підлягає фільтруванню, 1 дарс = 1 см³/с.

Активоване вугілля на 87–97 % мас. складається із карбону, на поверхні якого можуть бути структурні групи –ОН, –C(=O)ОН або –C(=O)O[–] [28, 29]. В табл. 3.23 подані отримані нами валентні ν та деформаційні δ коливання основних структурних груп кізельгуру та активованого вугілля. Ідентифікацію ІЧ-спектрів здійснювали з використанням літературних даних, що наведені в табл. 3.23.

Таблиця 3.23

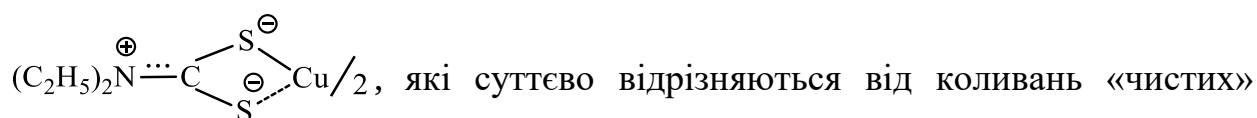
Хвильові числа максимумів поглинання в ІЧ-спектрах
кізельгуру та активованого вугілля

Структурна група	Кізельгур		Активоване вугілля		Література
	ν , см ^{–1}	δ , см ^{–1}	ν , см ^{–1}	δ , см ^{–1}	
М–ОН	3676	–	–	–	30, 31
–ОН	–	–	3304	3117	32–34
Сліди H ₂ O	–	1560	–	–	28
–C(=O)O [–]	–	–	1545	–	31, 35
Si–O–Si (тетраedr)	1180 пл, 1067 д.с.	454	–	–	30
C=O, C=C	–	–	1124, 1036	968	32, 33
α -SiO ₂ кварц	–	793, 629	–	–	30

Для кізельгуру, як і для інших природних алюмосилікатів, спостерігали основні характеристичні смуги поглинань в області 3676 см^{-1} (ν M–OH або ν –OH). Інтенсивна смуга поглинань в області 1067 см^{-1} (ν 1180 пл.) пов'язана із Si–O валентними коливаннями в тетраедричному положенні, а в області 454 см^{-1} – з відповідними деформаційними коливаннями. Наявність характерного дуплету при 793 і 629 см^{-1} вказує на те, що досліджений кізельгур містить вільну фазу $\alpha\text{-SiO}_2$ (α -кварц), тобто він є поліфазним природним мінералом, з, вочевидь, домінуючою фазою монтморилоніту.

Активоване вугілля включає різні хімічні аморфні форми з високим ступенем пористості та вмістом карбону [32]. Основні валентно-деформаційні коливання активованого вугілля в ІЧ-спектрах (табл. 3.23) представлені валентними (ν , 3304 см^{-1}) та деформаційними (δ , 3117 см^{-1}) коливаннями OH-групи. Розмитий максимум (ν , 1545 см^{-1}) відноситься до коливань депротонованої карбоксильної групи --C(=O)O^- , а валентні (ν , 1124 , 1036 см^{-1}) та деформаційні (δ , 968 см^{-1}) коливання – до розтягування фрагментів C=C та C=O вуглецевого каркасу.

ІЧ-спектри біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II), сорбованого на поверхні (AB + K). Максимуми характеристичних валентних коливань кінцевого продукту комплексних хімічних перетворень (3.1)–(3.3) – біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II), сорбованого на поверхні сумішевого сорбенту – приведено в табл. 3.24. Для порівняння подані характеристичні валентні коливання біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II), синтезованого в роботі [36]. Спектр отриманого комплексу має складний характер за рахунок часткового перекривання його характеристичних коливань з коливаннями кізельгуру та активованого вугілля (табл. 3.23). Враховуючи це, в табл. 3.24 наведені лише максимуми валентних коливань канонічної структури



хімічних фрагментів $-\text{C}=\text{N}-$, $\text{>C}=\text{S}$, $-\text{C}-\text{S}$ [36] та є основними спектральними характеристиками діалкіламінів дитіокарбамінової кислоти.

Таблиця 3.24

Хвильові числа максимумів поглинання в ІЧ-спектрах
біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II)

Сполука	Розподіл частот, см ⁻¹						Літера- тура
	коливання CH ₃ групи		коливання C–N групи		коливання –C(=S)S групи		
	C–H, ν	CH ₃ , δ	C–N, ν ₁	C–N, ν ₂	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \text{--} \text{S}, \\ \nu$	C=S, ν	
CuL ₂	2970 2922	1356	1495	1118	1268	1066 1027 1014	36
CuL ₂ *	2982 сл 2930 сл 2868 сл	1378 ср 1352 ср	1501 д.с 1427 с	1146 с	1271 с 1207 с	1072 с 1095 ср	—

Примітки: умовне скорочення $\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}^-$; * CuL_2 , сорбований на поверхні сумішевого сорбенту

Наведені в табл. 3.24 дані показують, що для отриманого на поверхні сумішевого сорбенту хелату купруму(II) характерними є валентні ν ($\text{C}-\text{H}$) та деформаційні δ (CH_3) коливання алкільного фрагменту, відповідно, в області 2982–2930 та 1378, 1352 см^{-1} . Крім цього, спектр містить коливання групи $\text{C}-\text{N}$: ν_1 ($\text{C}-\text{N}$) та ν_2 ($\text{C}-\text{N}$), відповідно, в області 1501, 1427 та 1146 см^{-1} , а також валентні коливання $-\text{C}(=\text{S})\text{S}$ групи: $\nu \text{>C}-\text{S}$ та $\nu \text{C}=\text{S}$, відповідно, в області 1271, 1207 та 1072, 1095 см^{-1} . Використання ІЧ-Фур'є спектрометра SRAffinity Shimadzu, який має високу роздільну здатність та можливість реєструвати слабкі сигнали, дозволило зафіксувати також валентні коливання фрагменту $\text{Cu}-\text{S}$ в низькочастотній області 399 см^{-1} .

Рентгенодифракційні дослідження поверхні сумішевого сорбенту ($AB + K$). Сорбційні та каталітичні властивості природних алюмосилікатів залежать від їх хімічного, фазового складу та інших фізико-хімічних властивостей. В табл. 3.25 приведені результати рентгенодифракційних

досліджень сорбентів (Бекогур 200, Бекогур 3500), а також їх суміші з активованим вугіллям (AB + K). Наведені дані вказують на те, що до мінерального складу досліджених сорбентів входять дві основні фази: кристоболіт (85–95 % мас.) та α -кварц (3–6 % мас.), аморфна фаза у кількості 3–15 % мас. та сліди каоліну.

Таблиця 3.25

Рентгеноспектральні характеристики використаних сорбентів

Сорбент	Склад, % мас.			
	α -SiO ₂ кристоболіт	SiO ₂ α -кварц	каолін	аморфна фаза
Бекогур 200	95	3–4	сліди	–
Бекогур 3500	85	3–4	сліди	10–15
(AB + K)	90	5–6	–	3–5

Основна кількість аморфної фази у сумішевому сорбенті (AB + K) припадає на аморфний графіт активованого вугілля. Дифрактограма дослідженого сумішевого сорбенту (AB + K) приведена на рис. 3.14 і має значне число піків різної інтенсивності з великим інтервалом значень міжплощинних відстаней d : від 1,30 до 4,01 Å. При цьому інтенсивний максимум при брегівському куті $2\Theta = 26,0^\circ/4,01 \text{ Å}$ можна розглядати як маркер для досліджених сумішевих сорбентів. Крім того, на рис. 3.14 приведено цілий ряд максимумів $2\Theta = 88,0; 77,5; 71,0; 63,5; 49,6; 36,6; 30,0$, що вказує на те, що основна маса кристалічної фази припадає на SiO₂-кристоболіт і незначна частина $2\Theta = 36,6; 42,2; 71,0$ на SiO₂- α -кварц. Отже, отримані нами дані щодо хімічного складу сорбентів марки Becogur підтверджуються технічними даними виробника [27].

Рентгенодифракційні дослідження поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) та біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II). Рентгенівська дифрактограма (рис. 3.15) після синтезу на твердій поверхні хелату купруму(II) має ряд нових піків: $2\Theta = 18,0; 22,2$ та $2\Theta = 39,6; 47,5$. Перші із них були ідентифіковані як аморфна фаза біс-(діетилдитіокарбамато)-

купруму(II) у кількості 1–2 % мас., а друга – як незначна залишкова кількість сорбованого раніше хлориду діетиламіну.

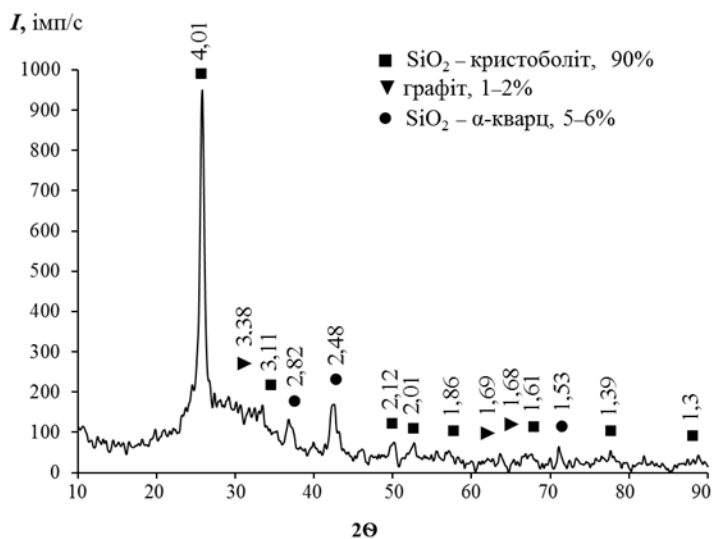


Рис. 3.14. Рентгенівська дифрактограма сумішевого сорбенту (AB + K)

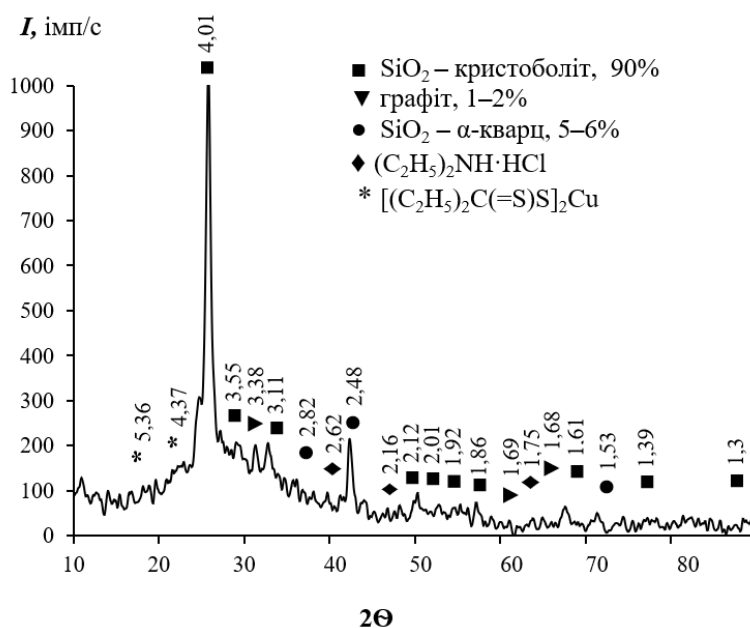


Рис. 3.15. Рентгенівська дифрактограма хелату купруму(II) на поверхні сумішевого сорбенту (AB + K)

Практична відсутність інших структурних змін на рентгенограмах (рис. 3.14, 3.15) відповідає факту проходження низки хімічних перетворень (3.1)–(3.3) на твердій поверхні (AB + K) при комплексній хімічній переробці окремих складових відходів різних промислових виробництв.

3.4 Регенерація відпрацьованих олив з використанням сумішевого сорбенту

Загальний річний обсяг використання мастильних матеріалів у світі становить 41,5 млн т [37], на що витрачається суттєва частина сирої нафти, як джерела енергії викопної сировини. Так, в роботі [38] зазначається, що на виробництво 1 дм³ оливи глибокою вакуумною перегонкою необхідно витратити 1 барель (159 дм³) сирої нафти. Тому, з метою раціонального використання цього важливого для України природного ресурсу, відпрацьовані оливи необхідно розглядати як цінну вторинну промислову сировину. Якщо врахувати, що частка відпрацьованих олив (ВО) складає 80 % від їхньої річної кількості, то на території України їх накопичується кожного року близько 100 тис. т [39]. Однак, згідно з усередненими статистичними даними, в Україні збирається приблизно 25 % відпрацьованих олив від загального обсягу їхнього використання, а регенерується лише 15 %, що становить приблизно 3 % від загального обсягу споживання. При цьому значна частина відпрацьованих олив (30–50 %) приватних транспортних засобів потрапляє у навколишнє середовище або каналізацію, що порушує законодавчу базу України [40] та сприяє забрудненню навколишнього середовища.

Раніше була досліджена регенерація відпрацьованої оливи І-40А [41, 42] з використанням регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К). В продовження цих робіт та з урахуванням збільшення використання в Україні імпортованих олив, нами проведено дослідження з очищення/регенерації оливи АW-46 з метою її можливого подальшого використання.

Умови проведення сорбційного очищення та кількість одержаних при цьому продуктів подані у табл. 3.26, а визначені фізико-хімічні характеристики оливи АW-46 – в табл. 3.27.

Таблиця 3.26

Одержані продукти під час сорбційного очищення оливи AW-46

Номер досліджу	Завантажено		Отримано	
	(AB + K), г	AW-46, см ³	регенерована AW-46, см ³	відпрацьований сорбент, г
1	5,0	100	90,4	10,2
2	6,7	100	84,4	16,6
3	10,0	100	81,0	22,6
4	12,5	100	—	—
5	15,0	100	—	—
6	20,0	100	—	—

Умови процесу: $t = 50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 30\text{ хв}$

Збільшення кількості використаного регенованого сумішевого сорбенту в 2–4 рази не лише не поліпшує очищення гідравлічної оливи, але й не дозволяє виділити очищену фракцію глибоким вакуумним фільтруванням (досліди 4–6, табл. 3.26). Рациональними умовами регенерації відпрацьованої гідравлічної оливи AW-46 є: співвідношення $(AB + K) : AW-46 = 1 : 10$; температура $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$; час – 30–35 хв.

Таблиця 3.27

Фізико-хімічні характеристики оливи AW-46

Найменування показника	Товарна олива AW-46, ISO 46*	Відпрацьована олива (BO) AW-46	Регенована олива співвідношення $(AB + K) : BO$		
			1 : 10	1 : 15	1 : 20
Кінематична в'язкість за $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, мм ² /с	46,00	43,69	43,99	44,14	43,82
Масова частка води, % мас.	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня
Кислотне число, мг КОН/г,	0,40	1,53	0,70	0,75	1,10
Температура спалаху у відкритому тиглі Клівленда, $^{\circ}\text{C}$	222	220	222	221	218
Механічні домішки, % мас.	відсутні	0,02	відсутні	відсутні	відсутні
Густина при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, кг/дм ³	0,863	0,860	0,860	0,857	0,858

Примітка: * Виробник Chevron Belgium NV, Бельгія

Подані в табл. 3.27 фізико-хімічні характеристики регенованої оливи AW-46 вказують на високу ефективність використаного сорбенту (AB + K).

За методикою, наведеною в [41], з використанням регенованого сумішевого сорбенту очищена відпрацьована індустріальна олива I-40A, визначені фізико-хімічні характеристики якої наведені в табл. 3.28.

Таблиця 3.28

Фізико-хімічні характеристики оливи I-40A

Найменування показника	Товарна олива I-40A SN 300*	Відпрацьована олива I-40A	Регенована олива		
			співвідношення (AB + K) : BO		
			1 : 10	1 : 15	1 : 20
Кінематична в'язкість за 40 °C, мм ² /с	61–75	70	73	72	71
Масова частка води, % мас	сліди	0,15	сліди	сліди	0,05
Кислотне число, мг КОН/г	0,05	0,81	0,09	0,22	0,37
Температура спалаху у відкритому тиглі Клівленда, °C	220	210	220	218	212
Механічні домішки, % мас	відсутні	0,23	відсутні	відсутні	відсутні
Густина кг/дм ³	0,886	0,900	0,890	0,895	0,897

Примітка: * Виробник ТОВ «Делфін Індастрі Україна», Чернігівська обл.

Встановлено, що використання оптимального співвідношення сорбент (AB + K) : відпрацьована олива = 1 : 10 забезпечує добру регенерацію оливи I-40A. Така регенована олива лише за одним показником – кислотним числом – поступається товарній оливі I-40A SN 300 (табл. 3.28).

3.5 Утилізація відпрацьованого сумішевого сорбенту у складі пластичних мастил

Відпрацьовані сорбенти з вилученими небезпечними речовинами становлять серйозну проблему для довкілля, якщо їх не утилізувати

належним чином. Вилуговування поллютантів з відпрацьованих сорбентів може призвести до вторинного забруднення навколишнього середовища, створюючи ризики для екосистем та здоров'я людини [43]. В роботі [39] зазначено, що у разі використання дешевих та ефективних природних сорбентів залишається невирішеним питання утилізації відпрацьованих твердих сорбентів, адже за використання екологічно прийнятної технології очищення їхня ціна може підвищитися на 40–60 %.

Згідно з отриманими даними (табл. 3.26) у відпрацьованому після регенерації 100 см³ оливи AW-46 сумішевому сорбенті, крім активованого вугілля та кізельгуру, міститься також 5,2–12,6 см³ забрудненої рідкої фракції оливи AW-46. Для регенерації такого сорбенту нами проведено дослідження з його очищення методом екстракції для вилучення органічних забруднювачів промисловим ксилолом за кімнатної температури з використанням високошвидкісної ($n = 1000$ об/хв) магнітної мішалки марки VELP AREC. Після чого отриману рідку ксилольно-органічну фракцію та регенований сумішевий сорбент (AB + K) розділяли фільтруванням на вакуумній установці. Проте такий метод регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) виявився багатостадійним, матеріало- та енергозатратним.

Ефективнішим є досліджений низькотемпературний піроліз відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) без попередньої його обробки, який завантажували в реактор-піролізер та витримували суміш в інертному середовищі за температури 250–300 °C протягом 1 год. Вихід рідкої фракції становив 90–92 % мас. від сорбованої її кількості в об'ємі використаного сумішевого сорбенту.

На рис. 3.16 наведена принципова схема регенерації гідравлічної оливи AW-46, яка включає послідовні стадії сорбційного очищення оливи AW-46 регенованим сорбентом, виділення регенованої оливи та виділення відпрацьованого сорбенту, піролізну регенерацію відпрацьованого сорбенту. Серед зазначених стадій використання (сорбент (AB + K), регенована

олива AW-46) та регенерації (відпрацьована олива AW-46, відпрацьований сорбент (AB + K)), необхідно виділити роботу замкненого циклу перетворень 1–3–4 за рахунок сорбційного та піролізного процесів. При цьому регенований сумішевий сорбент, залежно від ступеня деструктивного окиснення вихідної відпрацьованої оливи AW-46, можна використати ще в 3–5 циклічних перетвореннях, а регеновану оливу AW-46 можна ефективно застосувати (стадія 5) як рідке середовище в процесі виготовлення пластичних мастил [44].

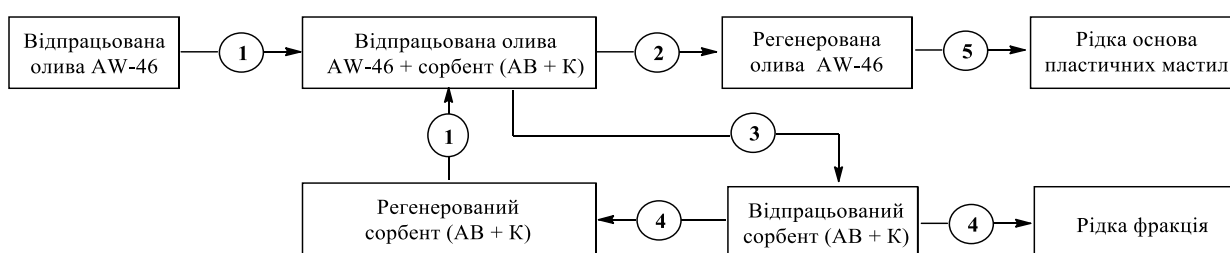


Рис. 3.16. Загальна схема регенерації гідравлічної оливи AW-46:

1 стадія – сорбційне очищення оливи AW-46 регенованим сорбентом (AB + K); 2 стадія – виділення регенованої оливи AW-46; 3 стадія – виділення відпрацьованого сорбенту (AB + K); 4 стадія – піролізна регенерація відпрацьованого сорбенту (AB + K); 5 стадія – розробка та компаундування пластичних мастил

В роботі [45] досліджена утилізація відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) після стадійного вилучення сульфід-іонів та йонів купруму(II) зі стічних вод різних промислових виробництв у складі пластичних мастил. Отримані дані [29] ІЧ-спектрального та рентгенофазового аналізу поверхні такого відпрацьованого сорбенту переконливо свідчили про проходження на його поверхні топохімічної реакції $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$ з утворенням купрум(II) сульфід.

Такий же спосіб утилізації обрано для відпрацьованого після вилучення йонів купруму(II) з гальванічних промивних вод сорбенту, що містить структурний фрагмент $[(\text{AB} + \text{K})] \cdot \{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2\text{Cu}\}$, утворення

якого підтверджено даними ІЧ-спектрального та рентгенофазового аналізу (підрозділ 3.4). Крім сорбенту (AB + K)ДТКСu до складу пластичних мастил також вводили регеновану оливу (І-40, AW-46).

На основі проведених досліджень з сорбційного вилучення промислових поліютантів з використанням сумішевого сорбенту (AB + K) запропонована принципова схема переробки промислових відходів різних виробництв з отриманням на їх основі нових С, N, S-вмісних пластичних мастил (рис. 3.17).



Рис. 3.17. Принципова схема комплексної переробки відходів різних промислових виробництв з отриманням С, N, S-вмісних пластичних мастил:

І – регенерація відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) після очищення оборотної води виробництва безалкогольних напоїв; ІІ – переробка непридатних до використання пестицидних препаратів на основі амонієвих солей арилкарбонових кислот (ІІІ); ІІІ – вилучення сірковуглецю CS_2 з головної фракції сирого бензолу з отриманням модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКNa; ІV – очищення промивних вод гальванічного процесу міднення (CuSO_4); V – утилізація відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКСu у складі пластичних мастил

Особливістю цієї схеми є послідовна хімічна взаємодія окремих складових промислових відходів з отриманням кінцевого технічного продукту. Відходами хімічних перетворень є нетоксичні неорганічні солі NaCl , Na_2SO_4 та ароматичні карбонові кислоти. Останні можна утилізували відповідно до технологій, досліджених в роботі [46]. Результати дослідження триботехнічних властивостей розроблених C, N, S-вмісних пластичних мастил наведено у 4 розділі роботи.

3.6 Висновки до третього розділу

1. Встановлені раціональні параметри регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) після очищення оборотної води виробництва безалкогольних напоїв:

- відмивання водою за температури 40–50 °C протягом 45–60 хв;
- стадійне кип'ятіння з 1,0 % розчином лугу (KOH або NaOH) та 3,5–4,0 % розчином мінеральної кислоти (HNO_3 або HCl) протягом 1 год;
- висушування до постійної маси в природних умовах,

що дає можливість збільшити сорбційну ємність у порівнянні з нерегенованим сумішевим сорбентом на 47,3–48,8 % і досягти значення ємності, яку мав сумішевий сорбент до його технологічного використання у виробничому процесі.

