

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія: Хімія

Науковий журнал
Виходить 4 рази на рік
Серія заснована у липні 2000 р.

Том 20, випуск 2(54) 2015

Одеса
ОНУ
2015

Засновник та видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Редакційна колегія журналу:

І. М. Коваль (*головний редактор*), О. В. Запорожченко (*заступник головного редактора*), В. О. Іваниця (*заступник головного редактора*), Є. Л. Стрельцов (*заступник головного редактора*), С. М. Андрієвський, Ю. Ф. Ваксман, В. В. Глебов, Л. М. Голубенко, Л. М. Дунаєва, В. В. Заморов, В. Є. Круглов, В. Г. Кушнір, В. В. Менчук, О. В. Сминтина, В. І. Труба, О. В. Тюрін, Є. А. Черкез, Є. М. Черноіваненко

Відповідальний за випуск – Р. Є. Хома

Редакційна колегія серії:

С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. П. Антонович, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, д-р хім. наук, професор; Ю. В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г. Л. Камалов, чл-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; В. Є. Кузьмін, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, доцент; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (*науковий редактор*); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук, доцент (*відповідальний секретар*)

Свідцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації
Серія КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного
університету імені І. І. Мечникова
Протокол № 7 від 31.03.2015 р.

**Відповідно до постанови Президії ВАК України № 1-05/3 від 08.07.2009 р.
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»
входить до Переліку наукових фахових видань України**

ЗМІСТ

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Л. А. Раскола, І. В. Стоянова ВИВЧЕННЯ МОДИФІКОВАНОГО ГАЛОГЕНІДАМИ 3d-МЕТАЛІВ КЛИНОПТИЛОЛІТУ МЕТОДАМИ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ ТА СПЕКТРОСКОПІЇ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ	6
Г. В. Нечипоренко, В. Ф. Зінченко, Л. Ф. Дишлева, Є. В. Тімухін, С. Б. Мешкова, І. В. Стоянова ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ У РІЗНИХ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАСТИГЛИХ ПЛАВІВ EuS ТА EuIn ₂ S ₄ У NaCl-KCl.....	16
Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кіосе, Л. А. Раскола МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ НА ПОРИСТИХ НОСІЯХ КОМПЛЕКСІВ d-МЕТАЛІВ ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В РЕДОКС-РЕАКЦІЯХ	27
Т. П. Шаніна, І. Й. Сейфулліна, В. О. Кушнірьова ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СПОСОБУ ПОВОДЖЕННЯ З ВІДХОДАМИ ПЛАСТИЧНИХ МАС	49
Р. Є. Хома, Р. М. Длубовський ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) ВОДОЮ В СТАТИЧНИХ УМОВАХ. КОНСТАНТА ГЕНРІ.....	61
О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Т. В. Васильєва, Л. І. Слюсаренко ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ ВІДВАЛУ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ В ПОТЕНЦІОСТАТИЧНОМУ РЕЖИМІ.....	77
Л. М. Вахітова, Н. А. Таран, В. Л. Дріжд, С. П. Придятько ВОГНЕЗАХИСНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ З ДОМІШКАМИ НАНОДИСПЕРСНИХ РЕЧОВИН ЗА УМОВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО СТАРІННЯ	83
Ф. А. Тихомірова ЗЕЛЕНА ХІМІЯ: НОВА ХІМІЧНА ФІЛОСОФІЯ.....	93

ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ

КОРОТКИЙ НАРИС НАУКОВО-ПЕДАГОГІЧНОЇ, НАУКОВО-ОРГАНІЗАЦІЙНОЇ ТА ГРОМАДСЬКОЇ ДІЯЛЬНОСТІ А. А.-А. ЕННАНА	101
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	107

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Л. А. Раскола, И. В. Стоянова ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГАЛОГЕНИДАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ КЛИНОПТИЛОЛИТА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ.....	6
А. В. Нечипоренко, В. Ф. Зинченко, Л. Ф. Дышлева, Е. В. Тимухин, С. Б. Мешкова, И. В. Стоянова ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАСТЫВШИХ ПЛАВОВ EuS И EuIn_2S_4 В NaCl-KCl	16
Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Т. А. Киосе, Л. А. Раскола МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕДОКС-РЕАКЦИЯХ	27
Т. П. Шанина, И. И. Сейфуллина, В. А. Кушнырева ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СПОСОБА ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ ПЛАСТИЧНЫХ МАСС.....	49
Р. Е. Хома, Р. М. Длубовский ХЕМОСОРБЦИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) ВОДОЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ. КОНСТАНТА ГЕНРИ	61
А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева, Л. И. Слюсаренко ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛА УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ	77
Л. Н. Вахитова, Н. А. Таран, В. Л. Дрижд, С. П. Придатыко ОГНЕЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ С ДОБАВКАМИ НАНОСОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СТАРЕНИЯ	83
Ф. А. Тихомирова ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ: НОВАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЛОСОФИЯ	93
ДАТЫ. СОБЫТИЯ. ФАКТЫ	
КРАТКИЙ ОЧЕРК НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ, НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННОЙ И ОБЩЕСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А. А.-А. ЭННАНА.....	101
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	107

CONTENT

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, L. A. Raskola, I. V. Stoyanova THE STUDY OF CLINOPTILOLITE MODIFIED WITH 3d-METALS HALIDES BY IR AND DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY	6
G. V. Nechyporenko, V. F. Zinchenko, L. F. Dyshleva, Ie. V. Timukhin, S. B. Meshkova, I. V. Stoianova THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT IN THE DIFFERENT GASEOUS MEDIA ON THE OPTICAL PROPERTIES OF FROZEN MELTS EuS AND EuIn_2S_4 IN NaCl-KCl.....	16
T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, T. A. Kiose, L. A. Raskola MECHANISMS OF THE COMPLEX FORMATION BY d-METALS ON POROUS SUPPORTS AND THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE FORMED COMPLEXES IN REDOX REACTIONS	27
T. P. Shanina, I. I. Seyfullina, V. A. Kushnyreva ECOLOGICAL AND ECONOMIC SUBSTANTIATION OF SELECTION OF THE METHOD FOR PLASTIC WASTE MANAGEMENT	49
R. E. Khoma, R. M. Dlubovskiy CHEMISORPTION OF SULFUR (IV) OXIDE BY WATER UNDER STATIC CONDITIONS. HENRY'S CONSTANT	61
A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva, L. I. Slyusarenko THE RESEARCH OF PROCESS OF LEACHING OF COALCONCENTRATING DUMPS IN POTENTIOSTATIC MODE	77
L. N. Vakhitova, N. A. Taran, V. L. Drizhd, S. P. Prydatko FIRE-RETARDANT EFFICIENCY OF INTUMESCENT COATING IN THE PRESENCE OF NANO-SIZED COMPOUNDS UNDER HYDROTHERMAL AGEING.....	83
F. A. Tikhomirova GREEN CHEMISTRY: NEW CHEMICAL PHILOSOPHY.