2. Досліджена можливість повторного використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для очищення стічних вод молокопереробних підприємств від органічних забруднювачів, а саме молочної та 2-амінопропіонової кислот. Встановлено, що ступінь вилучення регенованим сумішевим сорбентом молочної та 2-амінопропіонової кислот становить 95 % та 96 % відповідно. Ефективність регенованого сумішевого сорбенту для вилучення досліджених політантів практично не відрізняється від ефективності свіжого сумішевого сорбенту.

3. Досліджена можливість повторного використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для очищення промивних вод процесу електрохімічного міднення сталевих виробів. Встановлені раціональні параметри вилучення йонів Cu^{2+} регенованим сумішевим сорбентом (AB + K):

- час сорбції 4,5 год (з яких 0,5 год з перемішуванням та 4 год відстоювання суміші);
- доза сорбенту 150 г/дм³;
- рН розчину 5,5,

що дає можливість досягти 95,3 % ступеня вилучення йонів Cu^{2+} з розчину.

4. Досліджена сорбція йонів Cu^{2+} модифікованим сумішевим сорбентом, до складу якого входив структурний фрагмент [сорбент (AB + K)]·[(C₂H₅)₂NC(=S)SNa]. Максимальний ступінь вилучення йонів Cu^{2+} для модифікованого сорбенту (AB + K)ДТКNa становить 98,8 % і досягається за дози 35 г/дм³. Модифікування сорбенту натрій діалкілдитіокарбаматом дозволяє зменшити його дозу в 4,3 рази та збільшити ступінь вилучення йонів Cu^{2+} на 3,5 % порівняно з регенованим сумішевим сорбентом (AB + K).

5. Досліджена можливість повторного використання регенованого (AB + K) і модифікованого (AB + K)ДТКNa сумішевих сорбентів для очищення промивних вод процесу електрохімічного цинкування сталевих виробів. Встановлено нижчу ефективність сорбентів (AB + K) і (AB + K)ДТКNa щодо вилучення йонів Zn^{2+} порівняно з йонами Cu^{2+} . За раціональних умов (час 3,5 год, з яких 0,5 год перемішування та 3 год відстоювання, доза сорбенту 200 г/дм³, рН = 5,5) ступінь вилучення йонів Zn^{2+} сорбентом (AB + K) складає 32,5 %. Збільшення ступеня вилучення до 65 % досягається при використанні сорбенту (AB + K)ДТКNa за дози 120 г/дм³.

6. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що мінеральний склад сумішевого сорбенту (AB + K) складається із двох основних фаз: SiO_2 -

кристаболіту (85–95 %) та SiO_2 - α -кварцу (3–6 %), аморфної фази 3–15 % та слідових кількостей каоліну. Аналіз зразка (AB + K)ДТКСu із сорбованим на його поверхні біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) показав наявність незначної його кількості (1–2 %) у вигляді аморфної фази в узагальненій масі модифікованого сорбенту.

7. ІЧ-Фур'є спектральними дослідженнями зразка (AB + K)ДТКСu додатково підтверджено наявність основних органічних груп (M-OH , $-\text{OH}$, $-\text{C(=O)O}^-$, Si-O-Si , C=O , C=C) на твердій поверхні сорбенту, а також ідентифіковано будову синтезованого/ сорбованого хелату купруму(II). Вперше було зафіксовано наявність зв'язку Cu-S (399 cm^{-1}), що однозначно засвідчує про наявність на поверхні біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II).

8. Встановлені раціональні параметри очищення відпрацьованої гідравлічної оливи AW-46 регенерованим сумішевим сорбентом (AB + K):

- співвідношення (AB + K) : AW-46 = 1 : 10;
- температура 50–60 °C;
- час – 30–35 хв,

що дає можливість покращити фізико-хімічні характеристики оливи.

9. Вилучені з використанням сумішевого сорбенту (AB + K) хімічні складові промислових відходів та регенеровані оливи (I-40A, AW-46) запропоновано утилізувати у складі мастильних матеріалів. Розроблена принципова схема комплексної переробки відходів різних промислових виробництв з отриманням нових C, N, S-вмісних пластичних мастил. Особливістю цієї схеми є послідовна хімічна взаємодія окремих складових промислових відходів з отриманням кінцевого технічного продукту.

Основні результати досліджень, що наведені в розділі 3, опубліковані в роботах [4, 5, 9, 24, 25].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Q. Hu, and L. Hao, «Adsorption Technologies in Wastewater Treatment Processes,» *Water*, Vol. 17, no. 15, 2335. 2025. <https://doi.org/10.3390/w17152335>.
2. A. P. Ranskiy, O. S. Khudoyarova, O. A. Gordienko, T. S. Titov, and R. D. Kryklyvyi, «Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks,» *Journal of Water Chemistry and Technology*, Vol. 41, no. 5, pp. 318–321. 2019. <https://doi.org/10.3103/S1063455X19050084>.
3. А. П. Ранський, О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Р. Д. Крикливий, та Т. С. Тітов, «Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів,» *Патент України № 134391*, 10.05.2019.
4. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Г. В. Сакалова, та Т. М. Василінич, «Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру,» *Патент України № 158466*, 12.02.2025.
5. Г. В. Сакалова, О. М. Сандул, А. П. Ранський, та Т. М. Василінич, «Очищення стічних вод молокопереробної промисловості сумішевыми сорбентами,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 3, с. 14–20. 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-174-3-14-20>.
6. А. М. Гивлюд, «Моніторинг забруднення стічних вод молокопереробних підприємств,» *Вісн. нац. ун-ту «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*, № 787, с. 301–305. 2014.
7. О. Я. Давидович, та Х. Р. Спринь, «Методи визначення концентрації молочної кислоти у харчових продуктах,» *Вісник ЛТЕУ. Технічні науки*, № 30, с. 45–52. 2022. <https://doi.org/10.36477/2522-1221-2022-30-06>.
8. О. Б. Мехед, Б. В. Яковенко, та О. П. Третяк, *Біоорганічна хімія*. Чернігів, Україна: Чернігівський національний педагогічний університет імені Т. Г. Шевченка, 2013.
9. O. Sandul, T. Titov, A. Kulyk, H. Sakalova, K. Shevchyk, and

K. Petrushka, «Reuse of the spent sorbent mixture for wastewater treatment,» *Environmental Problems*, Vol. 9, no. 4, pp. 193–198. 2024. <https://doi.org/10.23939/ep2024.04.193>

10. M. A. Darweesh, Y. E. Mahmoud, I. A. Mohamed, A. M. M. Ahmed, N. M. K. Elsayed, and W. A. Hammad, «Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon,» *South African Journal of Chemical Engineering*, Vol. 40, April, pp. 10–20. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.002>.

11. M. Kavand, P. Eslami, and L. Razeh, «The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon: optimization of the single and binary systems,» *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 34, 101151. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101151>.

12. M. Santander, H. Aravena, D. Guzmán, L. Valderrama, and E. Cárdenas, «Simultaneous Adsorption of Copper, Zinc, and Sulfate in a Mixture of Activated Carbon and Barite,» *Minerals*, Vol. 15, no. 11, 1214. 2025. <https://doi.org/10.3390/min15111214>.

13. О. Ю. Кичкирук, Н. В. Кусяк, та В. А. Тьортих, «Залежність сорбційних властивостей кремнеземних адсорбентів щодо катіонів металів від рН розчину,» у *Марістеріум, Вип. 33, Хімічні науки*. Київ, Україна: КП ВД «Педагогіка», с. 16–18. 2008.

14. T. Murugan, A. Ganapathi, and R. Valliappan, «Removal of dyes from aqueous solution by adsorption on biomass of mango (*Mangifera Indica*) Leaves,» *Journal of Chemistry*, Vol. 7(3), pp. 669–676. 2010. <https://doi.org/10.1155/2010/127020>.

15. R. Arora, «Adsorption of Heavy Metals – A Review,» *9th International Conference of Materials Processing and Characterization*, Vol. 18, no. 7, pp. 4745–4750. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.462>.

16. S. N. Farhan, and A. A. Khadom, «Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by *Saccharomyces Cerevisiae*,» *International Journal of*

Industrial Chemistry, Vol. 6, pp. 119–130. 2015. <https://doi.org/10.1007/s40090-015-0038-8>.

17. Reta, T. D. Desissa, and Y. M. Desalegn, «Adsorption of heavy metal ions from wastewater: a critical review Yared Daniel,» *Desalination and Water Treatment*, Vol. 315, pp. 413–431. 2023. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.30156>.

18. J. Bayuo, M. J. Rwiza, J. W. Choi, K. M. Mtei, A. Hosseini-Bandegharai, and M. Sillanpää, «Adsorption and desorption processes of toxic heavy metals, regeneration and reusability of spent adsorbents: Economic and environmental sustainability approach,» *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 329, 103196. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103196>.

19. J. Wang, and X. Guo, «Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method,» *Chemosphere*, Vol. 258, 127279. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.

20. С. С. Мільович, та М. Ченчак, «Кінетичні моделі ізотерм сорбції важких металів,» *79-а підсумкова наукова конференція професорсько-викладацького складу ННІ хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»*, с. 75–76. 2025.

21. О. В. Макаруч, та Т. А. Донцова, «Сорбційне вилучення барвників з води нанокмпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом,» *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*, № 2, с. 62–72. 2015.

22. K. Kuśmerek, A. Świątkowski, M. Zienkiewicz-Strzałka, and A. Deryło-Marczewska, «Studies of the kinetics and isotherms of copper ions adsorption on APTES-modified silica materials,» *Desalination and Water Treatment*, Vol. 321, 100965. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100965>.

23. Q. Li, J. Yu, F. Zhou, and X. Jiang, «Synthesis and characterization of dithiocarbamate carbon nanotubes for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 321, pp. 306–314. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.034>.

24. A. Ranskiy, O. Sandul, O. Gordienko, T. Titov, and N. Didenko. «Development of new C, S, N-containing plastic lubricants based on products from industrial waste integrated processing,» *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 1, no 6(127), pp. 13–21. 2024. <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.296622>.

25. А. П. Ранський, О. М. Сандул, Р. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, та Б. В. Коріненко, «ІЧ-Фур'є спектральні та рентгенофазові дослідження топохімічних реакцій на поверхні сумішевого сорбенту в процесі отримання багатофункціональних пластичних мастил,» *Вісник ВПІ*, № 4, с. 38–48. 2025. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2025-181-4-38-48>.

26. О. О. Пасенко, Л. А. Фролова, та І. С. Шункін, «Характеристика композиту діатоміт-альгінат – Fe_2O_3 , як адсорбенту фосфатів,» *Вісник Національного технічного університету «ХПІ» Серія Нові рішення в сучасних технологіях*, № 3(9), с. 61–65. 2021. <http://doi.org/10.20998/2413-4295.2021.03.09>.

27. Технічна інформація/ BECO Filtertechnik 7A1.3.1.18/97 RW/HG від виробника E. Begerow GmbH & Co, Німеччина.

28. О. Балалаєв, «Different interpretations FTIR diffuse reflections of coals in is minimum broken condition,» *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, № 98, с. 77–84. 2012.

29. О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. І. Сидорук, Т. С. Тітов, та А. П. Ранський, «Модифікація поверхні сумішевих сорбентів сульфід-іонами для очищення гальванічних промивних вод процесу міднення,» *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження», № 2(19), с. 36–46. 2020. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208054>.

30. Г. М. Джига, «Модифіковані сполуками Pd (II) та Cu (II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону.» дис. канд. хім. наук, Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова,

Одеса, 2018.

31. K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. New York, United States: John Wiley&Sons Inc., 2009.

32. ECOFILTER – Активоване вугілля. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://activcarbon.com.ua/uk/product-category/absorbent-carbon-uk/>.

33. А. Р. Гайдай, П. В. Вакулюк, І. М. Фуртат, Т. В. Мурланова, Н. І. Куниця, В. А. Тьортих, Р. Б. Козакевич, А. Г. Гребенюк, та О. А. Голуб, «Отримання та властивості нанокompозитів на основі кремнеземної матриці, модифікованої антимікробними препаратами,» *Питання хімії та хімічної технології*, № 3, с 6–16. 2019. <http://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-6-16>.

34. L. I. Sliusarchuk, N. B. Ivakha, L. I. Zheleznova, S. V. Kuleshov, and O. K. Trunova, «Synthesis and studu of mixed-ligand heterometallic complexes of cobalt and neodyminm succinates with pyridine of phenanthroline,» *Voprosy Khimii i khimickeskoj tekhnologii*, no 4, pp. 94–104. 2023. <http://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-94-104>.

35. В. В. Співак, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова, та І. В. Аманюк, «Регулювання фізико-хімічних та адсорбційних властивостей українських сапонітів,» *Доповіді Національної академії наук України*, № 10, с. 143–148. 2012.

36. Т. С. Тітов, «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції.» дис. канд. хім. наук. ВНТУ, Вінниця, 2016.

37. World oil and gas review 2016. [Online]. Available: https://www.eni.com/docs/en_IT/enicom/company/fuel-cafe/WOGR-2016.pdf.

38. Р. Н. Курмаєв, І. С. Глушанкова, та Я. І. Вайсман, «Вибір та обґрунтування методу утилізації відпрацьованих олій на великих промислових підприємствах,» *Transport. Transport facilities. Ecology*, № 1,

с. 38–50. 2016.

39. О. М. Давиденко, «Розроблення процесів хімічної та електрохімічної регенерації відпрацьованих олив.» дис. канд. техн. наук., Нац. авіац. ун-т, Київ, 2020.

40. Постанова Кабміну України № 22 від 17.12.12, яка затверджує «Порядок збирання, видалення, знешкодження та утилізації відпрацьованих мастил (олив)». [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://zakononline.com.ua/documents/show/336080__336145.

41. О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, та О. В. Петров, «Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних олив,» *Патент України № 146975*, 31.03.2021.

42. Б. В. Коріненко, «Удосконалення технології піролізної переробки полімерних відходів.» дис. д-ра філософії, спец. 183 «Технології захисту навколишнього середовища», ВНТУ, Вінниця, 2023.

43. B. G. Fouda-Mbanga, O. P. Onotu, and Z. Tywabi-Ngeva, «Advantages of the reuse of spent adsorbents and potential applications in environmental remediation: A review,» *Green Analytical Chemistry*, Vol. 11, 100156. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2024.100156>.

44. А. Б. Григоров, «Науково-практичні основи отримання пластичних мастил з вторинної сировини.» дис. д-ра техн. наук., Національна металургійна академія України, Дніпро, 2020.

45. O. Khudoyarova, A. Ranskiy, B. Korinenko, O. Gordienko, T. Sydoruk, N. Didenko, and R. Kryklyvyi, «Integration of Technological Cycles of Industrial Waste Processing,» *Journal of Ecological Engineering*, Vol. 22(6), pp. 209–214. 2021. <https://doi.org/10.12911/22998993/137821>.

46. О. А. Гордієнко, «Технології переробки хлорвмісних пестицидних препаратів з одержанням присадок до олив.» дис. канд. техн. наук., ВНТУ, Вінниця, 2012.

РОЗДІЛ 4

ТРИБОТЕХНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ, ОТРИМАНИХ ПЕРЕРОБКОЮ РІЗНОПЛАНОВИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

Сучасне світове використання невідновних енергоресурсів (вугілля, нафта, газ) та мінеральних корисних копалин супроводжується утворенням величезної кількості промислових відходів, які накопичуються у відвалах, полігонах, шламо-, хвостосховищах тощо. Такі відходи займають значні площі земель, зокрема родючих, є джерелом забруднення ґрунтів, підземних і поверхневих вод, атмосферного повітря. Використання відновних джерел енергії (сонячна, вітро- та гідроенергетика) не забезпечує необхідного світового енергоспоживання – понад 75% енергії виробляється з викопного палива [1], що призводить до ще більшого використання викопних невідновних енергоресурсів і надходження в атмосферу значних обсягів парникових газів.

Сучасне обладнання, механізми, транспортні засоби працюють при великих швидкостях, високих навантаженнях та температурах, що призводить до значного зношення пар тертя та, зазвичай, до втрати потужності двигуна на 17–19 % [2]. Необхідно зазначити, що витрати на подолання опору тертя в промислово розвинених країнах (США, Німеччина, Японія) складають приблизно 4,5 % ВВП [3, 4]. Загалом у світі на подолання тертя витрачається понад 100 млн ТДж/рік (~23% від загального світового споживання енергії), що супроводжується глобальними викидами CO₂ у кількості 7000 млн т/рік і створює проблеми досягнення вуглецевої нейтральності [1, 5]. В огляді [5] зазначено, що використання нових технологій обробки поверхонь, матеріалів та змащення для зменшення тертя та захисту від зношення в транспортних засобах та обладнанні у всьому світі дозволить зменшити витрати енергії через тертя та зношення на 40% і скоротити викиди CO₂ на 3140 млн т у довгостроковій перспективі.

Тобто, якщо прослідкувати логічний ланцюг: економіка – енергетика (спалювання викопного палива) – екологія, то це вказує на прямий зв'язок між зниженням енергетичних затрат на подолання тертя і захист від зношення та зменшенням газових викидів (CO , CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{ПАРА}}$) в атмосферу. Тому розробка нових мастильних матеріалів має велике значення для зменшення витрат природних ресурсів та енергії [6]. В цьому контексті для покращення роботи машин і механізмів (зменшення тертя і зношення) до мастильних матеріалів додають протизношувальні, протизадирні, антифрикційні, антиокислювальні, в'язкісно-температурні, диспергуючі та інші добавки [7–9]. Для створення пластичних мастил, що задовольняють вище переліченим показникам, розробляються все нові технології виробництва базових олив, нові загущувачі та нові експлуатаційні добавки.

При цьому досліджуються та розробляються переважно два напрямки отримання нових пластичних мастил. Перший пов'язаний із синтезом принципово нових складових: фузеленів, багатостінних вуглецевих нанотрубок, нанодобавок неорганічної природи, кремнеземів, оксидів цинку та інших нанорозмірних сполук (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Найбільш досліджені нанодобавки до мастильних середовищ різної природи

Нанодобавки		Умови дослідження			Зменшення коефіцієнта тертя $f_{\text{тр}}$, % *	Література
назва	позначення / формула	мастильне середовище	пара тертя	вміст добавки, %		
1	2	3	4	5	6	7
Багатостінні вуглецеві нанотрубки	MWCNT	SAE 15w-40 **	Штифт на диску	0,3–1,3	39,55	[10, 11]
Графен	Gr	SAE 15w-30	Кулька на пластині	0,10	10,0	[12]
				0,25	28,0	
Мідь	Cu	SAE 5w-40	цКМТ***	0,8	13,0	[13–15]
		SAE 5w-20		4,6	28,0	
Оксид купруму (II)	CuO	HD 50 (SAE-50)	Штифт на диску	0,25–1,45	53,98	[16]
Оксид цинку	ZnO	SAE 10w-40	Штифт на диску	0,10–0,80	22,0	[17]

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5	6	7
Оксид алюмінію	Al_2O_3	SAE 20w-40	Штифт на диску	1,0	59,17	[18]
Оксид титану	TiO_2	Ріпакова олія	цКМТ***	0,1–0,8	10,0	[19]
Кремнезем	SiO_2	SAE 20w-50	Штифт на диску	0,5–1,0	36,84	[20]
Дисульфід молібдену	MoS_2	HD 50 (SAE-50)	Штифт на диску	0,25–1,25	67,60	[16]

Примітки: * зменшення $f_{\text{тр}}$ порівняно з оливою без нанодобавки; ** SAE – класифікація моторних олів за в'язкістю, розроблена Товариством автомобільних інженерів (Society of Automotive Engineers, SAE); *** чотирикулькова машина тертя

Наведені в табл. 4.1 дані показують, що введення до моторних олів різноманітних нанодобавок концентрацією 0,10–4,60 % мас. приводить до зменшення коефіцієнта тертя $f_{\text{тр}}$ на 10,0–67,6 % порівняно із оливами без нанодобавок. Таке зменшення тертя і зношення пов'язане, вочевидь, із первинними ефектами зміни поверхонь контактуючих пар тертя та зміни поверхні самої дисперсної фази. Можливі механізми, що відповідають за покращення трибологічних характеристик при введенні нанодобавок, подані на рис. 4.1 [21, 22]. Наведені механізми (рис. 4.1; а–г) різняться для різних нанодобавок [23]. Введення до складу пластичних мастил функціональних додатків також суттєво покращує їх трибологічні характеристики [7, 8, 24].

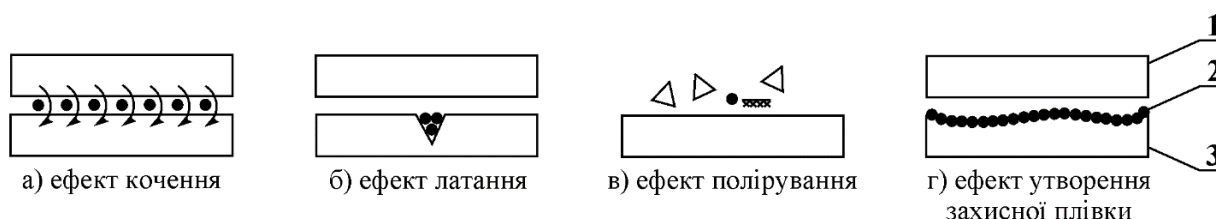


Рис. 4.1. Механізми взаємодії нанодобавок з поверхнями тертя [4]:

1, 3 – пари тертя; 2 – сферичні та квазісферичні наночастинки

Хоча введення наночастинок до складу пластичних мастил (ПМ) і покращує їх антифрикційні властивості, однак існує низка об'єктивних

обмежень їх практичного використання:

- агломерація/ злипання наночастинок із збільшенням концентрації, що погіршує їх трибологічні характеристики в складі ПМ;
- необхідність додаткового введення до складу ПМ поверхнево активних речовин, як стабілізаторів агломерації наночастинок, що збільшує їх вартість;
- складність отримання нанодобавок до ПМ та відсутність практичних технологій їх промислового впровадження;
- зменшення шкідливого впливу наночастинок на навколишнє середовище та здоров'я людини шляхом вибору для їх отримання менш шкідливих елементів і хімічних сполук, а також зменшенням їх оптимальних концентрацій використання.

Такі обмеження спонукають до пошуку інших ефективних додатків сучасних пластичних мастил. Одним із можливих варіантів є комплексне вилучення активних хімічних сполук із промислових відходів. Тобто, ефективне використання вторинної промислової сировини можна розглядати як другий напрямок отримання нових ПМ. Такий підхід найбільш прийнятний для незбалансованої економіки України та відсутності необхідних фінансових та природних ресурсів. Однак, подібні дослідження та технологічні розробки у світовій практиці практично відсутні. Крім того, проведення критичного аналізу отриманих результатів за даними опублікованих наукових статей в цій галузі має об'єктивні складнощі. Це пов'язано з тим, що порівняння і аналіз отриманих результатів із різних джерел можливий лише у разі проведення досліджень за єдиною методикою, в однакових умовах та на аналогічних машинах тертя. З врахуванням вище зазначеного, аналізу підлягали, в першу чергу, компоненти, що входять до складу мастильних композицій, технології їх отримання, які наразі і визначають їх практичну цінність.

4.1 Триботехнічні характеристики складових нових C, N, S-вмісних пластичних мастил

В цій роботі продовжені дослідження використання вилучених і модифікованих складових промислових відходів як вихідних сполук нових мастильних матеріалів [25–28].

Сучасні пластичні мастила необхідно розглядати як високоструктуровану дисперсну фазу, що за рахунок адсорбційних, капілярних та інших фізичних сил утримує у своєму тримірному каркасі дисперсійне середовище/мастильну рідину. Окрім двох основних компонентів – дисперсійного середовища і дисперсної фази – до складу пластичних мастил входять різноманітні добавки – наповнювачі, присадки, стабілізатори і модифікатори колоїдної структури [7, 8]. Компоненти ПМ забезпечують низку їх трибологічних властивостей: протизношувальних, антифрикційних, протизадирних тощо і, таким чином, надійну роботу пластичних мастил в парах тертя машин і механізмів, наприклад, в умовах високих температур і навантажень.

В розділі 2 (табл. 2.5) наведено склад розроблених нами пластичних мастил серії PL-S, а в табл. 4.2 – їх прогнозовані триботехнічні властивості, які ґрунтувались на результатах дослідження раніше розроблених мастил [29–31]. При цьому слід підкреслити, що триботехнічні характеристики пластичних мастил в першу чергу визначає саме дисперсна фаза. Пластичні мастила серії PL-S розроблялись з метою покращення протизношувальних та протизадирних властивостей промислового ПМ Консталін.

У складі розроблених C, N, S-вмісних пластичних мастил міститься 20–25 % мас. промислового мастила Консталін 1, яке отримують загущенням нафтових олив середньої в'язкості натрієвими милами – натрієвими солями жирних карбонових кислот рицинової олії. Консталіни використовуються у високонавантажених парах тертя (підшипники кочення) за температури до 110 °C без присутності води, однак вони мають недостатні змащувальні

властивості, що обмежує умови їх застосування. Робочий інтервал температур Консталіну складає від -20 до $+110$ °C [7].

Таблиця 4.2

Узагальнені дані щодо складу та прогнозованих триботехнічних властивостях ПМ серії PL-S

Компоненти ПМ		Триботехнічні властивості	Літера- тура
назва	вміст, %		
базове пластичне мастило			
Консталін 1	20–25	протизношувальні; робочий інтервал температур –20...+110 °С	[7]
дисперсійне середовище			
Оливи І 40-А, AW-46	10	протизношувальні, антифрикційні при помірних навантаженнях і температурах	[7, 31]
дисперсна фаза			
Модифікований сумішевий сорбент (АВ + К)ДТКСu *	20–40	протизношувальні, протизадирні, антифрикційні при граничних навантаженнях і високих температурах, антиокислювальні	[28, 32]
додатки			
Графіт технічний	10–20	наповнювач, антифрикційні властивості, висока хімічна та термічна стійкість	[7, 29]
Олеїнова кислота	10	модифікатор структуроутворення дисперсної фази; протизношувальні властивості	[28, 30, 32]
Борорганічний додток	10–15	модифікатор структуроутворення дисперсної фази	[28, 32]

Примітка: * [сорбент (АВ + К)]· $\{[(C_2H_5)_2NC(=S)S]_2Cu\}$

Як дисперсійне середовище використовували індустріальну оливу І-40А та гідравлічну оливу AW-46, які були попередньо регенеровані з використанням сумішевого сорбенту (АВ + К) [31, 33]. Їх фізико-хімічні характеристики наведені в розділі 3, табл. 3.27, 3.28.

Індустріальна олива І-40А SN 300 – це дистилятна олива нафтових фракцій, отримана із сірчистих або малосірчистих нафт селективним очищенням. Олива не містить у своєму складі додатків. Збільшення кінематичної в'язкості дозволяє більш ефективно використовувати такі оливи

в складі мастильних композицій, що працюють при менших швидкостях, але в більш навантажених механізмах.

Гідравлічна олива AW-46 – мінеральна олива селективного очищення з пакетом протизношувальних, антиокислювальних та антикорозійних присадок, що використовується для робочих систем з малими або середніми навантаженнями. Використання у складі мастила PL-6S (табл. 2.5) регенованої гідравлічної оливи AW-46, окрім вагомego екологічного ефекту, було обумовлено можливістю використання таких ПМ в умовах високих навантажень та великих швидкостей, адже її кінематична в'язкість в 1,6 рази менша, ніж у оливи I-40A.

Дисперсною фазою був сумішевий сорбент (AB + K) після вилучення йонів купруму(II) з гальванічних промивних вод, до складу якого входив структурний фрагмент $[(AB + K)] \cdot \{[(C_2H_5)_2NC(=S)S]_2Cu\}$ / модифікований сумішевий сорбент (AB + K)ДТКСu. Окрім загущувача дисперсійного середовища (C, SiO₂) така дисперсна фаза має протизношувальні та протизадирні властивості за рахунок наявності у її складі комплексу біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II) $[(C_2H_5)_2NC(=S)S]_2Cu$.

В пластичних мастилах графіт є загущувачем (олеофільний графіт) і наповнювачем. Нерозчинні в оливах наповнювачі не утворюють в мастилах колоїдної структури, але є самостійною дисперсною фазою. Їх додають до мастил для покращення експлуатаційних характеристик, зокрема до мастил, що працюють у високонавантажених вузлах тертя та в інших несприятливих умовах [7].

Додатками – модифікаторами структуроутворення дисперсної фази – в ПМ серії PL-S слугували технічна олеїнова кислота і борорганічний додаток (Боран), а саме етиламін (N→B) боран, синтезований взаємодією борної кислоти та моноетаноламіна (МЕА) в співвідношенні 1 : 2.

Таким чином, наведені в табл. 4.2 дані показують, що компоненти розроблених пластичних мастил серії PL-S мають поліфункціональні триботехнічні властивості.

4.2 Характеристика модифікованої дисперсної фази

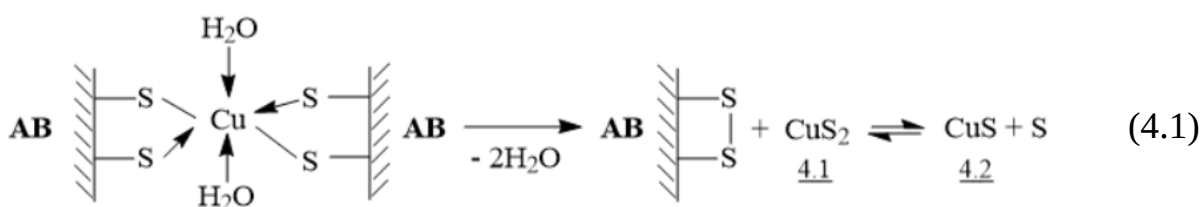
Введення між двома тілами тертя третьої складової – мастила – різуче зменшує силу тертя та зношення пари тертя. В процесі тертя проходять фізико-хімічні зміни не лише поверхонь пари тертя, а і зміни у складі третього тіла трибосистеми – мастила, що пов'язують із адгезійним та деформаційним механізмами тертя. Тобто, можна стверджувати, що склад і будова матеріалів і хімічних сполук, що входять до трибосистеми, будуть визначати тертя та зношення певної трибосистеми.

Як дисперсну фазу досліджували сумішевий сорбент (AB + K), модифікований хелатом біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II), отриманий топохімічними перетвореннями складових низки промислових відходів (розділ 3).

4.2.1 Хемосорбційна модифікація поверхні активованого вугілля комплексом біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II)

Раніше відмічалось, що триботехнічні властивості ПМ визначаються, переважно, структурою поверхні спряженої пари тертя і структурою дисперсної фази. Тертя і зношення, як правило, зменшуються у випадку структуровано упорядкованих поверхонь, для яких є більш характерними не руйнівні, а самоорганізуючі процеси.

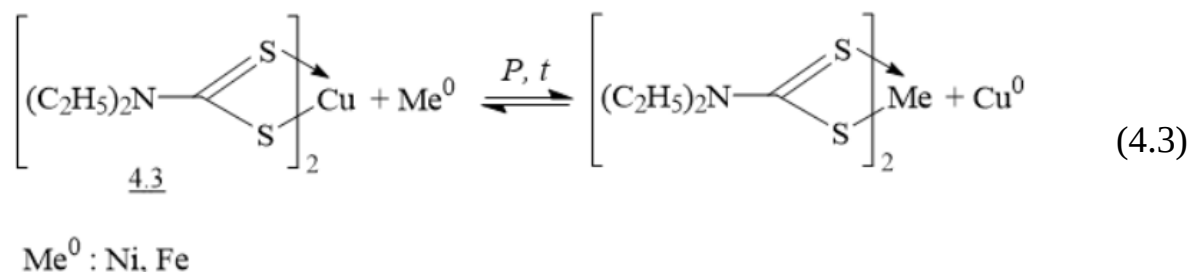
Раніше в роботі [34] за загальною схемою (4.1) була отримана дисперсна фаза АВ із хемосорбованим сульфідом купруму(II):



Наявність сульфиду купруму (II) та елементарної сірки була підтверджена рентгенофазовим аналізом, а самі пластичні мастила, до складу яких входила модифікована дисперсна фаза, мали високі термічні та

зміна умов тертя супроводжується адекватною зміною упорядкованих структур дисперсної фази.

Триботехнічні дослідження ПМ серії PL-S (табл. 2.6) проводились в парі тертя «ролик – ролик», виготовлених із сталі Ст. 45. Хімічний склад використаної сталі такий [35], % мас: «C» 0,42–0,50; «Si» : 0,17–0,37; «Mn» 0,50–0,80; «P» 0,035; «S» 0,040; «Cr» 0,250; «Ni» 0,250; «Cu» 0,250, інше «Fe» ~98. В умовах граничного тертя комплекс 4.3, що знаходиться у дисперсійному середовищі, може вступати в реакцію перекомплексування з іншими металами, що знаходяться у трибосистемі:



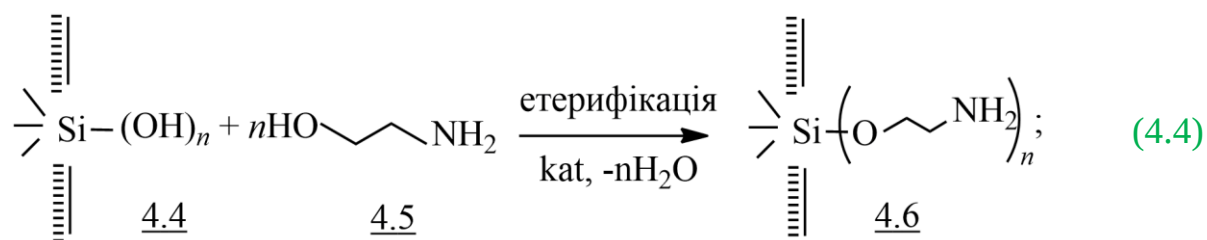
Таким чином, реакція (4.3) показує, що трибосистема може дуже чутливо реагувати на зміни умов тертя за рахунок проходження перекомплексування, тим більш, що ряд Ірвінга-Уільямса підтверджує таку можливість [36]. В практичному плані ще в 1956 р. Д. Н. Гаркуновим було відкрите явище «безносності»/ вибіркового перенесення за схемою $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+}$, що знайшло свій подальший розвиток в багаточисельних практичних впровадженнях [8].

4.2.2 Хімічна модифікація/ етерифікація поверхні кізельгуру моноетаноламіном та етиламін (N→B) бораном

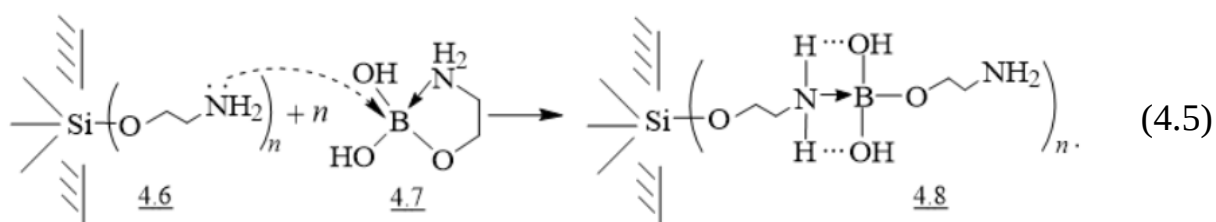
В роботі [20] відмічається можливість використання кремнезему/ SiO_2 як нанодобавки, що зменшує коефіцієнт тертя в мастильному середовищі SAE 20w-50. В роботах [32, 37] нами були досліджені трибологічні властивості кізельгуру/ SiO_2 марки Весогур (табл. 3.22), однак, зменшення зношення в дослідженій трибологічній системі ми пов'язували, в першу чергу, з його можливістю модифікувати структуровану дисперсну фазу

моноетаноламіном та етиламін (N→B) бораном. Необхідно відмітити, що хімічне модифікування поверхні кізельгуру/ SiO₂ проходить ступенево і значно складніше, що визначається наявністю силанольних груп на силіцієвій поверхні, моноетаноламіну та етиламін (N→B) борану на твердій поверхні:

– перша стадія – це взаємодія поверхневих силанольних груп 4.4 з моноетаноламіном 4.5 з утворенням сорбованих фрагментів 4.6:



– друга стадія – це взаємодія поверхневих моноетаноламіних груп з етиламін (N→B) бораном 4.7 з утворенням поверхневих структур 4.8:



Необхідно зазначити, що згідно з даними роботи [38] надлишковий моноетаноламін є каталізатором хімічних перетворень (4.4).

Найновіші наукові дослідження отримання наноматеріалів із заздалегідь запрограмованими властивостями пов'язані із використанням золь-гель технологій (sol-gel processing) [39, 40]. В цьому випадку золь-гель технологією «зверху-вниз» отримували однорідні та багатокомпонентні гелі (без переведення їх у плівки, порошки або порошкові вироби), як складові компоненти пластичних мастил. Як вихідні сполуки використовували сумішевий кізельгур марки Векогур 200 та нанорозмірний етиламін (N→B) боран в моноетаноламіні. Раніше в спеціальній літературі нами не знайдено використання золь-гель технологій для отримання

пластичних мастил або окремих їх складових компонентів. Тобто, можна констатувати, що використання цієї технології дозволяє отримати багатоцільові органо-неорганічні пластичні мастила. Для поверхневих структур 4.8 (схема (4.5)) є характерними донорно-акцепторний ($N \rightarrow B$), внутрішньо-фрагментарний ($HO \cdots H$) та макромолекулярний водневий зв'язок. Формування органо-неорганічних асоціативних систем проходить за рахунок тримірних водневих зв'язків [41] між органічними (моноетаноламін, етиламін ($N \rightarrow B$) боран) та неорганічними (кізельгур) компонентами. Однак водневих зв'язків недостатньо для запобігання фазового розділення компонентів пластичних мастил, тому до їх складу додавали олеїнову кислоту як додатковий стабілізатор структуроутворення дисперсної фази (табл. 4.2). Таким чином, структурний каркас отриманих нових C, N, S-вмісних пластичних мастил формується завдяки хемосорбції та хімічній модифікації твердої поверхні, відповідно, активованого вугілля та кізельгуру, як це наведено на рис. 4.2.

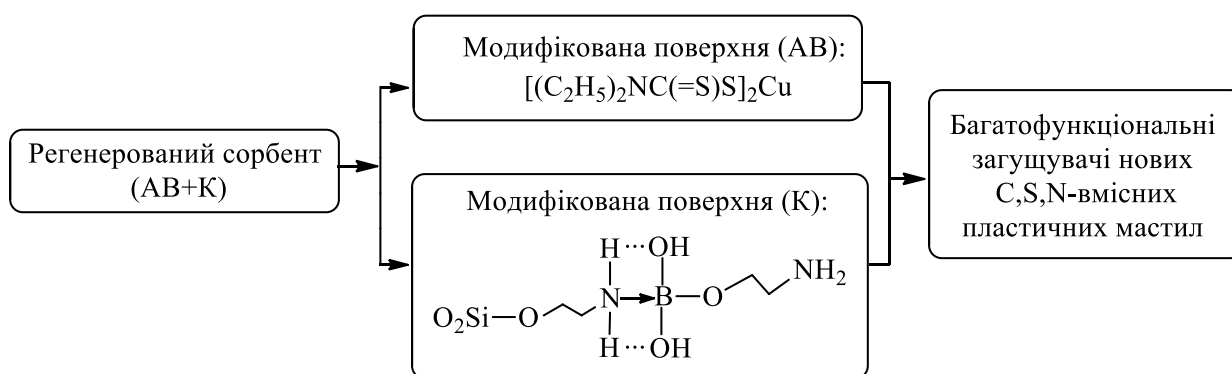


Рис. 4.2. Схема утворення фрагментів структурного каркасу нових C, N, S-вмісних багатофункціональних пластичних мастил

Введення таких багатофункціональних загущувачів каркасного типу до складу пластичних мастил забезпечує їм низку високотехнологічних експлуатаційних властивостей.

4.3 Протизношувальні та протизадирні властивості C, N, S-вмісних пластичних мастил

Склад та прогнозовані властивості пластичних мастил серії PL-S наведені, відповідно, у табл. 2.5 та табл. 4.2. Протизношувальні і протизадирні властивості ПМ в парі тертя «ролик – ролик», які виготовлені із сталі Ст. 45, досліджували в умовах обмеженого та періодичного змащування із 20 % проковзуванням на машині тертя СМЦ-2, кінематична схема та принцип дії якої наведені на рис. 2.2, а технічні характеристики – в табл. 2.6.

Отримані дані зі зношення у дослідженій парі тертя при використанні мастила PL-6S, яке містить регеновану оливу AW-46, порівняно з мастилами PL-2S ÷ PL-5S, до складу яких входить регенована олива I-40A, були гіршими та не стабільними. Можливо, це пов'язано із хімічною взаємодією пакету присадок, що входили до складу оливи AW-46 і сполук, що використовувались при виготовленні мастила PL-6S. Використання оливи AW-46 у складі таких пластичних мастил потребує додаткових досліджень. Далі наведені результати дослідження трибологічної системи «сталі 45 – [модифікована поверхня (AB + K)] – консталін – олива I-40A – сталі 45».

На першому етапі випробування проводили в умовах обмеженого змащування пари тертя, тобто пластичне мастило наносилось одноразово перед початком дослідження з наступною роботою пари тертя протягом 40 хв. При цьому дослідження проводили при різних швидкостях ковзання роликів: швидкохідний тип ролика (1,30 м/с) та тихохідний тип ролика (1,07 м/с), отримані дані наведені, відповідно в табл. 4.3 і табл. 4.4.

Отримані результати свідчать, що пластичні мастила PL-2S ÷ PL-5S підвищують зносостійкість роликів (Ст. 45) в умовах тертя кочення з 20 % проковзуванням. Для всіх досліджених мастильних композицій PL-2S ÷ PL-5S встановлено, що відносна швидкість об'ємного зношування (a , м³/с) була нижчою, ніж в присутності лише базового консталінового мастила (PL-1S). Необхідно відмітити, що за цим показником розроблене мастило

PL-2S забезпечило найбільше зростання зносостійкості сталі Ст. 45 пари тертя в 11,4–12,2 рази.

Таблиця 4.3

Результати триботехнічних досліджень пластичних мастил серії PL-S
в умовах обмеженого змащування

Масильна композиція	Шорсткість робочої поверхні роликів R_a , мкм		Мікротвердість робочої поверхні, кг/мм ²		Відносна швидкість об'ємного зношування $a \times 10^{13}$, м ³ /с	Зростання об'ємної температури роликів, ΔT , К
	початкова	кінцева	початкова	кінцева		
PL-1S	1,30	1,72	332	332	45,80	45,0
PL-2S	1,20	1,32	321	346	4,03	26,0
PL-3S	1,18	1,75	346	332	22,78	37,0
PL-4S	1,22	1,37	346	332	26,70	35,0
PL-5S	1,21	1,65	321	321	33,84	32,0

Примітки: тип ролика – швидкісний, $v = 1,3$ м/с; навантаження в парі тертя 300 Н

Таблиця 4.4

Результати триботехнічних досліджень пластичних мастил серії PL-S
в умовах обмеженого змащення

Масильна композиція	Шорсткість робочої поверхні роликів R_a , мкм		Мікротвердість робочої поверхні, кг/мм ²		Відносна швидкість об'ємного зношування $a \times 10^{13}$, м ³ /с	Зростання об'ємної температури роликів, ΔT , К
	початкова	кінцева	початкова	кінцева		
PL-1S	1,45	1,96	346	332	44,60	45,0
PL-2S	1,12	1,41	360	332	3,65	26,0
PL-3S	1,23	1,49	321	321	21,79	37,0
PL-4S	1,09	1,53	332	332	17,70	35,0
PL-5S	1,14	1,43	346	332	37,31	32,0

Примітки: тип ролика – тихохідний, $v = 1,07$ м/с; навантаження в парі тертя 300 Н

Встановлено що під час проведення триботехнічного дослідження цієї масильної композиції (PL-2S) в перші хвилини на робочій поверхні ролика, який обертався швидше, утворювалась щільна плівка чорного кольору. Безумовно, плівка, що утворилася на поверхні ролика, розділила контактуючі поверхні пар тертя і, як наслідок, це зменшувало їх зношення (рис. 4.1 г).

Утворення такої плівки спостерігали лише для пластичного мастила PL-2S. Крім цього, для всіх дослідів встановлено, що показник шорсткості R_a робочої поверхні роликів дещо зростає при майже незмінних показниках мікротвердості. Для пари тертя при змащуванні мастилом PL-2S зростання об'ємної температури роликів у процесі проведення дослідження також було мінімальним ($\Delta T = T_k - T_n = 26$ К).

На другому етапі досліджень змащування елементів пари тертя проводили шляхом внесення невеликої додаткової кількості мастила у зазор між обертовими роликами. Отримані результати досліджень для швидкісних та тихохідних роликів наведені, відповідно, в табл. 4.5 та табл. 4.6. Як і в умовах обмеженого змащування, наявність модифікованої поверхні дисперсної фази у базовому пластичному мастилі підвищує зносостійкість елементів пари тертя. Так, мастило PL-2S забезпечує найбільше зростання зносостійкості сталі Ст. 45: в 17,5–17,9 разів порівняно з PL-1S. У цьому випадку також спостерігали утворення щільної захисної плівки чорного кольору.

Таблиця 4.5

Результати триботехнічних досліджень пластичних мастил серії PL-S в умовах періодичного змащування

Мастильна композиція	Шорсткість робочої поверхні роликів R_a , мкм		Мікротвердість робочої поверхні, кг/мм ²		Відносна швидкість об'ємного зношування $a \times 10^{13}$, м ³ /с	Зростання об'ємної температури роликів, ΔT , К
	початкова	кінцева	початкова	кінцева		
PL-1S	1,12	1,59	346	321	11,10	21,0
PL-2S	1,05	0,92	346	332	0,62	16,0
PL-3S	1,25	1,38	332	332	0,77	18,0
PL-4S	1,02	1,11	332	321	0,91	20,0
PL-5S	1,21	1,30	346	321	1,14	19,0

Примітки: тип ролика – швидкісний, $v = 1,3$ м/с; навантаження в парі тертя 300 Н

Таблиця 4.6

Результати триботехнічних досліджень пластичних мастил серії PL-S
в умовах періодичного змащування

Маслильна композиція	Шорсткість робочої поверхні роликів R_a , мкм		Мікротвердість робочої поверхні, кг/мм ²		Відносна швидкість об'ємного зношування $a \times 10^{13}$, м ³ /с	Зростання об'ємної температури роликів, ΔT , К
	початкова	кінцева	початкова	кінцева		
PL-1S	1,37	1,52	332	332	10,50	21,0
PL-2S	1,40	1,13	332	321	0,60	16,0
PL-3S	1,33	1,40	345	345	0,72	18,0
PL-4S	1,09	1,22	332	332	0,87	20,0
PL-5S	1,38	1,41	321	321	1,04	19,0

Примітки: тип ролика – тихохідний, $v = 1,07$ м/с; навантаження в парі тертя 300 Н

Позитивний ефект наявності модифікованої дисперсної фази/модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K) у складі пластичних мастил PL-2S–PL-5S наочно демонструє графічна залежність швидкості об'ємного зношування (a) від кількості модифікованої дисперсної фази як в режимі обмеженого змащування (рис. 4.3), так і в режимі періодичного змащування (рис. 4.4).

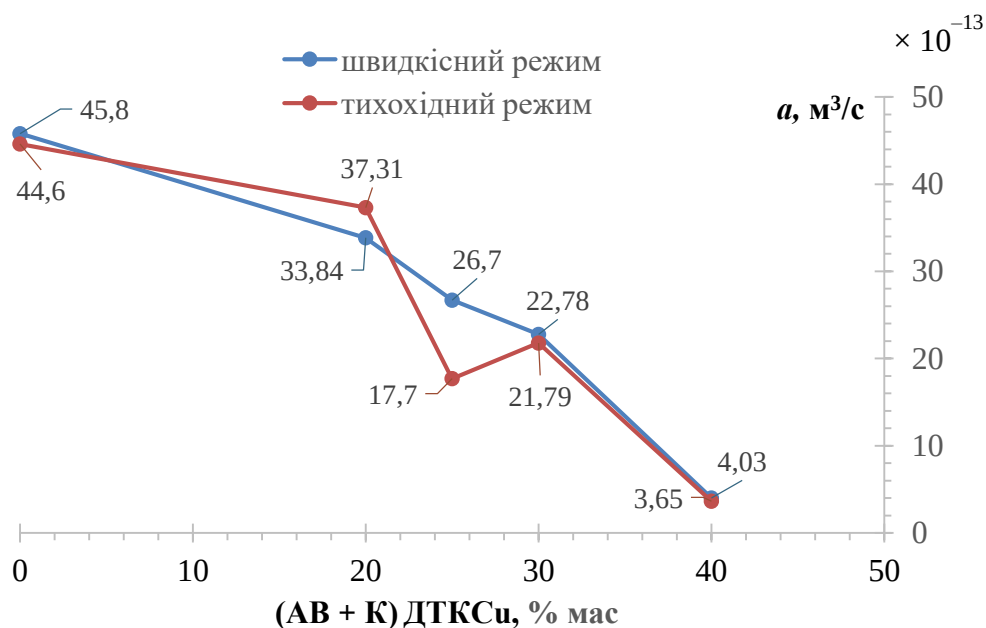


Рис. 4.3. Залежність швидкості об'ємного зношування від кількості модифікованої дисперсної фази в умовах обмеженого змащування

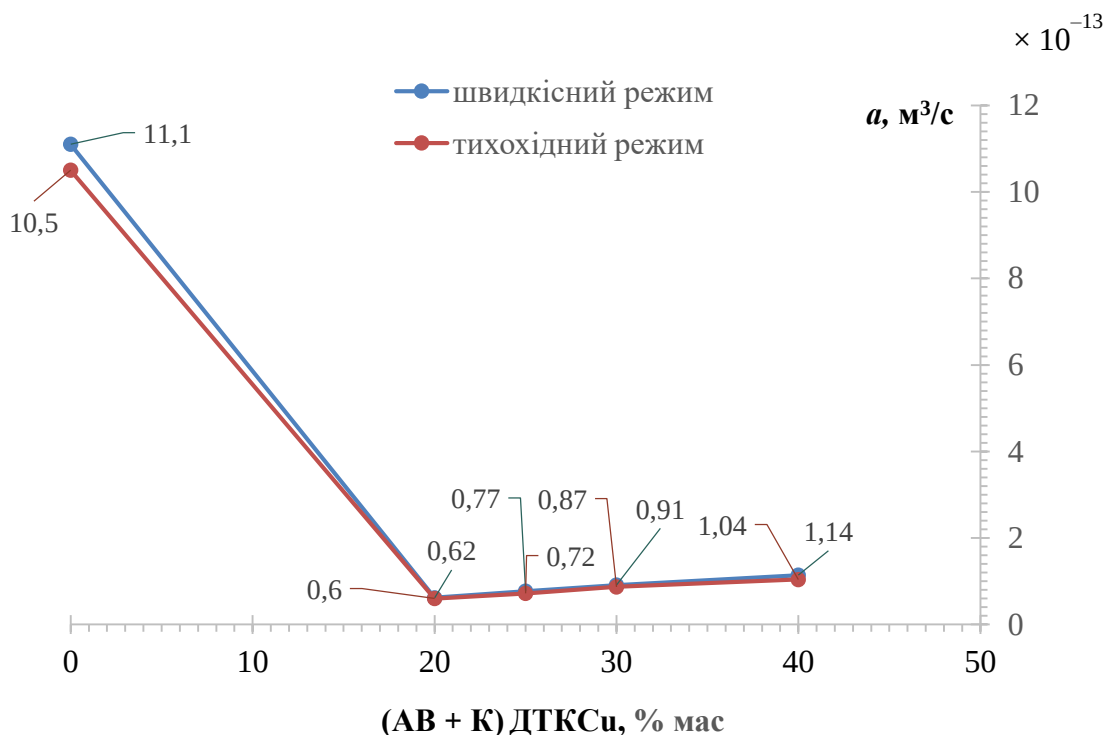
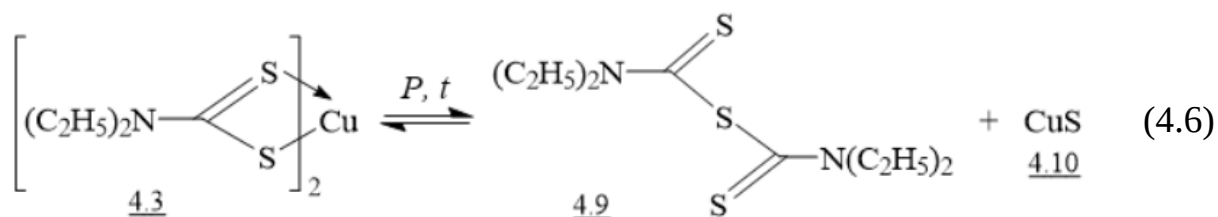


Рис. 4.4. Залежність швидкості об'ємного зношування від кількості модифікованої дисперсної фази в умовах періодичного змащування

Наявність щільної захисної плівки чорного кольору можна пояснити проходженням рівноважної реакції (4.2), в результаті якої утворюються вільні асоціати біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II) 4.3 в дисперсійному середовищі. Останні в умовах граничного тертя активно хемосорбуються на сталій поверхні швидкісного ролика з утворенням щільної плівки чорного кольору. Крім того, необхідно зазначити, що в умовах сильного/ «точкового» навантаження в парі тертя «ролик – ролик» хелат купруму(II) 4.3 може розкладатись з утворенням чорного осаду купрум(II) сульфід, 4.10:



(4.6)

Тобто, в результаті реакцій (4.2) або (4.6) візуально спостерігаємо на поверхні швидкісного ролика плівку чорного кольору, яка може мати різний хімічний склад. Проте, відсутність даних оже-спектроскопії не дозволяє однозначно стверджувати, що це сполука 4.3 чи сполука 4.10.

При проведенні триботехнічних досліджень нами був встановлений вплив швидкості кочення v роликів та загального навантаження P на швидкість об'ємного зношування a . Для цих досліджень були використані мастильні композиції, які на перших двох етапах показали найкращі результати, а саме пластичні мастила PL-2S та PL-3S. Отримані результати впливу швидкості кочення та загального навантаження на швидкість об'ємного зношування роликів приведені, відповідно, на рис. 4.5 та рис. 4.6.

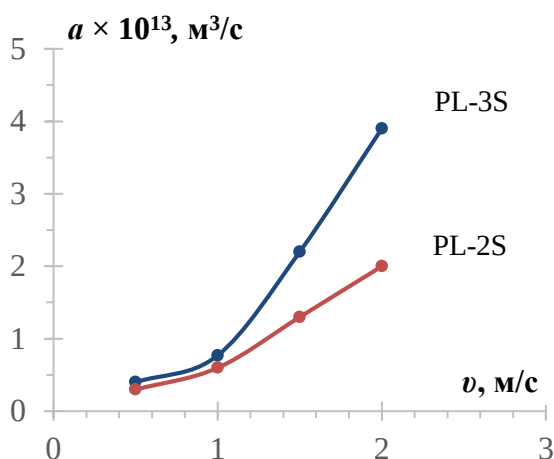


Рис. 4.5. Вплив швидкості кочення на швидкість об'ємного зношування роликів при $P = 300 \text{ Н}$

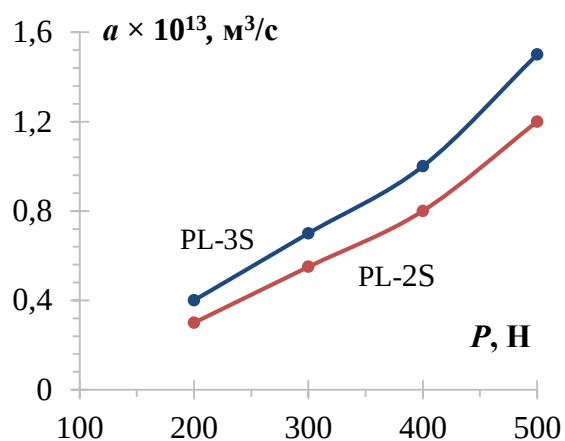


Рис. 4.6. Вплив навантаження в парі тертя на відносну швидкість об'ємного зношування роликів при $v = 1,3 \text{ м}/\text{с}$

Для пластичного мастила PL-2S порівняно із мастилом PL-3S характерна незначна зміна об'ємного зношування роликів у всьому дослідженому діапазоні швидкостей (рис. 4.5). Збільшення загального навантаження в діапазоні 200–500 Н (рис. 4.6) в парі тертя «ролик – ролик» для досліджених мастильних композицій PL-2S та PL-3S спричинило майже синхронне зростання швидкості об'ємного зношування роликів. Тобто,

можна констатувати, що мастильна композиція PL-2S має кращі навантажувальні та швидкісні властивості.

Таким чином, результатами триботехнічних досліджень підтверджено значне зменшення швидкості об'ємного зношування пари тертя розроблених мастильних композицій PL-2S ÷ PL-5S порівняно із базовим ПМ консталін-1, яке досягається шляхом введення до його складу модифікованої дисперсної фази.

Проведені дослідження є продовженням розробки інтегрованих технологій переробки вторинної сировини різних промислових виробництв з використанням селективних сорбційних і реагентних методів та отриманням нових пластичних мастил [28, 34, 42]. Комплексний підхід щодо переробки промислових відходів різних виробництв ґрунтується на ефективному використанні регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) після освітлення цукрових сиропів виробництва напоїв харчовій галузі промисловості. Регенований сорбент (AB + K) можна застосовувати за прямим призначенням в очисних технологічних процесах – для очищення оборотної води реагентної переробки пестицидних препаратів, промивної води гальванічних виробництв, відпрацьованих олив. Склад відпрацьованого сорбенту після вилучення йонів Cu^{2+} з промивних вод процесу електрохімічного міднення дозволяє утилізувати (повторно використати) його у пластичних мастилах. Так, (AB + K) є неорганічним загущувачем, який забезпечує високі протизношувальні, протизадирні та термічні властивості [7, 8]. А біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II), що утворюється на поверхні сумішевого сорбенту внаслідок каскадних топохімічних перетворень, є S, N-вмісним функціональним додатком, який забезпечує високі навантажувальні, антифрикційні та протизношувальні властивості пластичних мастил [8].

Особливістю запропонованого методу отримання нових пластичних мастил є те, що як складові пластичних мастил були використані продукти переробки/ регенерації відходів різних галузей промисловості, які у такому

поєднанні раніше не застосовувались, що підтверджує високу екологічність проведених комплексних досліджень селективного вилучення хімічних відходів різнопланових промислових виробництв.

4.4 Висновки до четвертого розділу

1. Показано, що зниження тертя та зношення машин і механізмів за рахунок створення нових мастильних матеріалів є одним із напрямків зменшення витрат енергії і природних ресурсів та викидів вуглекислого газу в атмосферу. Розроблено пластичні мастила, основні складові яких – дисперсійне середовище і дисперсна фаза – отримані з відходів різних промислових виробництв шляхом сорбційного вилучення хімічних речовин.

2. З використанням методу ІЧ-Фур'є спектроскопії та рентгенофазового аналізу показано, що модифікована поверхня активованого вугілля – компонента дисперсної фази – містить хелат біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II), який має поліфункціональні властивості та надає розробленим пластичним мастилам високі протизношувальні та протизадирні властивості.

3. Встановлена модифікація поверхні кізельгуру – компонента дисперсної фази – шляхом взаємодії силанольних груп поверхні силікагелю з моноетаноламіном та етиламін (N→B) бораном з утворенням упорядкованих поверхневих структур, які сприяють зменшенню тертя і зношення робочих поверхонь пари тертя «ролик – ролик», в умовах обмеженого і періодичного змащування.

4. Дослідження модельної трибосистеми «сталь 45 – [модифікована поверхня (AB + K)] – консталін – олива І-40А – сталь 45» в парі тертя «ролик – ролик» показали перспективність модифікування промислового мастила Консталін-1 для покращення його триботехнічних властивостей. Використання розроблених мастильних композицій PL-2S–PL-5S дозволило зменшити швидкість об'ємного зношування пар тертя в 11,4–12,2 рази в

умовах обмеженого змащування та в 17,5–17,9 рази в умовах періодичного змащування порівняно із базовим промисловим мастилом консталін-1.

5. Встановлено, що в результаті ступеневої модифікації дисперсної фази – активованого вугілля і кізельгуру утворюється високоструктурований каркас нових C, N, S-вмісних пластичних мастил, який забезпечує їх високі триботехнічні властивості. Показано, що трибохімічні перетворення є динамічними, рівноважними та саморегулюючимися процесами (ефект «беззносності»/ вибіркоче перенесення металів), які забезпечують низьке зношення та тертя.

6. Показано, що досліджене комплексне вилучення хімічних складових із різнопланових промислових відходів є ефективним, екологічно збалансованим методом отримання нових пластичних мастил, який направлений на збереження матеріальних і енергетичних ресурсів та покращення стану навколишнього середовища.

Основні результати досліджень, що наведені в розділі 4, були опубліковані в роботах [31, 32, 37].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. S.-W. Zhang, «Recent developments of green tribology,» *Surface Topography: Metrology and Properties*, Vol. 4, no. 2, 023004. 2016. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/4/2/023004>.
2. M. K. A. Ali, P. Fuming, H. A. Younus, M. A. A. Abdelkareem, F. A. Essa, A. Elagouz, and H. Xianjun, «Fuel economy in gasoline engines using $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanomaterials as nanolubricant additives,» *Applied Energy*, Vol. 211, February, pp. 461–478. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.013>.
3. М. В. Курбатова, Й. А. Любінін, Н. Б. Кьоніг, та Л. М. Куліков, «Напрямки покращення трибологічних властивостей бентонітових мастил,» *Питання хімії та хімічної технології*, № 3, с. 118–121. 2013.
4. M. Waqas, R. Zahid, M.U. Bhutta, Z.A. Khan, and A. Saeed, «A Review of Friction Performance of Lubricants with Nano Additives,» *Materials*, Vol. 14, no. 21, 6310. 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14216310>.
5. K. Holmberg, and A. Erdemir, «Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions,» *Friction*, Vol. 5, pp. 263–284. 2017. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>.
6. H. Gong, C. Yu, L. Zhang, G. Xie, D. Guo, and J. Luo «Intelligent lubricating materials: A review,» *Composites Part B: Engineering*, Vol. 202, December, 108450. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108450>.
7. П. Топільницький, С. Бойченко, А. Пушак, В. Романчук, Й. Любінін, І. Трофімов, та О. Мікосянчик, *Пластичні мастила: властивості та якість*. Київ, Україна: Центр учбової літератури, 2021.
8. А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко, та В. А. Волошинець. *Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання*. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2012.

9. L. Duan, J. Li, and H. Duan, «Nanomaterials for lubricating oil application: A review,» *Friction*, Vol. 11, pp. 647–684. 2023. <https://doi.org/10.1007/s40544-022-0667-9>.

10. V. Srinivas, K. R. Ch. Rao, and M. N. Rao, «Lubricating and physico-chemical properties of CI-4 plus engine oil dispersed with surface modified multi-walled carbon nanotubes,» *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*, Vol. 12, no. 2, pp. 107–114. 2018. <https://doi.org/10.1080/17515831.2018.1452847>.

11. Y. Meng, F. Su, and Y. Chen, «Nickel/ multi-walled carbon nanotube nanocomposite synthesized in supercritical fluid as efficient lubricant additive for mineral oil,» *Tribology Letters*, Vol. 66, 134. 2018. <https://doi.org/10.1007/s11249-018-1088-9>.

12. J. M. Liñeira del Río, M. J. G. Guimarey, M. J. P. Comuñas, E. R. López, A. Amigo, and J. Fernández, «Thermophysical and tribological properties of dispersions based on graphene and a trimethylolpropane trioleate oil,» *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 268, pp. 854–866. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.107>.

13. Z. Guo, Y. Zhang, J. Wang, C. Gao, S. Zhang, P. Zhang, and Z. Zhang, «Interactions of Cu nanoparticles with conventional lubricant additives on tribological performance and some physicochemical properties of an ester base oil,» *Tribology International*, Vol. 141, 105941. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105941>.

14. A. E. Delgado-Tobón, W. A. Aperador-Chaparro, and Y. G. Misnaza-Rodríguez, «Evaluation of the lubricating power of chemical modified Sesame oil additivated with Cu and Al₂O₃ nanoparticles,» *DYNA*, Vol. 85, no. 207, pp. 93–100. 2018. <https://doi.org/10.15446/dyna.v85n207.63189>.

15. Y. Li, T. Liu, Y. Zhang, P. Zhang, and S. Zhang, «Study on the tribological behaviors of copper nanoparticles in three kinds of commercially available lubricants,» *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 70, no. 3, pp. 519–526. 2018. <https://doi.org/10.1108/ILT-05-2017-0143>.

16. M. T. Mezher, N. Namer, and S. Nama, «The influence of nano particles additive on tribological properties of aa2024-t4 coated with tin or sin thin films,» *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, Vol. 42, no. 3, pp. 30–34. 2019. <https://doi.org/10.26480/jmerd.03.2019.30.34>.
17. A. Elagouz, M. K. A. Ali, H. Xianjun, M. A. A. Abdelkareem, and M. A. Hassan, «Frictional performance evaluation of sliding surfaces lubricated by zinc-oxide nano-additives,» *Surface Engineering*, Vol. 36, no 2, pp. 144–157. 2020. <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1620442>.
18. A. A. Thakre, A. Shinde, and G. Mundhe, «Improvement in Boundary Lubrication Characteristics of SAE20W40 Oil Using Aluminum Oxide Nanoparticles,» *ASME. Journal of Tribology*, Vol. 138, no 3, 034501. 2016. <https://doi.org/10.1115/1.4031853>.
19. G. C. Cristea, D. Cazamir, D. Dima, C. Georgescu, and L. Deleanu, «Influence of TiO₂ as nano additive in rapeseed oil,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 444, 022011. 2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/444/2/022011>.
20. A. Nabhan, and A. Rashed, «Effects of TiO₂ and SiO₂ nano additive to engine lubricant oils on tribological properties at different temperatures,» *Conference: 20th International Conference on Aerospace, Mechanical, Automotive and Materials Engineering*, Vol. 20, no 10, pp. 2463–2472. 2018.
21. A. Singh, P. Chauhan, and T. G. Mamatha, «A review on tribological performance of lubricants with nanoparticles additives,» *2nd International Conference on Computational and Experimental Methods in Mechanical Engineering*, Vol. 25, Part 4, pp. 586–591. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.245>.
22. Z. J. Zhang, D. Simionesie, and C. Schaschke, «Graphite and hybrid nanomaterials as lubricant additives,» *Lubricants*, Vol. 2, no. 2, pp. 44–65. 2014. <https://doi.org/10.3390/lubricants2020044>.
23. Y. Wan, W. Yao, X. Ye, L. Cao, G. Shen, and Q. Yue, «Tribological performance and action mechanism of certain S, N heterocyclic compounds as

potential lubricating oil additives,» *Wear*, Vol. 210, no. 1–2, pp. 83–87. 1997. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00014-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00014-8).

24. F. Nan, Y. Xu, F. Gao, Y. Wu, and X. Tang, «Effect of natural attapulgite powders as lubrication additive on the friction and wear performance of a steel tribo-pair,» *Applied Surface Science*, Vol. 307, pp. 86–91. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.170>.

25. О. А. Гордієнко, «Технології переробки хлорвмісних пестицидних препаратів з одержанням присадок до олив.» дис. канд. техн. наук, ВНТУ, Вінниця, 2012.

26. Р. В. Петрук, «Комплексний метод переробки фосфорвмісних пестицидів до екологічно безпечних продуктів та рекультивації забруднених ґрунтів.» дис. канд. техн. наук, ВНТУ, Вінниця, 2013.

27. Т. С. Тітов, «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції.» дис. канд. хім. наук, ВНТУ, Вінниця, 2016.

28. A. Ranskiy, O. Gordienko, H. Sakalova, T. Sydoruk, T. Titov, and O. Blazhko, «Complex Sorption Treatment of Industrial Waste and Production of Plastic Lubricants,» *Ecological Engineering & Environmental Technology*, Vol. 24, no. 3, pp. 54–59. 2023. <https://doi.org/10.12912/27197050/159628>.

29. Г. О. Сіренко, Л. М. Солтис, М. Б. Складанюк, Н. І. Сабадах, В. П. Свідерський, Л. М. Кириченко, та Р. В. Ільницький, «Антифрикційні властивості пластичних мастил, наповнених ламінарними сполуками графіту, які інтеркальовані FeCl_3 та покриті $\text{Cu}^0\text{--Cu}_2\text{O--CuO}$ або $\text{Cu}^0\text{--Cu}_2\text{O}$,» *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 11, № 4, с. 904–913. 2010.

30. Y. Saini, L. Pond, and J. Uhryn, «Shear-dependent tribological behavior of oleic acid as a sustainable lubricant additive in oils and nano-greases,» *Wear*, Vol. 570. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2025.205932>.

31. А. П. Ранський, О. М. Сандул, Р. В. Коріненко, та О. А. Гордієнко, «Альтернативна енергетика. Повідомлення IV. Селективне очищення

гідравлічної оливи AW-46,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 6, с. 19–26. 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-177-6-19-26>.

32. A. Ranskiy, O. Sandul, O. Gordienko, T. Titov, and N. Didenko. «Development of new C, S, N-containing plastic lubricants based on products from industrial waste integrated processing,» *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 1, № 6(127), pp. 13–21. 2024. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.296622>.

33. О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, та О. В. Петров, «Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних олив,» *Патент України № 146975*, 31.03.2021.

34. O. Khudoyarova, O. Gordienko, A. Blazhko, T. Sydoruk, and A. Ranskiy, «Desulfurization of Industrial Water-Alkaline Solutions and Receiving new Plastic Oils,» *Journal of Ecological Engineering*, Vol. 21, no. 6, pp. 61–65. 2020. <https://doi.org/10.12911/22998993/123254>.

35. ДСТУ 7809:2015 *Прокат сортовий, калібрований зі спеціальним обробленням поверхні з вуглецевої якісної конструкційної сталі. Загальні технічні умови*. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2016.

36. Т. С. Панченко, «Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук деяких 3d-металів з N,N-біс(саліциліден)-семитіосемикарбозидом.» дис. канд. хім. наук, ВНТУ, Вінниця, 2018.

37. А. П. Ранський, О. М. Сандул, Р. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, та Б. В. Коріненко, «ІЧ-Фур'є спектральні та рентгенофазові дослідження топохімічних реакцій на поверхні сумішевого сорбенту в процесі отримання багатофункціональних пластичних мастил,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 4, с. 38–48. 2025. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2025-181-4-38-48>.

38. В. А. Тертих, та Л. А. Белякова, *Хімічні реакції з участю поверхні кремнезема*. Київ, Україна: Наукова думка, 1991.

39. M. A. Da Silva, and C. A. Dreiss, «Soft nanocomposites: nanoparticles to tune gel properties,» *Polymer International*, Vol. 65, no. 3, pp. 268–279. 2016. <https://doi.org/10.1002/pi.5051>.
40. A. A. Voevodin, and J. S. Zabinski, «Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications,» *Composites Science and Technology*, Vol. 65, no. 5, pp. 741–748. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.10.008>.
41. G. P. Wang, T. C. Chang, Y. S. Hong, and Y. S. Chin, «Dynamics of novel hydrogen-bonded acidic fluorinated poly(amide-imide-silica) hybrids studied by solid-state NMR,» *Polymer*, Vol. 43, no. 8, pp. 2191–2200. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00016-2).
42. O. Khudoyarova, A. Ranskiy, B. Korinenko, and O. Gordienko, «Integration of technological cycles of industrial waste processing,» *Journal of Ecological Engineering*, Vol. 22, no. 6, pp. 209–213. 2021. <https://doi.org/10.12911/22998993/137821>.

РОЗДІЛ 5

КОМПЛЕКСНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ РІЗНОПЛАНОВИХ ХІМІЧНИХ ВІДХОДІВ ТА ОТРИМАННЯ НОВИХ С, N, S-ВМІСНИХ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ

5.1 Технологічні особливості виробництва С, N, S-вмісних пластичних мастил на установці періодичної дії

Особливості виробництва розроблених нами пластичних мастил стосуються, в першу чергу, можливості отримання дисперсної фази та дисперсійного середовища – основних складових пластичних мастил – з використанням адсорбції [1] як одного із методів глибокого очищення стічних вод і екологічно безпечної переробки відходів від багатьох небезпечних поллютантів. Дисперсну фазу отримують шляхом послідовного сорбційного вилучення хімічних речовин із промислових відходів різних виробництв, а дисперсійне середовище – сорбційним очищенням відпрацьованих мінеральних олив. При цьому в обох випадках застосовується регенерований сумішевий сорбент (AB + K). Отже, при отриманні складових пластичних мастил піддають переробці (виділенню, модифікуванню, очищенню) [2–4]:

- токсичні діючі речовини непридатних до використання пестицидних препаратів;
- високотоксичну бензольну фракцію коксохімічних виробництв;
- токсичні промивні води електрохімічного процесу міднення;
- помірно токсичні відпрацьовані оливи (гідравлічна AW 46, індустріальна I-40A);
- нетоксичну суміш активованого вугілля та кізельгуру (AB + K) виробництва безалкогольних напоїв.

Проведені дослідження дозволяють суттєво зменшити токсичність вище зазначених хімічних речовин шляхом їх реагентної переробки та переведення

у інші нетоксичні сполуки. До того ж, регенерація сумішевого сорбенту та очищення олив сприяють не лише економії матеріальних ресурсів у разі їх виробництва, а і зниженню екологічного навантаження на довкілля шляхом зменшення використання оборотної води та зменшення забруднення ґрунтових та поверхневих водних джерел у разі неконтрольованого потрапляння відпрацьованих олив в ґрунти. Таким чином, наведені технічні рішення [5–9] не лише відповідають основним сучасним тенденціям циркулярної економіки, а і виступають як енерго- та матеріалоощадні технології, що покращують екологічний стан довкілля [10–12].

Проте такі підходи в рамках циркулярної економіки ми розглядали як технічні рішення першого рівня. Перспективними, на наш погляд, але і складнішими за використанням є технічні рішення другого рівня, коли перші технології виступають важливою складовою отримання запрограмованого кінцевого продукту за другим рівнем розробки. Тобто, другий вищий рівень технічної переробки відходів передбачає виробництво затребуваної товарної продукції. Такий підхід ми розглядали як логічний подальший крок розвитку циркулярної економіки при комплексній переробці різноманітних промислових відходів. Саме за такою методологією були отриманні багатофункціональні C, N, S-вмісні пластичні мастила (рис. 3.16).

Технологія виготовлення пластичних мастил, яка полягає в гомогенізації високодисперсних твердих загущувачів (модифікованої твердої фази (AB + K)ДТКСu) в дисперсійному середовищі (регенерованих мінеральних оливах), додатків (олеїнової кислоти, борорганічного додатку, графіту), зводиться до механічного диспергування дозованих складових з використанням скребково-лопатевого апарата.

Крім того, технологічною особливістю виробництва розроблених пластичних мастил PL-S є те, що запропонована комплексна переробка відходів різних промислових виробництв, окрім отримання кінцевої затребуваної продукції, передбачає утилізацію відпрацьованого сорбенту після регенерації олив піролізним методом (рис. 5.1).

5.2 Комплексна технологічна схема сорбційного очищення відпрацьованої оливи та виробництва пластичних мастил

На рис. 5.1 приведена комбінована технологічна схема відділення з виробництва пластичного мастила PL-S. На I ділянці отримують дисперсійне середовище, а на II ділянці – модифіковану дисперсну фазу та кінцевий продукт – пластичні мастила.

Ділянка I представлена технологічною частиною регенерації мінеральних олив. При значному обводненні мінеральна олива подається в ємність п. 1, де при незначному нагріванні до 35–45 °С, протягом 3–6 год відбувається її розділення на водну (ємність п. 2) та органічну (ємність п. 3) частини. Потім в ємність п. 3 додається регенований сумішевий сорбент (AB + K) і при механічному перемішуванні в динамічному режимі олива очищається від залишків води та темних продуктів окиснення мінеральної оливи. Далі очищена олива насосом п. 8 через фільтр п. 9 подається в ємність п. 4 для регенованої оливи. З часом відпрацьований сумішевий сорбент (AB + K) подається для технічної регенерації в піролізну установку п. 5. Реактор-піролізер працює в температурному інтервалі 325–380 °С з виділенням термічно регенованого сорбенту, піролізного газу та мінеральної оливи. Остання при проходженні через теплообмінник-конденсатор п. 6, переходить в рідкий стан та подається в ємність п. 3 для додаткового очищення. Регенований сумішевий сорбент (AB + K) після визначення його сорбційної ємності може повторно використовуватись в ємності п. 3, а газова суміш компресором п. 7 подається на спалювання як внутрішній теплоносієв реактора-піролізера п. 5.

Ділянка II представлена технологічною частиною одержання модифікованої дисперсної фази – модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКСu та пластичних мастил шляхом диспергування та гомогенізації в загальному об'ємі дисперсійного середовища, дисперсної фази та спеціальних додатків.

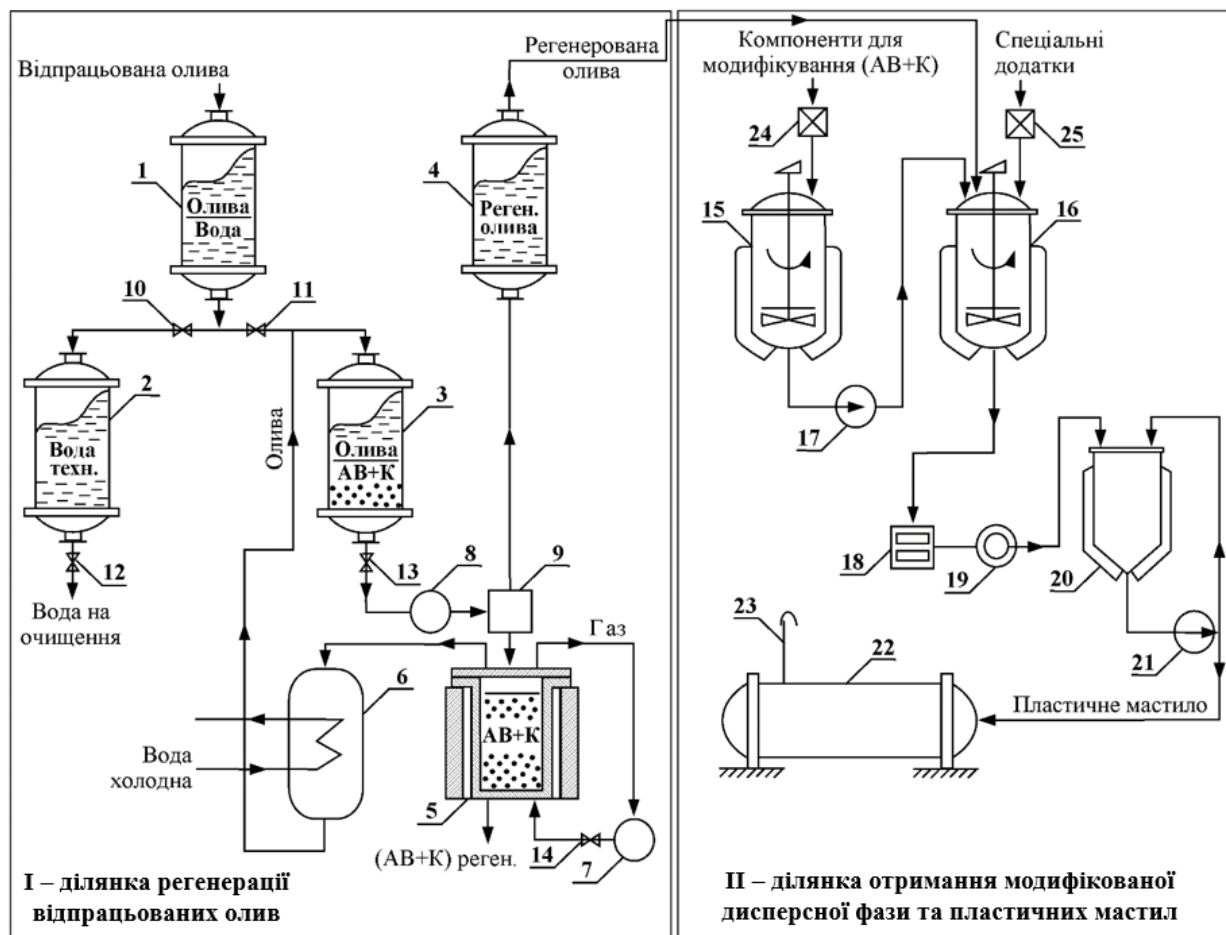


Рис 5.1. Комбінована технологічна схема регенерації олив, сорбційного вилучення хімічних складових промислових відходів та одержання пластичних мастил:

І – ділянка регенерації відпрацьованих олив;

1, 3, 4 – ємності для олив; 2 – ємність для технічної води; 8 – насос;

9 – фільтр для відділення твердої фази (AB + K); 5 – піролізна установка;

6 – теплообмінник-конденсатор; 7 – компресор;

10, 11, 12, 13, 14 – запірні вентилі;

ІІ – ділянка отримання модифікованої дисперсної фази та пластичних мастил;

15, 16 – скребково-лопатевий реактор; 17, 21 – насоси;

18 – гомогенізатор; 19 – деаератор; 20 – проміжний накопичувач пластичного мастила; 22 – ємність для пластичного мастила; 23 – газовий клапан;

24 – дозатор реагентів топохімічних реакцій з утворенням біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II); 25 – дозатор спеціальних додатків до пластичних мастил

Скребково-лопатевий реактор п. 15 завантажують розрахованою кількістю регенованого сумішевого сорбенту (AB + K), а потім через дозатор п. 24 стадійно добавляють необхідну кількість хлориду діетиламіну, головну фракцію сирого бензолу та купрум(II)-іони у вигляді промивних вод гальванічних виробництв. Після отримання модифікованої дисперсної фази її насосом п. 17 подають на фільтрування, а виділену тверду фракцію просушують та завантажують в скребково-лопатевий реактор п. 16.

В реактор п. 16, окрім отриманої сухої модифікованої дисперсної фази із ємності п. 15, подають необхідну кількість із ємності п. 4 мінеральної оливи, через дозатор п. 25 консталин-1, борорганічний додаток та графіт. Кінцеву гомогенізацію пластичного мастила проводять за температури 40–45 °C впродовж 30–60 хв. На заключній стадії в скребково-лопатевий реактор п. 16 через дозатор п. 25 добавляють необхідну кількість олеїнової кислоти, підвищують температуру до 70–75 °C та перемішують суміш до повної її гомогенізації. Кінцевий продукт – пластичні мастила через додатковий гомогенізатор п. 18, деаератор п. 19 подають в проміжну ємність – накопичувач пластичних мастил п. 20 та до основної ємності збереження мастил п. 22.

Розроблена в дисертаційній роботі технологія одержання пластичних мастил на основі модифікованої дисперсної фази є логічним продовженням наукових досліджень, представлених в роботах [13, 14] і може бути успішно використана на практиці як для регенерації відпрацьованих олив та очищення промивної води гальванічних виробництв від купрум(II)-іонів, так і для виробництва конкурентоспроможної продукції у вигляді пластичних мастил. За винятком піролізної установки вона включає типові хімічне обладнання та найбільш прості операції – розчинення, адсорбцію, перемішування та фільтрування.

5.3 Еколого-економічне обґрунтування виробництва С, N, S-вмісних пластичних мастил

Розроблені пластичні мастила, окрім хелату біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II), який проявляє протизношувальні, протизадирні та антифрикційні властивості, містять у своєму складі низку інших цінних компонентів. Так, олеїнова кислота, борорганічний додаток та технічний графіт забезпечують мастилам додатково навантажувальні, термостійкі та антикорозійні властивості. Ці мастила є високоефективними багатоцільовими комплексними мастилами чорного кольору, які можуть працювати в умовах високих навантажень та температур. Такі мастила можна рекомендувати для роботи у вузлах тертя ходової частини вантажних автомобілів (додаток В), а також високонавантажених підшипниках кочення та шарнірах різноманітної техніки.

Матеріальний баланс виробництва 1 т пластичного мастила серії PL-S приведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Матеріальний баланс виробництва 1000 кг пластичного мастила PL-2S

Завантажено / сировина			Отримано / продукти		
Найменування	Маса, кг	Масова частка, %	Найменування	Маса, кг	Масова частка, %
Мастило консталін-1	200,0	20,0	Пластичне мастило	955,0	95,5
Індустріальна олива І-40А	100,0	10,0	Втрати	45,0	4,5
Моноетаноламін	75,0	7,5			
Борна кислота	25,0	2,5			
Олеїнова кислота	100,0	10,0			
Модифікована дисперсна фаза (АВ + К)ДТКСu	400,0	40,0			
Графіт ГС-1	100,0	10,0			
Всього	1000,0	100,0		1000,0	100,0

Примітка: виробничі втрати обумовлені ручним завантаженням вихідної сировини та фасуванням кінцевої продукції.

Еколого-економічне обґрунтування технології є актуальним завданням, оскільки дозволяє не лише визначити зменшення негативного впливу на довкілля, але й оцінити нові економічні можливості, зокрема у сфері поводження з відходами [15]. Виражений у вартісній формі результат будь-яких дій називають економічним ефектом, тоді як у випадку впливу результату не тільки на суто виробничу сферу, але і природоохоронну, використовують термін «еколого-економічний ефект» [16]. В цьому контексті економічний ефект полягає у зростанні обсягів продукції шляхом більш раціонального використання природних ресурсів, зниженні собівартості внаслідок впровадження ресурсо-, матеріало- та енергозберігаючих технологій [17]. Тоді як екологічний ефект полягає в зменшенні негативного впливу на навколишнє середовище, зменшенні обсягів забруднюючих речовин, що надходять в довкілля, та збільшенні кількості придатних до використання природних ресурсів [18].

Еколого-економічне обґрунтування технології здійснюється шляхом порівняння економічних результатів із витратами; потенційна вигода має перевищувати витрати [16]:

$$(B + E) - (C + C_e) > 0, \quad (5.1)$$

де B – потенційна вигода;

E – еколого-економічний ефект запропонованої технології (проєкту);

C – витрати;

C_e – додаткові витрати проєкту.

Еколого-економічний ефект E характеризує економічний результат (прибуток) підприємства за певний період і визначається за формулою [16]:

$$E = P - C_{v_i}, \quad (5.2)$$

де P – економічний результат від реалізації продукції;

C_{v_i} – повна собівартість виробництва і реалізації продукції, враховуючи екологічні платежі і збитки.

Еколого-економічний ефект підприємства, одержаний від впровадження ресурсозберігаючого проекту за певний період, визначається за формулою [19]:

$$E = E_p + E_{\text{ЕП}} + E_{\text{ПВ}} - \Delta A + U_{\text{від}} + E_3, \quad (5.3)$$

де E_p – економія ресурсів, грн;

$E_{\text{ЕП}}$ – зменшення суми екологічних платежів підприємства внаслідок впровадження ресурсозберігаючих заходів, грн;

$E_{\text{ПВ}}$ – економія інших поточних витрат (придбання допоміжних матеріалів, енергії), грн;

ΔA – загальне збільшення суми амортизаційних відрахувань у ресурсозберігаючі заходи, грн;

$U_{\text{від}}$ – частина відверненого економічного збитку в результаті впровадження ресурсозберігаючих заходів підприємством, але не врахована в його екологічних платежах, грн;

E_3 – зменшення річних еколого-економічних збитків підприємства внаслідок виникнення надзвичайних ситуацій техногенного характеру на виробництві, пов'язаних із використанням ресурсів, грн.

Для розрахунку очікуваного еколого-економічного ефекту при впровадженні технології виробництва пластичного мастила використано метод співставлення витрат, обумовлених заміною низки товарних вихідних компонентів вторинною сировиною – компонентів, отриманих комплексною переробкою промислових відходів (табл. 5.2). Враховуючи, що технологічна схема виробництва не передбачає додаткових енергетичних витрат, час виробництва і трудоємність технології залишається незмінною, еколого-економічний ефект визначали лише зменшенням витрат за окремими статтями собівартості та розміром екологічного податку за розміщення відходів у навколишньому середовищі.

Таблиця 5.2

Вартість вихідних компонентів при виробництві 1 т пластичного мастила

Компоненти пластичного мастила	Кількість		Ціна, грн/кг	Загальна ціна, грн
	% мас	кг		
До впровадження				
Консталін-1	20,00	200	180,00	36000,00
Індустріальна олива І-40А	10,00	100	106,00	10600,00
Олеїнова кислота	10,00	100	126,00	12600,00
Моноетаноламін	7,50	75	96,00	7200,00
Борна кислота	2,50	25	32,00	800,00
Дисперсна фаза: Графіт технічний MoS ₂ (C ₂ H ₅) ₂ NC(=S)SNa CuSO ₄ ·5H ₂ O	44,00	440	200,00	88000,00
	1,00	10	2772,00	27720,00
	5,00	50	2280,00	108300,00
			350,00	8312,50
Всього, $C_{вi}^{ДВ}$, грн				299532,50
Після впровадження				
Консталін-1	20	200	180,00	36000,00
Індустріальна олива І-40А відпрацьована	10	100	50,00	5000,00
Олеїнова кислота	10	100	126,00	12600,00
Моноетаноламін	7,5	75	96,00	7200,00
Борна кислота	2,5	25	32,00	800,00
Дисперсна фаза: (АВ + К)ДТКСu, Графіт технічний	40	400	47,5	19000,00
	10	100	200,0	20000,00
Всього, $C_{вi}^{ПВ}$, грн				100600,00

Зниження собівартості внаслідок заміни компонентів мастила регенерованими відходами (E_p , грн/т) складає

$$E_p = C_{вi}^{ДВ} - C_{вi}^{ПВ} = 299532,50 - 100600,00 = 198932,50 \text{ грн/т}$$

Екологічний податок за розміщення відходів у навколишньому середовищі визначається за формулою [20]:

$$П = H \cdot M \cdot K_z \cdot K_o \quad (5.4)$$

де $П$ – екологічний податок за розміщення відходів у навколишньому середовищі, грн;

H – ставка податку, грн/т;

M – обсяг відходів, т;

K_2 – корегуючий коефіцієнт, який враховує місце розташування відходів;

K_o – корегуючий коефіцієнт, який дорівнює трьом і застосовується у разі розміщення відходів на звалищах, які не забезпечують повного виключення забруднення повітря та водних об'єктів.

Відпрацьована індустріальна олива (III клас небезпеки):

$$P_o = 13,80 \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 3 = 4,14 \text{ грн/т}$$

Відпрацьована суміш мінеральних сорбентів (III клас небезпеки):

$$P_m = 14,12 \cdot 0,4 \cdot 1 \cdot 3 = 16,94 \text{ грн/т}$$

Тоді зменшення суми екологічних платежів становить

$$E_{\text{ЕП}} = P_o + P_m = 4,14 + 16,94 = 21,08 \text{ грн/т}$$

Очікуваний еколого-економічний ефект складає

$$E = E_p + E_{\text{ЕП}} = 198932,50 + 21,08 = 198953,58 \text{ грн/т}$$

Таким чином, проведені еколого-економічні розрахунки вказують на доцільність та економічну перспективність виробництва розроблених С, N, S-вмісних пластичних мастил.

5.4 Висновки до п'ятого розділу

1. Досліджена та обґрунтована можливість комплексного використання відходів різних промислових виробництв з отриманням затребуваної, високоліквідної технічної продукції, що не лише економить матеріальні і енергетичні ресурси, а і покращує екологічний стан довкілля та здоров'я людини.

2. Розроблено комбіновану технологічну схему регенерації мінеральних олив (дисперсійного середовища) та отримання модифікованої дисперсної фази, гомогенізація яких з введенням додатків (олеїнової кислоти, графіту, борорганічного додатку) в одному реакторі дає змогу отримати нові високоефективні C, N, S-вмісні пластичні мастила.

3. Проведено еколого-економічні розрахунки доцільності виробництва та використання нових C, N, S-вмісних пластичних мастил. Розраховано, що очікуваний еколого-економічний ефект при виробництві 1 т мастила PL-S складає 198953 грн.

Основні результати досліджень, що наведені в розділі 5, були опубліковані в роботах [2, 4].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. І. А. Василенко, Є. В. Чупринов, А. В. Іванченко, М. І. Скиба, В. І. Воробйова, та В. В. Галиш, *Зелені технології у промисловості*. Дніпро, Україна: Акцент ПП, 2019.
2. A. Ranskiy, O. Sandul, O. Gordienko, T. Titov, and N. Didenko. «Development of new C, S, N-containing plastic lubricants based on products from industrial waste integrated processing,» *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 1, № 6(127), pp. 13–21. 2024. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.296622>.
3. А. П. Ранський, О. М. Сандул, Р. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, та Б. В. Коріненко, «ІЧ-Фур'є спектральні та рентгенофазові дослідження топохімічних реакцій на поверхні сумішевого сорбенту в процесі отримання багатофункціональних пластичних мастил,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 4, с. 38–48. 2025. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2025-181-4-38-48>.
4. А. П. Ранський, О. М. Сандул, Р. В. Коріненко, та О. А. Гордієнко, «Альтернативна енергетика. Повідомлення IV. селективне очищення гідравлічної оливи AW-46,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 6, с. 19–26. 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-177-6-19-26>.
5. А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Т. І. Сидорук, М. В. Хутько, та О. М. Сандул, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних бензойної кислоти,» *Патент України № 154133*, 12.10.2023.
6. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, та Т. С. Тітов, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних феноксіоцтової кислоти,» *Патент України № 159957*, 24.07.2025.
7. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, та Т. І. Сидорук, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі

діалкіламонієвих солей похідних γ -(арилокси)масляної кислоти,» *Патент України № 160756*, 09.10.2025.

8. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, та Т. С. Тітов, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діетаноламонієвих солей похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти,» *Патент України № 160444*, 11.09.2025.

9. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Г. В. Сакалова, та Т. М. Василінич «Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру,» *Патент України № 158466*, 12.02.2025.

10. D. C. Wilson, Ed., *Global waste management outlook*, 2015. [Online]. Available: <https://digitallibrary.un.org/record/1324051?ln=en&v=pdf>.

11. В. Єфанов, «Використання принципів циркулярної економіки та замкнутих циклів у виробництві для мінімізації відходів та зменшення навантаження на навколишнє середовище,» *Економіка та суспільство*, № 62. 2024. <https://doi.org/10.32782/2524-0072/2024-62-95>.

12. N. S. Kakwani, and P. P. Kalbar «Review of Circular Economy in urban water sector: Challenges and opportunities in India,» *Journal of Environmental Management*, Vol. 271, October, 111010. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111010>.

13. А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, О. А. Гордієнко, та В. І. Савуляк, «Спосіб одержання пластичного мастила,» *Патент України № 154638*, 30.11.2023.

14. Б. В. Коріненко, «Удосконалення технології піролізної переробки полімерних відходів.» дис. д-ра філософії, Вінниця, 2023.

15. О. М. Павлова, К. В. Павлов, І. С. Скороход, М. І. Карлін, та О. О. Ткачук, «Теоретико-наукові підходи до оцінки ефективності реалізації еколого-економічних проектів,» *Здобутки Економіки: Перспективи та Інновації*, № 19. 2025. <https://doi.org/10.5281/zenodo.16622007>.

16. О. Р. Губанова, *Економіка природокористування: конспект лекцій*. Одеса, Україна: Одеський державний екологічний університет, 2024.

17. О. В. Омельченко, «Проблеми аналізу економічної ефективності інвестиційних проєктів у сферу екології», *Наукові праці МАУП*, № 1, с. 181–184. 2013.
18. Л. Ліпич, та Т. Глубіцька, «Оцінка ефективності вкладення інвестицій в екологічні проекти за синергетичним ефектом», *Економічний часопис Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки*, № 3, с. 28–34. 2015.
19. Ю. В. Дзядичев, *Економічні основи ресурсозбереження. Навчальний посібник*. Тернопіль, Україна: Вектор, 2015.
20. *Податковий кодекс України*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2755-17#Text>.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі наведено вирішення важливого науково-практичного завдання сорбційного вилучення та комплексної переробки промислових поллютантів, що дозволяє не лише покращити екологічний стан довкілля, а і отримати нову високоліквідну продукцію з доданою вартістю. В результаті узагальнення проведених досліджень отримані такі найбільш важливі результати.

1. Удосконалена методика регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) шляхом його стадійної обробки лугом KOH / NaOH, мінеральною кислотою HCl / HNO₃, висушуванням до постійної маси в природних умовах, що дає можливість практично досягти значення сорбційної ємності, яку мав сумішевий сорбент до його технологічного використання у виробничому процесі, та зменшити енергоємність процесу.

2. Підтверджена ефективність регенерації сумішевого сорбенту дослідженням його здатності поглинати основні поллютанти стічних вод молочного виробництва; показано, що ступінь вилучення молочної і 2-амінопропіонової кислот складає, відповідно 95% та 96%.

3. Показано, що за раціональних умов ($\tau = 4,5$ год; $D_{(AB + K)} = 150$ г/дм³; pH = 5,5) ступінь вилучення йонів Cu²⁺ з промивних вод гальванічних виробництв регенованим сумішевим сорбентом (AB + K) складає 95,8%, тоді як у випадку його модифікування натрій діетилдитіокарбаматом ступінь вилучення досягає 98,8%, а доза сорбенту при цьому зменшується у 4,3 рази. Встановлено нижчу ефективність досліджених сорбентів щодо йонів Zn²⁺. За раціональних умов ($\tau = 3,5$ год; $D_{(AB + K)} = 200$ г/дм³; pH = 5,5) вилучається 32,5% і 65% йонів Zn²⁺ відповідно регенованим і модифікованим сорбентами при зменшенні дози останнього лише у 1,7 рази.

4. Ізотерми сорбції йонів Cu²⁺ та Zn²⁺ проаналізовано за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна і Дубініна-Радускевича. Показано, що сорбційні рівняння Ленгмюра, Фрейндліха, Темкіна добре описують

експериментальні ізотерми сорбції купруму(II) та цинку(II). Розраховані константи цих рівнянь.

5. Рентгенофазовим аналізом встановлено мінеральний склад регенованого сумішевого сорбенту: SiO_2 – кристалоболіт (85–95%), SiO_2 – α -кварц (3–6%), аморфна фаза 3–15 % та слідові кількості каоліну. У випадку модифікованого сорбенту після вилучення йонів Cu^{2+} в спектрах РФА зафіксована аморфна фаза біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) в кількості 1–2%. Встановлено, що ІЧ-Фур'є спектри модифікованої поверхні сумішевого сорбенту містять класичні поглинання органічних фрагментів карбону ($\text{M}-\text{OH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$), кремнезему ($\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) та топохімічно утворених молекул біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II). Так, зафіксовані поглинання зв'язку $\text{Cu}-\text{S}$ (399 cm^{-1}) однозначно засвідчують утворення на твердій поверхні хелату купруму(II).

6. Встановлено умови отримання нових C, N, S-вмісних пластичних мастил шляхом диспергування регенованих олив І-40А, АW-46 (дисперсійного середовища) та сумішевого сорбенту з сорбованим біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II), який отриманий послідовною (каскадною) взаємодією вилучених з відходів поллютантів (модифікованої дисперсної фази). За результатами проведених триботехнічних досліджень розроблених пластичних мастил доведена перспективність утилізації відпрацьованого сорбенту в їх складі.

7. Розроблено комбіновану технологічну схему регенерації мінеральних олив (дисперсійного середовища) та отримання модифікованої дисперсної фази, гомогенізація яких з введенням додатків (олеїнової кислоти, графіту, борорганічного додатку) в один реактор дає можливість отримати нові високоефективні C, N, S-вмісні пластичні мастила.

8. Проведено еколого-економічне обґрунтування ефективності виробництва нових C, N, S-вмісних пластичних мастил. Розраховано, що очікуваний еколого-економічний ефект при виробництві 1 т мастила PL-S складає 198953 грн.

Додаток А

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Г. В. Сакалова, О. М. Сандул, А. П. Ранський, та Т. М. Василінич, «Очищення стічних вод молокопереробної промисловості сумішевыми сорбентами,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 3, с. 14–20. 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-174-3-14-20>. (Наукове фахове видання України, категорія «Б» зі спеціальності 183)

Особистий внесок автора полягає у систематизації даних щодо очищення стічних вод молокопереробної промисловості та проведенні експериментальних досліджень з регенерації сумішевого сорбенту.

2. А. П. Ранський, О. М. Сандул, Р. В. Коріненко, та О. А. Гордієнко, «Альтернативна енергетика. Повідомлення IV. Селективне очищення гідравлічної оливи AW-46,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 6, с. 19–26. 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-177-6-19-26>. (Наукове фахове видання України, категорія «Б» зі спеціальності 183)

Особистий внесок автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та інтерпретації результатів.

3. А.П. Ранський, О.М. Сандул, Р.В. Коріненко, О.А. Гордієнко, та Б.В. Коріненко, «ІЧ-Фур'є спектральні та рентгенофазові дослідження топохімічних реакцій на поверхні сумішевого сорбенту в процесі отримання багатофункціональних пластичних мастил,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 4, с. 38–48. 2025. <https://doi.org/10.31649/1997->

9266-2025-181-4-38-48. (Наукове фахове видання України, категорія «Б» зі спеціальності 183)

Особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу літературних джерел, їх систематизації та формуванні висновків.

4. A. Ranskiy, O. Sandul, O. Gordienko, T. Titov, and N. Didenko. «Development of new C, S, N-containing plastic lubricants based on products from industrial waste integrated processing,» *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 1, no 6(127), pp. 13–21. 2024. <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.296622>. (Входить до Scopus)

Особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу літературних джерел та систематизації даних щодо переробки промислових відходів різних виробництв.

5. O. Sandul, T. Titov, A. Kulyk, H. Sakalova, K. Shevchyk, and K. Petrushka, «Reuse of the spent sorbent mixture for wastewater treatment,» *Environmental Problems*, Vol. 9, no. 4, pp. 193–198. 2024. <https://doi.org/10.23939/ep2024.04.193>. (Входить до Scopus)

Особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу літературних джерел та систематизації даних щодо перспективності використання регенованих сорбентів в очищенні стічних вод.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. О. М. Сандул, Т. С. Тітов, та М. В. Хутько, «Використання та регенерація активованого вугілля,» на *LII Науково-технічній конференції факультету будівництва, цивільної та екологічної інженерії*, Вінниця: ВНТУ, 2023. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/37462>.

7. О. М. Сандул, та Г.В. Сакалова, «Гальванічні промивні води хромування та методи їх сорбційного очищення,» на *LII Науково-технічній конференції факультету будівництва, цивільної та екологічної інженерії*,

Вінниця: ВНТУ, 2023. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/37461>.

8. О. М. Сандул, Т. С. Тітов, Т. І. Сидорук, М. М. Томчук, «Природні сорбенти та їх активування», на *LIII Науково-технічній конференції факультету будівництва, цивільної та екологічної інженерії*, Вінниця: ВНТУ, 2024. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ir.lib.vntu.edu.ua/bitstream/handle/123456789/39909/%D0%9F%D1%80%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D1%96%20%D1%81%D0%BE%D1%80%D0%B1%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B8.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

9. О. М. Sandul, «New C,S,N-containing plastic lubricants as products of complex processing of industrial waste», на *IX Міжнародному з'їзді екологів*, Вінниця: ВНТУ, 2024. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/43411>.

10. Р. Коріненко, О. Сандул, А. Ранський, та Б. Коріненко, «Комплексна переробка різнопланових відходів у альтернативні джерела енергії», на *XII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»*, Львів : Видавництво Львівської політехніки, с. 216, 2024. Режим доступу: <http://apgip.lviv.ua/wp-content/uploads/2024/07/apgip-12-abstracts.pdf>.

11. A. Ranskiy, B. Korinenko, R. Korinenko, and O. Sandul, «The latest technologies of polyolefin waste processing», in *1st Scientific conference with international participation «Innovative Directions of Chemistry Development – 2024»*, Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://chempharm.onu.edu.ua/uk/naukova-diialnist/konferentsii>.

12. A. Ranskiy, O. Sandul, O. Gordienko, T. Titov, and R. Korinenko, «Obtaining modified thickeners by topochemical transformations on a solid surface», in *1st Scientific conference with international participation «Innovative Directions of Chemistry Development – 2024»*, Одеса : Одес. нац. ун-

т ім. І. І. Мечникова, 2024. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://chempharm.onu.edu.ua/uk/naukova-diialnist/konferentsii>.

13. О. А. Гордієнко, А. П. Ранський, Б. В. Коріненко, та О. М. Сандул, «Розроблення та дослідження нових пластичних мастил на основі вторинної сировини,» на *«Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants» IX International Scientific-Technical Conference*, Київ, 2023. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://ir.lib.vntu.edu.ua/handle/123456789/37754>.

14. О. М. Сандул, А. П. Ранський, Т. І. Сидорук, та М. А. Рогатюк, «Сорбція, як метод регенерації/очищення гідравлічних олив,» на *LIV Всеукраїнській науково-технічній конференції підрозділів ВНТУ*, Вінниця: ВНТУ, 2025. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://ir.lib.vntu.edu.ua/bitstream/handle/123456789/46202/175303.pdf?sequence=2&isAllowed=y>.

Наукові праці, що додатково відображають наукові результати дисертації:

15. А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Т. І. Сидорук, М. В. Хутько, та О. М. Сандул, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних бензойної кислоти,» *Патент України № 154133*, 12.10.2023.

16. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Г. В. Сакалова, та Т. М. Василінич «Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру,» *Патент України № 158466*, 12.02.2025.

17. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, та Т. С. Тітов, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діетаноламонієвих солей похідних α -(арилокси)пропіонової кислоти,» *Патент України № 160444*, 11.09.2025.

18. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, та Т. С. Тітов, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних феноксіоцтової кислоти,» *Патент України № 159957*, 24.07.2025.

19. А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, та Т. І. Сидорук, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних γ -(арилокси)масляної кислоти,» *Патент України № 160756*, 09.10.2025.

Додаток Б

Результати статистичної обробки даних

Таблиця Б.1

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення
адсорбційної ємності після промивання відпрацьованого сумішевого
сорбенту (табл. 3.1)

Сорбційна ємність x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
29,20	29,25	29,10	29,18	0,0706	$29,18 \pm 0,0706$
31,80	31,78	31,83	31,80	0,0233	$31,80 \pm 0,0233$
31,79	31,80	31,79	31,79	0,0053	$31,79 \pm 0,0053$
30,50	30,54	30,51	30,52	0,0192	$30,52 \pm 0,0192$
30,50	30,48	30,53	30,50	0,0233	$30,50 \pm 0,0233$
29,40	29,50	29,41	29,44	0,0509	$29,44 \pm 0,0509$

Таблиця Б.2

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення сорбційної
ємності після регенерації сумішевого сорбенту (табл. 3.2)

Сорбційна ємність x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
87,70	87,75	87,72	87,72	0,0233	$87,72 \pm 0,0233$
88,40	88,36	88,44	88,40	0,0370	$88,40 \pm 0,0370$
88,41	88,40	88,41	88,41	0,0053	$88,41 \pm 0,0053$
88,70	88,67	88,69	88,69	0,0141	$88,69 \pm 0,0141$
90,60	90,59	90,60	90,60	0,0053	$90,60 \pm 0,0053$
91,90	91,91	91,93	91,91	0,0141	$91,91 \pm 0,0141$
92,00	92,05	92,10	92,05	0,0462	$92,05 \pm 0,0462$
92,07	92,00	92,01	92,03	0,0350	$92,03 \pm 0,0350$
92,10	92,14	92,12	92,12	0,0185	$92,12 \pm 0,0185$
95,33	95,31	95,30	95,31	0,0141	$95,31 \pm 0,0141$
98,50	98,52	98,47	98,50	0,0233	$98,50 \pm 0,0233$
99,01	98,98	99,02	99,00	0,0192	$99,00 \pm 0,0192$
99,98	100,00	100,00	99,99	0,0107	$99,99 \pm 0,0107$
99,99	100,00	99,99	99,99	0,0053	$99,99 \pm 0,0053$

Таблиця Б.3

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення ступеня вилучення молочної кислоти свіжим сумішеvim сорбентом (табл. 3.3)

Ступінь вилучення x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
0,00	0,01	0,00	0,00	0,0053	$0,00 \pm 0,0053$
4,80	4,77	4,81	4,79	0,0192	$4,79 \pm 0,0192$
55,00	55,03	55,01	55,01	0,0141	$55,01 \pm 0,0141$
74,98	75,01	75,01	75,00	0,0160	$75,00 \pm 0,0160$
80,03	80,00	80,00	80,01	0,0160	$80,01 \pm 0,0160$
90,00	90,02	89,99	90,00	0,0141	$90,00 \pm 0,0141$
95,01	94,97	95,03	95,00	0,0282	$95,00 \pm 0,0282$
98,02	98,00	98,01	98,01	0,0092	$98,01 \pm 0,0092$
98,03	98,01	98,00	98,01	0,0141	$98,01 \pm 0,0141$

Таблиця Б.4

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення ступеня вилучення молочної кислоти регеноvованим сумішеvim сорбентом (табл. 3.3)

Ступінь вилучення x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
0,00	0,03	0,00	0,01	0,0160	$0,01 \pm 0,0160$
4,99	5,02	5,00	5,00	0,0141	$5,00 \pm 0,0141$
60,02	60,07	60,00	60,03	0,0333	$60,03 \pm 0,0333$
70,00	70,01	70,01	70,01	0,0053	$70,01 \pm 0,0053$
75,03	74,99	75,01	75,01	0,0185	$75,01 \pm 0,0185$
85,01	85,02	85,00	85,01	0,0092	$85,01 \pm 0,0092$
90,01	90,03	90,03	90,02	0,0107	$90,02 \pm 0,0107$
95,02	94,98	95,01	95,00	0,0192	$95,00 \pm 0,0192$
95,01	95,02	95,00	95,01	0,0092	$95,01 \pm 0,0092$

Таблиця Б.5

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення ступеня вилучення 2-амінопропіонової кислоти свіжим сумішеvim сорбентом

(табл. 3.3)

Ступінь вилучення x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
14,98	15,03	15,01	15,01	0,0233	$15,01 \pm 0,0233$
45,02	45,02	45,01	45,02	0,0053	$45,02 \pm 0,0053$
65,01	65,02	65,01	65,01	0,0053	$65,01 \pm 0,0053$
82,01	81,97	82,04	82,01	0,0324	$82,01 \pm 0,0324$
90,01	90,01	90,03	90,02	0,0107	$90,02 \pm 0,0107$
93,99	94,02	94,02	94,01	0,0160	$94,01 \pm 0,0160$
98,96	98,99	99,00	98,98	0,0192	$98,98 \pm 0,0192$
96,98	97,03	97,01	97,01	0,0233	$97,01 \pm 0,0233$
98,01	98,04	97,99	98,01	0,0233	$98,01 \pm 0,0233$
99,01	99,03	99,03	99,02	0,0107	$99,02 \pm 0,0107$

Таблиця Б.6

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення ступеня вилучення 2-амінопропіонової кислоти регеноvованим сумішеvim сорбентом

(табл. 3.3)

Ступінь вилучення x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
5,02	5,02	5,04	5,03	0,0107	$5,03 \pm 0,0107$
32,01	31,97	32,04	32,01	0,0324	$32,01 \pm 0,0324$
47,01	47,03	47,01	47,02	0,0107	$47,02 \pm 0,0107$
60,01	59,97	60,04	60,01	0,0324	$60,01 \pm 0,0324$
80,01	80,03	80,01	80,02	0,0107	$80,02 \pm 0,0107$
90,01	90,03	90,01	90,02	0,0107	$90,02 \pm 0,0107$
96,03	96,01	96,00	96,01	0,0141	$96,01 \pm 0,0141$
96,00	96,02	96,02	96,01	0,0107	$96,01 \pm 0,0107$
96,01	96,04	96,00	96,02	0,0192	$96,02 \pm 0,0192$
96,03	95,99	96,05	96,02	0,0282	$96,02 \pm 0,0282$

Таблиця Б.7

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення залежності сорбції іонів Cu^{2+} від тривалості процесу (табл. 3.4)

Рівноважна концентрація x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
423,50	424,00	423,70	423,73	0,2325	$423,73 \pm 0,2325$
402,60	402,45	402,70	402,58	0,1163	$402,58 \pm 0,1163$
397,30	397,40	397,27	397,32	0,0629	$397,32 \pm 0,0629$
392,00	392,40	391,90	392,10	0,2445	$392,10 \pm 0,2445$
386,70	387,10	386,00	386,60	0,5144	$386,60 \pm 0,5144$
381,40	382,20	380,80	381,47	0,6490	$381,47 \pm 0,6490$
380,70	382,10	381,20	381,33	0,6555	$381,33 \pm 0,6555$

Таблиця Б.8

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення залежності сорбції іонів Cu^{2+} від рН розчину на регенерованому сорбенті (табл. 3.6)

Рівноважна концентрація x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
402,40	402,37	402,43	402,40	0,0277	$402,40 \pm 0,0277$
391,01	391,80	392,30	391,70	0,6009	$391,70 \pm 0,6009$
381,20	381,23	381,16	381,20	0,0324	$381,20 \pm 0,0324$
360,10	360,15	360,03	360,09	0,0557	$360,09 \pm 0,0557$
349,50	349,33	349,67	349,50	0,1571	$349,50 \pm 0,1571$

Таблиця Б.9

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення залежності сорбції іонів Cu^{2+} від дози регенерованого сумішевого сорбенту (табл. 3.7)

Рівноважна концентрація x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
349,50	349,30	349,70	349,50	0,1848	$349,50 \pm 0,1848$
328,30	328,32	328,27	328,30	0,0233	$328,30 \pm 0,0233$
275,30	274,90	275,60	275,27	0,3245	$275,27 \pm 0,3245$
211,80	211,67	211,88	211,78	0,0979	$211,78 \pm 0,0979$
158,90	158,70	159,10	158,90	0,1848	$158,90 \pm 0,1848$
84,70	84,40	84,90	84,67	0,2325	$84,67 \pm 0,2325$
53,00	52,80	53,10	52,97	0,1411	$52,97 \pm 0,1411$
21,00	21,20	21,50	21,23	0,2325	$21,23 \pm 0,2325$

Таблиця Б.10

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення залежності сорбції від концентрації йонів Cu^{2+} (табл. 3.8)

Рівноважна концентрація x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
6,73	6,70	6,69	6,71	0,0192	$6,71 \pm 0,0192$
14,11	14,14	14,10	14,12	0,0192	$14,12 \pm 0,0192$
42,40	42,38	42,41	42,40	0,0141	$42,40 \pm 0,0141$
84,70	84,68	84,71	84,70	0,0141	$84,70 \pm 0,0141$
127,11	127,13	127,13	127,12	0,0107	$127,12 \pm 0,0107$
222,42	222,44	222,4	222,42	0,0185	$222,42 \pm 0,0185$
317,71	317,73	317,70	317,71	0,0141	$317,71 \pm 0,0141$
349,55	349,52	349,52	349,53	0,0160	$349,53 \pm 0,0160$
444,81	444,83	444,82	444,82	0,0092	$444,82 \pm 0,0092$
487,12	487,09	487,13	487,11	0,0192	$487,11 \pm 0,0192$
582,51	582,48	582,53	582,51	0,0233	$582,51 \pm 0,0233$
677,81	677,78	677,82	677,80	0,0192	$677,80 \pm 0,0192$

Таблиця Б.11

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення залежності сорбції йонів Cu^{2+} від дози модифікованого сумішевого сорбенту (АВ + К)ДТКNa (табл. 3.13)

Рівноважна концентрація x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
275,30	275,00	275,10	275,13	0,1411	$275,13 \pm 0,1411$
42,40	42,20	42,30	42,30	0,0924	$42,30 \pm 0,0924$
5,30	5,00	5,20	5,17	0,1411	$5,17 \pm 0,1411$

Таблиця Б.12

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення залежності сорбції йонів Zn^{2+} від тривалості процесу (табл. 3.14)

Рівноважна концентрація x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
698,80	699,20	698,60	698,87	0,2823	$698,87 \pm 0,2823$
682,50	682,20	682,50	682,40	0,1600	$682,40 \pm 0,1600$
666,30	666,00	666,20	666,17	0,1411	$666,17 \pm 0,1411$
658,10	657,90	658,40	658,13	0,2325	$658,13 \pm 0,2325$
650,00	649,90	649,90	649,93	0,0533	$649,93 \pm 0,0533$

Таблиця Б.13

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення залежності сорбції йонів Zn^{2+} від рН розчину (табл. 3.16)

Рівноважна концентрація x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
678,30	678,10	678,20	678,20	0,0924	$678,20 \pm 0,0924$
669,50	669,40	669,70	669,53	0,1411	$669,53 \pm 0,1411$
651,30	651,00	651,80	651,37	0,3734	$651,37 \pm 0,3734$
635,00	634,80	635,10	634,97	0,1411	$634,97 \pm 0,1411$

Таблиця Б.14

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення залежності сорбції йонів Zn^{2+} від дози регенованого сумішевого сорбенту (табл. 3.17)

Рівноважна концентрація x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
635,00	634,80	635,10	634,97	0,1411	$634,97 \pm 0,1411$
570,00	570,30	570,10	570,13	0,1411	$570,13 \pm 0,1411$
527,80	527,40	528,00	527,73	0,2823	$527,73 \pm 0,2823$
505,00	504,80	505,20	505,00	0,1848	$505,00 \pm 0,1848$
472,50	472,40	472,50	472,47	0,0533	$472,47 \pm 0,0533$

Таблиця Б.15

Результати статистичної обробки даних аналізу на визначення залежності сорбції йонів Zn^{2+} від дози модифікованого сумішевого сорбенту (AB + K)ДТКNa (табл. 3.18)

Рівноважна концентрація x_i , %			Середнє значення $\bar{x}$, %	Довірчий інтервал δ , %	Результат $\bar{x} \pm \delta$, %
625,30	625,10	625,10	625,17	0,1067	$625,17 \pm 0,1067$
570,00	570,30	570,10	570,13	0,1411	$570,13 \pm 0,1411$
520,00	520,10	519,70	519,93	0,1923	$519,93 \pm 0,1923$
407,50	407,60	407,30	407,47	0,1411	$407,47 \pm 0,1411$
310,00	309,70	309,90	309,87	0,1411	$309,87 \pm 0,1411$
245,00	245,20	244,90	245,03	0,1411	$245,03 \pm 0,1411$

Додаток В
Акти впровадження

«ЗАТВЕРДЖУЮ»



директор ТОВ «АКБАТТ»

Марія СМІРНОВА

«28» лютого 2026 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи
«Комплексні технології вилучення промислових поллютантів на сумішевих
сорбентах» аспірантки кафедри екології, хімії та технологій захисту
довкілля Сандул Ольги Миколаївни

Члени комісії у складі: технічного директора Смірнова Петра Івановича, головного механіка Бойченка Олександра Сергійовича, та водія - експедитора Вернигори Юрія Володимировича склали цей акт про те, що на виробничій ділянці ТОВ «АКБАТТ» з 01.09.2025 року по 28.02.2026 року були проведені триботехнічні дослідження універсального літєвого мастила PROMTEC Multiplex EP2 (виробник KSM Protec, Україна) та багатофункціонального C,N,S-вмісного пластичного мастила PL-S, отриманого на кафедрі екології, хімії та технологій захисту довкілля Вінницького національного технічного університету.

При випробуванні були використанні два однотипні автофургони Mercedes-Benz Sprinter 2017 вантажопідйомністю до 5 тонн. Поточне випробування проводилось в парах тертя ступиць коліс та карданних валах кожного із автомобілей. В одному із яких (Mercedes-Benz Sprinter 2017 – I) випробовувалось універсальне комплексне мастило PROMTEC Multiplex EP2 (виробник KSM Protec, Україна) а в іншому (Mercedes-Benz Sprinter 2017 – II) багатофункціональне C,N,S-вмісне пластичне мастило PL-S, отримане на кафедрі екології, хімії та технологій захисту довкілля. Випробування проводились у найбільш навантажених парах тертя автомобілей на протизношувальні та протизадирні властивості за наступної зміни температурного режиму: +20 °C (осінь, 2025), -18 °C (зима, 2026), +15 °C

(весна, 2026) протягом 6 місяців. Поточний контроль пар тертя показав, що протягом означеного терміну в процесі експлуатації досліджених мастил (Mercedes – I, Mercedes – II) для них характерний сталий режим роботи без задирів робочих поверхонь та нагріву корпусів або торцевих запірних кришок. Візуальний профілактичний огляд засвідчив чисту поверхню пар тертя, без накатів і тріщин, як у випадку об'єкта випробування Mercedes – I (мастило PROMTEC), так і у випадку об'єкта випробування Mercedes – II (мастило PL-S). Тобто, за 6 місяців експлуатації універсальне комплексне літєве мастило PROMTEC Multiplex EP2 та багатофункціональне C,N,S-вмісне пластичне мастило PL-S показали однаково високі експлуатаційні властивості.

ВИСНОВКИ

1. Розроблене пластичне мастило PL-S має високі протизносні та протизадирні властивості, які є також характерними для промислового мастила PROMTEC Multiplex EP2.

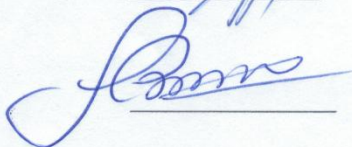
2. Комісія рахує доцільним рекомендувати дослідити можливість використання пластичного мастила PL-S в інших парах тертя для яких, перш за все, характерні високі навантаження та температури експлуатації.

Голова комісії

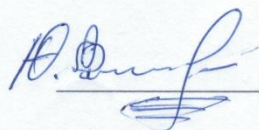


П.І.Смірнов

Члени комісії



О.С.Бойченко



Ю.В.Вернигора

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з науково-педагогічної
діяльності та організації освітнього
процесу, канд. тех. наук, доцент



Олександр ПЕТРОВ

« 24 » *квітня* 2026 р.

АКТ

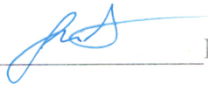
впровадження результатів дисертаційної роботи

**Сандул Ольги Миколаївни «Комплексні технології вилучення
промислових поліютантів на сумішевих сорбентах» у навчальний процес**

Члени комісії у складі: завідувача кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, канд. тех. наук, доцента Іщенко В. А., канд. тех. наук, доцента кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Гордієнко О. А. та док. тех. наук, професора кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Петрука Р. В. склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Сандул Ольги Миколаївни на тему: «Комплексні технології вилучення промислових поліютантів на сумішевих сорбентах», яка виконана під науковим керівництвом доктора хімічних наук, професора кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Вінницького національного технічного університету Ранського Анатолія Петровича та доктора технічних наук, професора кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля Вінницького національного технічного університету Сакалової Галини Володимирівни за спеціальністю 183 – Технології захисту навколишнього середовища, впроваджено у навчальний процес вивчення дисциплін: «Технології переробки відходів» та «Загальна хімічна технологія» для студентів спеціальностей: «Екологія» та «Технології захисту навколишнього середовища».

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Сандул О.М. використовуються в навчальному процесі у Вінницькому національному технічному університеті.

Завідувач кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, канд. тех. наук, доцент

 Віталій ІЩЕНКО

Канд. тех. наук, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля

 Ольга ГОРДІЄНКО

Д-р. тех. наук, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля

 Роман ПЕТРУК

Додаток Г

Кінетичні моделі сорбції

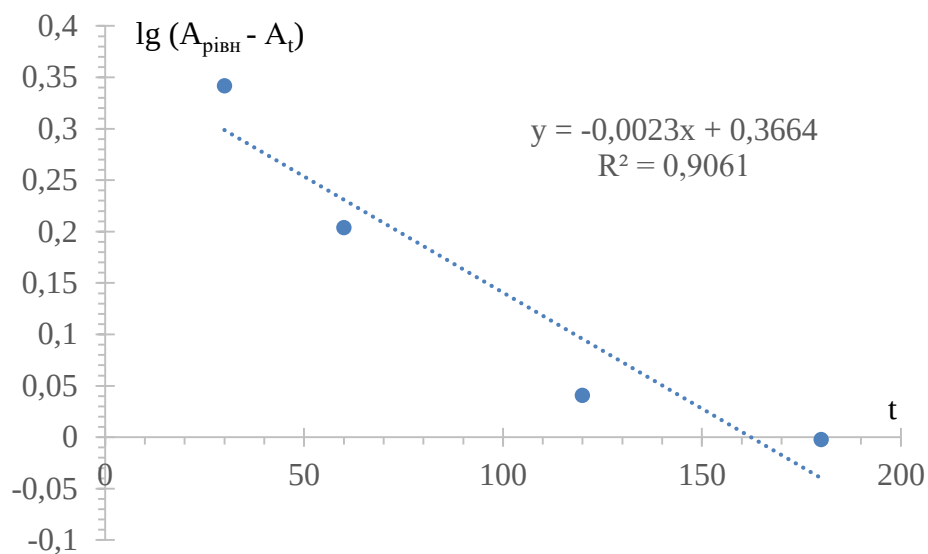


Рис. Г.1. Кінетичні параметри сорбції іонів Cu^{2+} на сумішковому сорбенті псевдопершого порядку

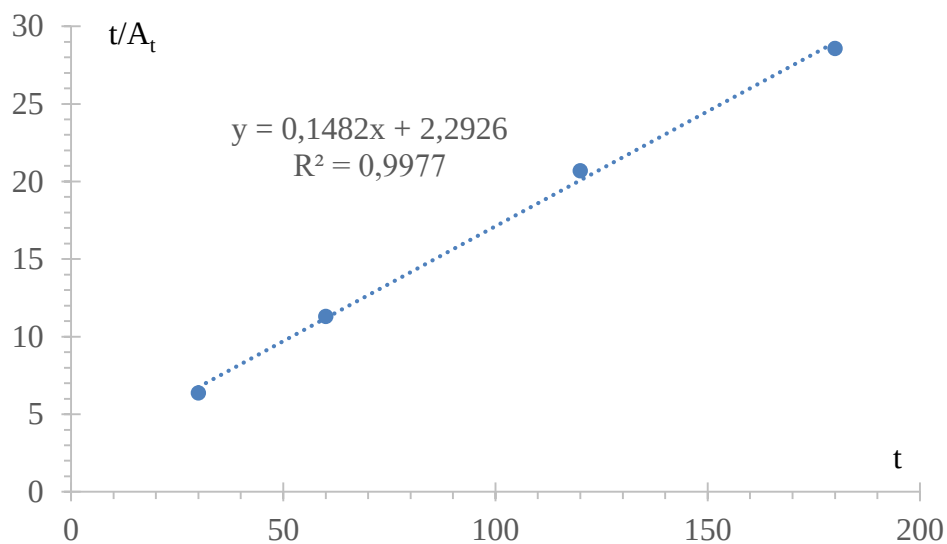


Рис. Г.2. Кінетичні параметри сорбції іонів Cu^{2+} на сумішковому сорбенті псевдодругого порядку

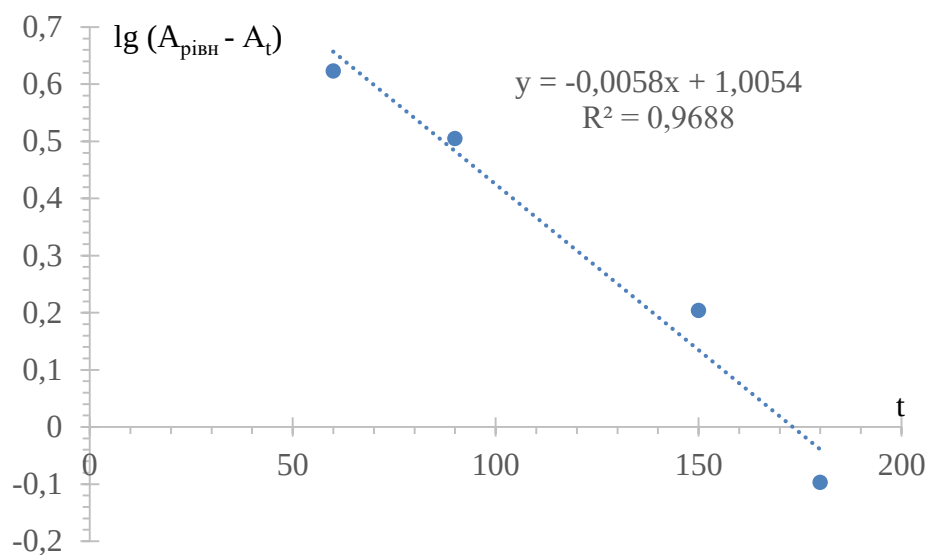


Рис. Г.3. Кінетичні параметри сорбції йонів Zn^{2+} на сумішковому сорбенті псевдопершого порядку

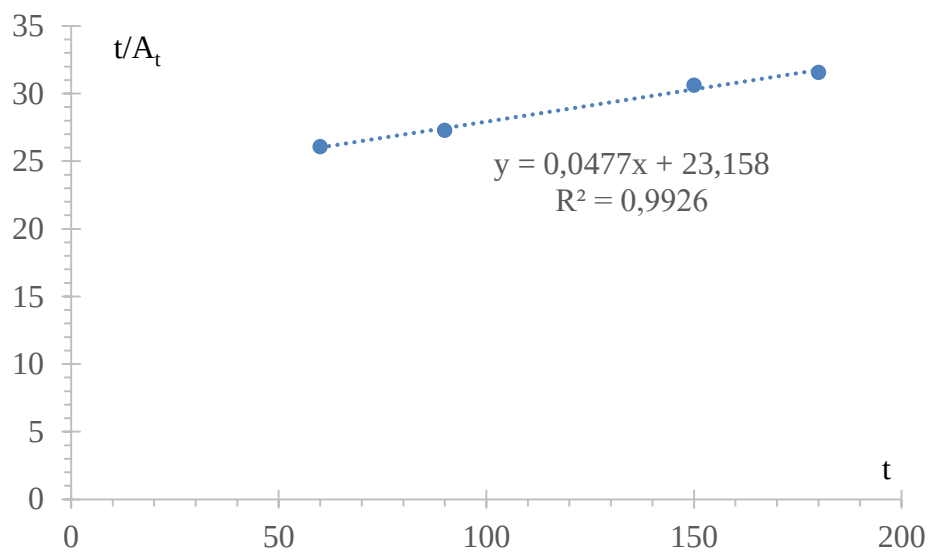


Рис. Г.4. Кінетичні параметри сорбції йонів Zn^{2+} на сумішковому сорбенті псевдодругого порядку

Додаток Д
Моделі ізотерм сорбції

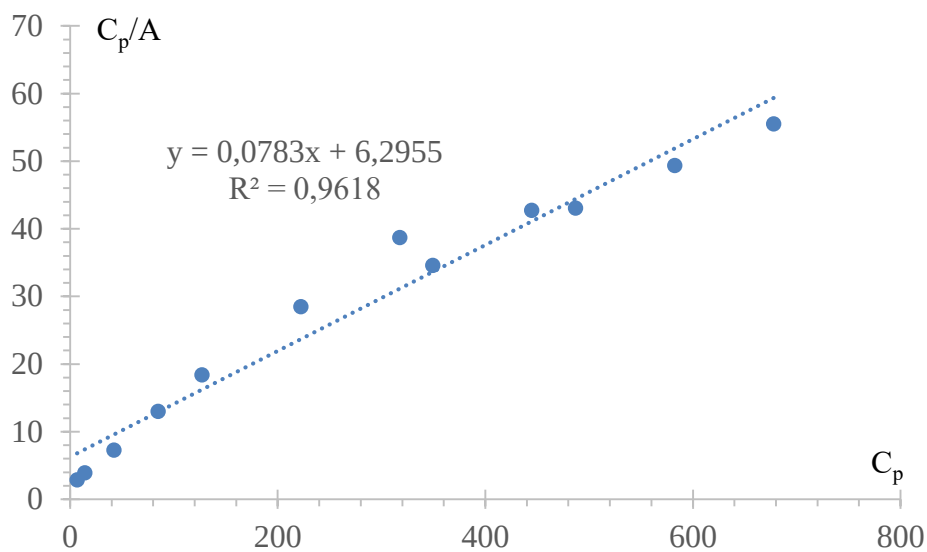


Рис. Д.1. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 30–800 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Ленгмюра

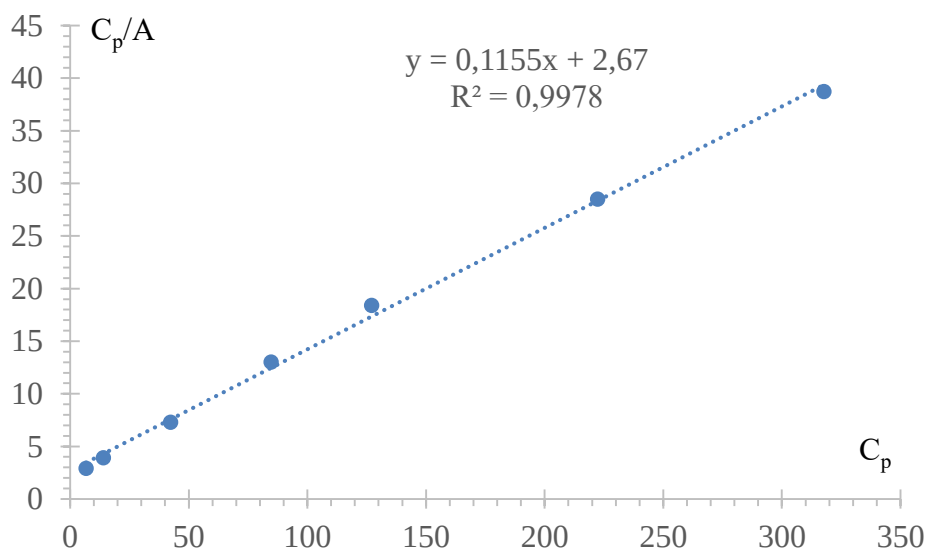


Рис. Д.2. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 30–450 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Ленгмюра

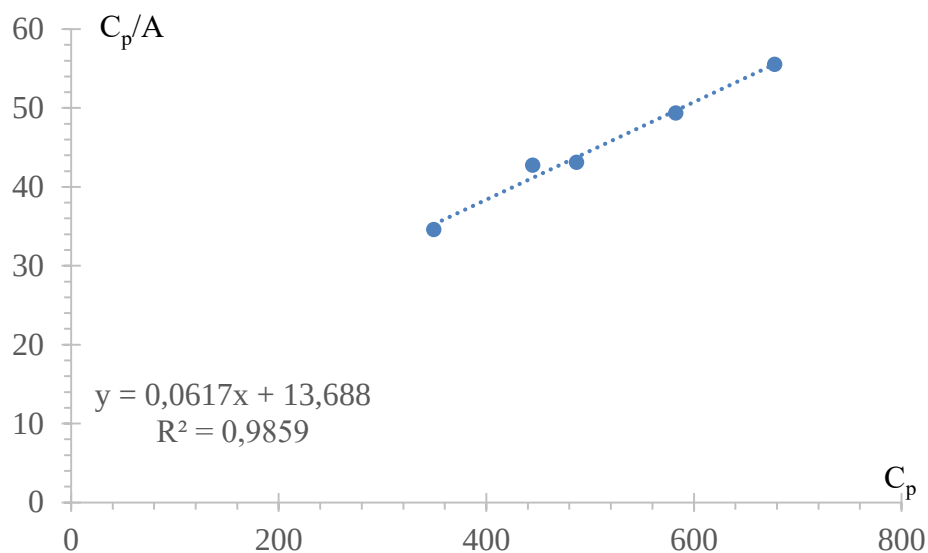


Рис. Д.3. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 450–800 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Ленгмюра

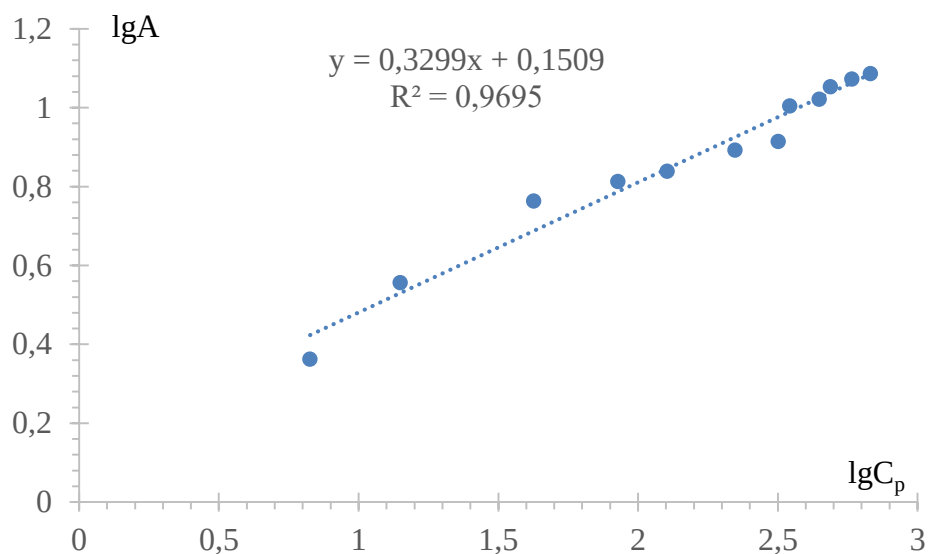


Рис. Д.4. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 30–800 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Фрейндліха

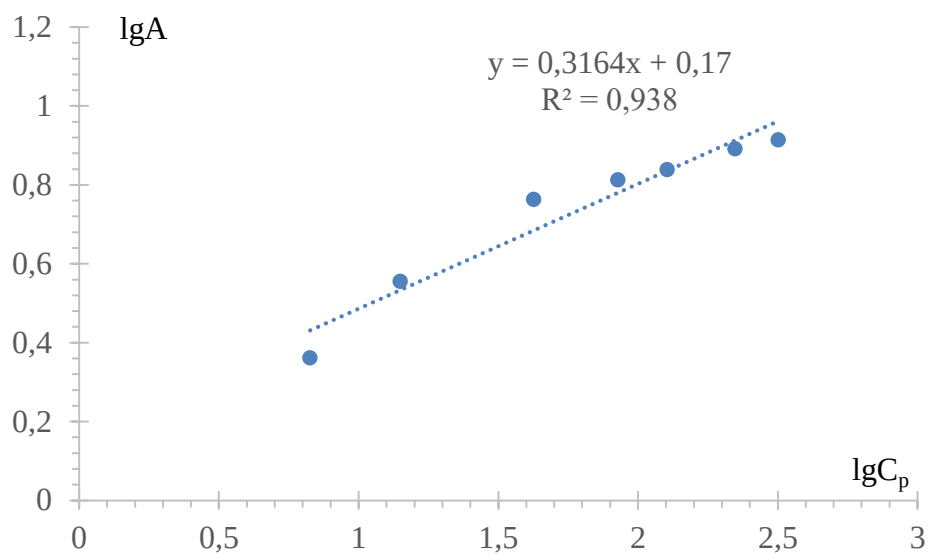


Рис. Д.5. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 30–450 mg/dm^3 на сумішковому сорбенті для моделі Фрейндліха

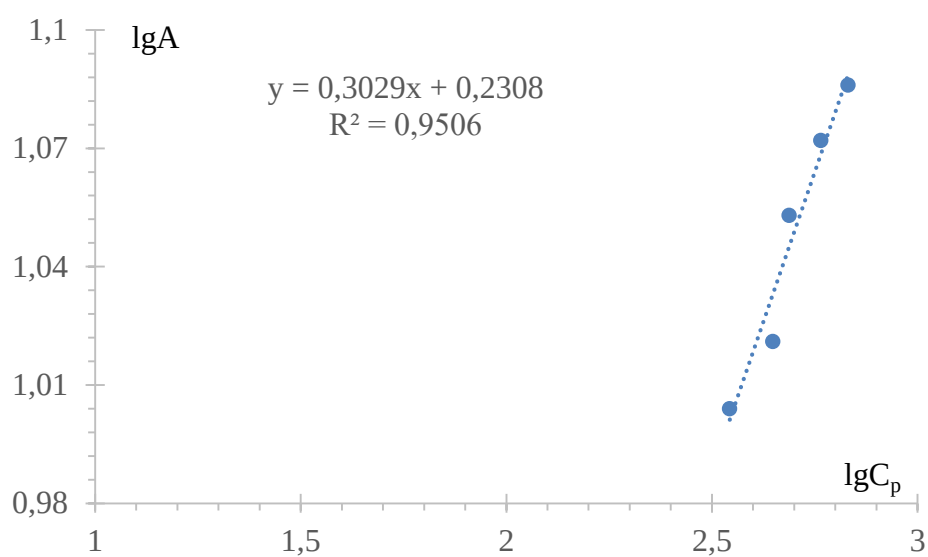


Рис. Д.6. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 450–800 mg/dm^3 на сумішковому сорбенті для моделі Фрейндліха

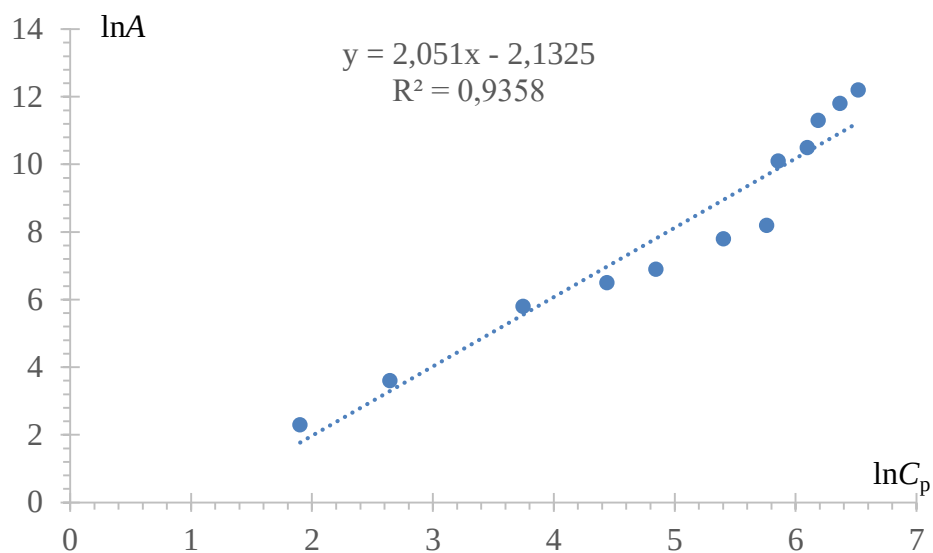


Рис. Д.7. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 30–800 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Темкіна

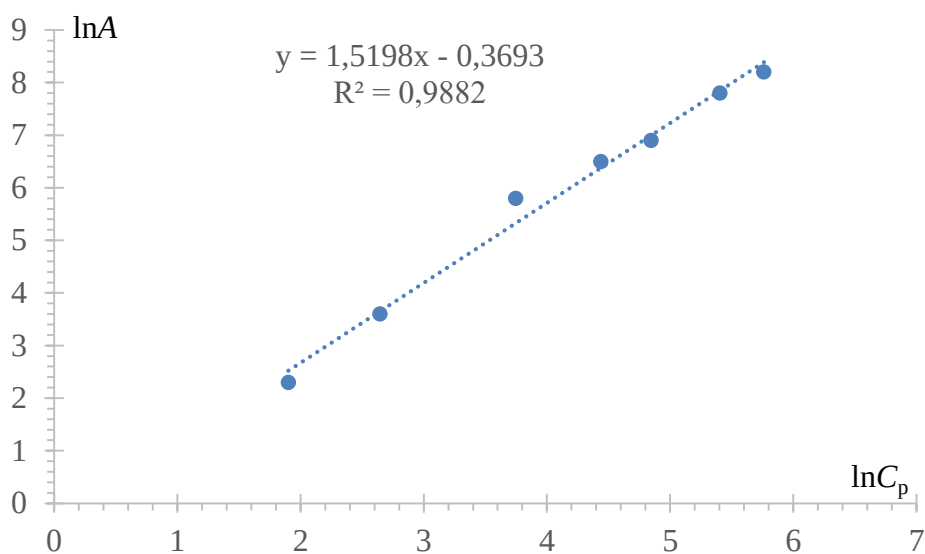


Рис. Д.8. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 30–450 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Темкіна

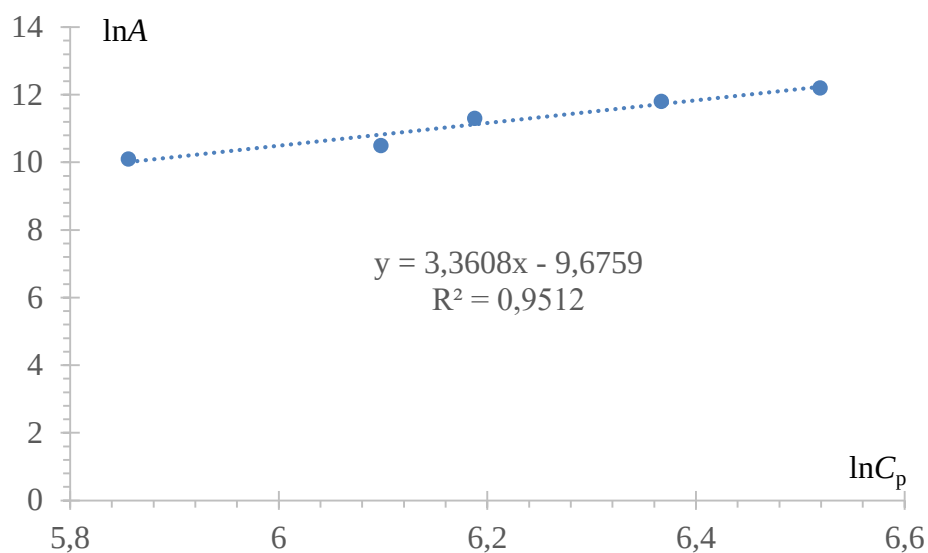


Рис. Д.9. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 450–800 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Темкіна

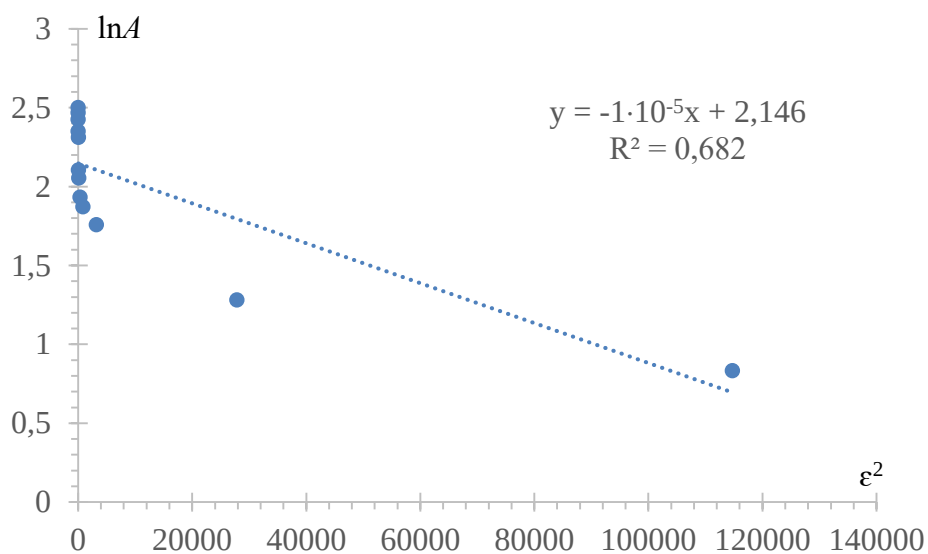


Рис. Д.10. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 30–800 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Дубініна-Радускевича

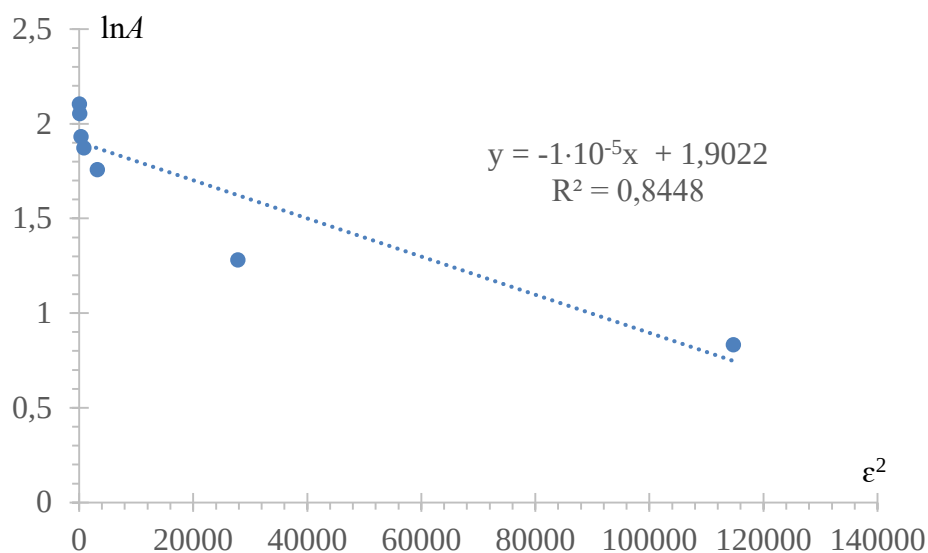


Рис. Д.11. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 30–450 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Дубініна-Радускевича

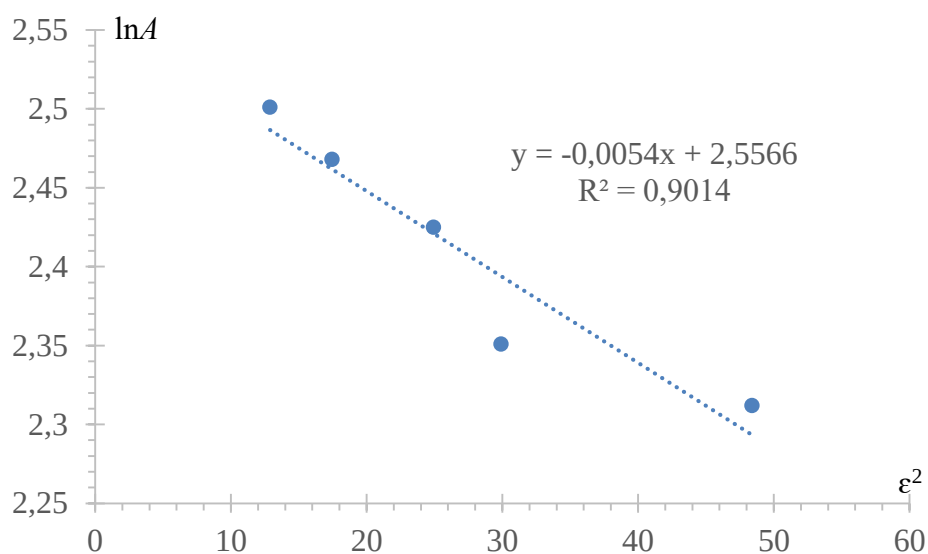


Рис. Д.12. Параметри сорбції для вихідної концентрації йонів Cu^{2+} 450–800 мг/дм³ на сумішковому сорбенті для моделі Дубініна-Радускевича

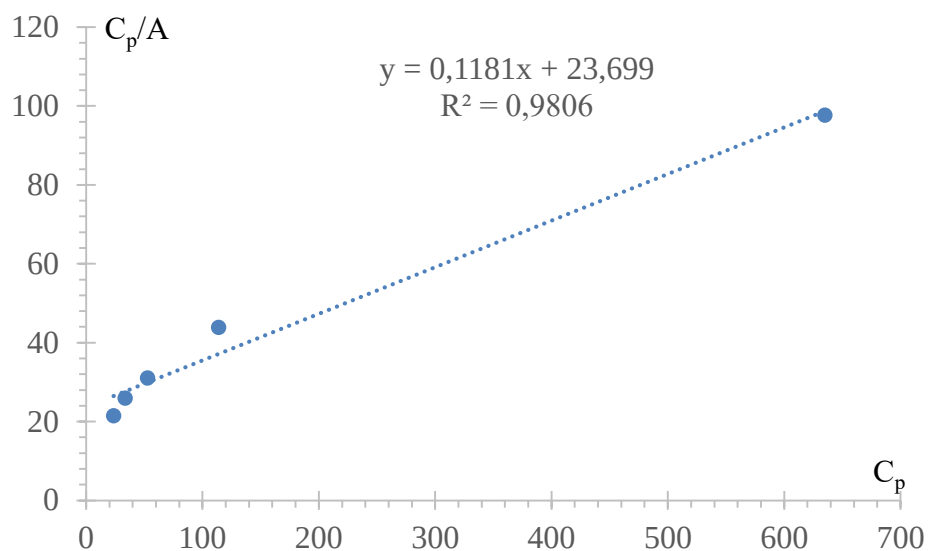


Рис. Д.13. Параметри сорбції іонів Zn^{2+} на регеноерованому сумішевому сорбенті для моделі Ленгмюра

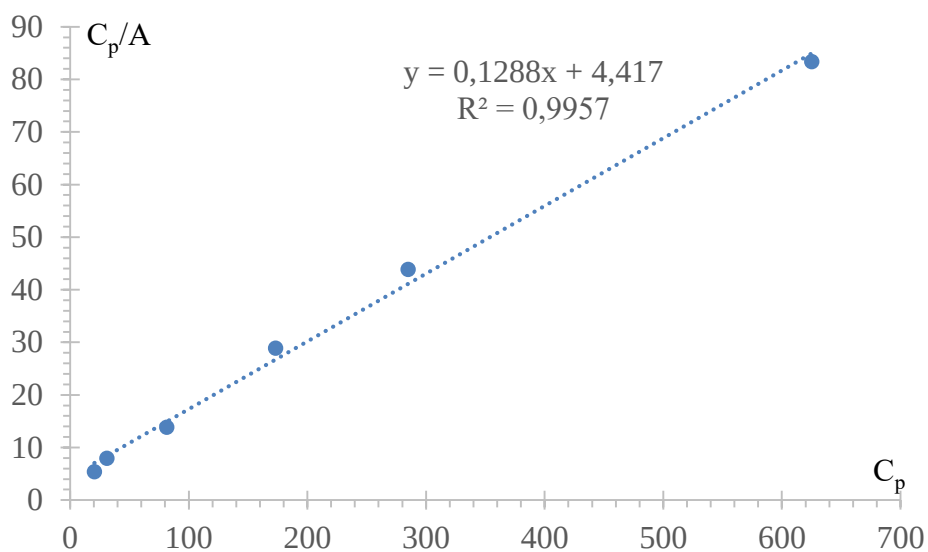


Рис. Д.14. Параметри сорбції іонів Zn^{2+} на модифікованому сумішевому сорбенті для моделі Ленгмюра

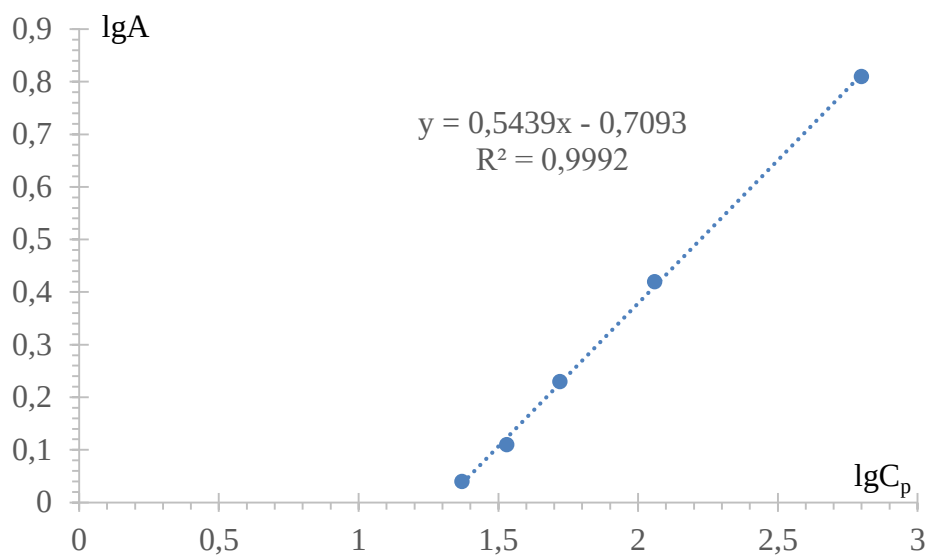


Рис. Д.15. Параметри сорбції йонів Zn^{2+} на регеноерованому сумішковому сорбенті для моделі Фрейндліха

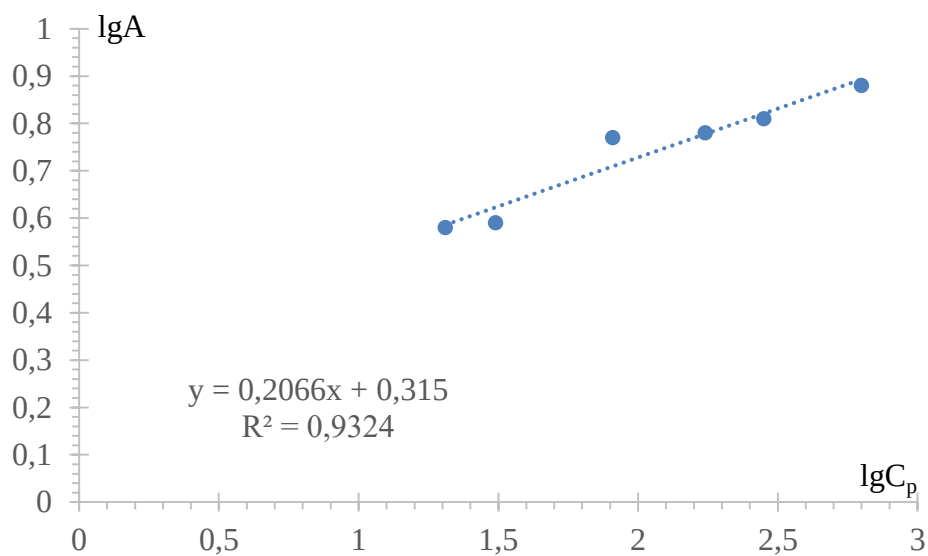


Рис. Д.16. Параметри сорбції йонів Zn^{2+} на модифікованому сумішковому сорбенті для моделі Фрейндліха

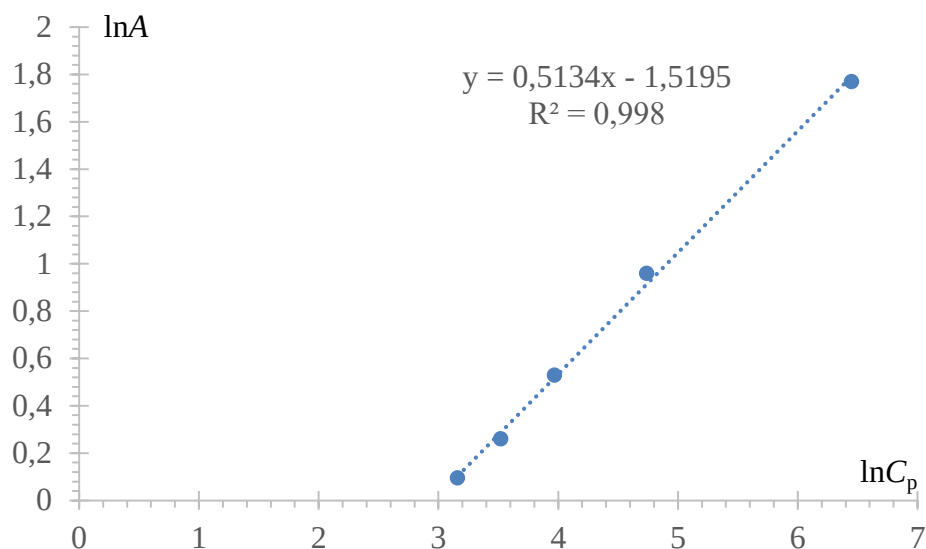


Рис. Д.17. Параметри сорбції йонів Zn^{2+} на регеноерованому сумішевому сорбенті для моделі Темкіна

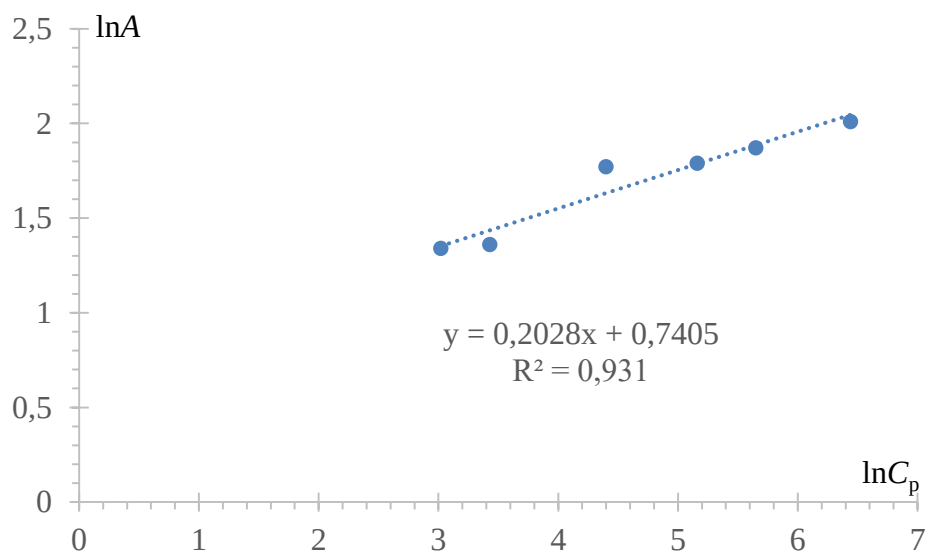


Рис. Д.18. Параметри сорбції йонів Zn^{2+} на модифікованому сумішевому сорбенті для моделі Темкіна

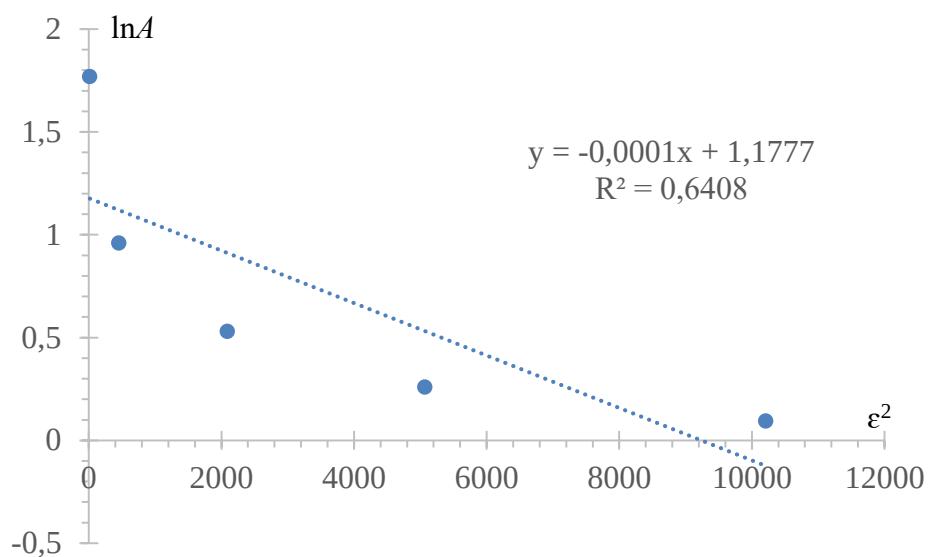


Рис. Д.19. Параметри сорбції йонів Zn^{2+} на регеноерованому сумішевому сорбенті для моделі Дубініна-Радускевича

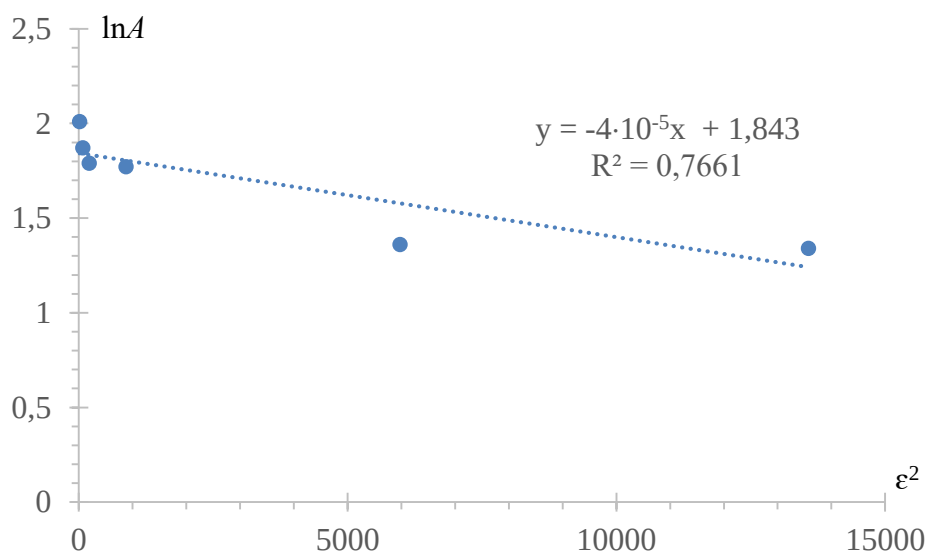


Рис. Д.20. Параметри сорбції йонів Zn^{2+} на модифікованому сумішевому сорбенті для моделі Дубініна-Радускевича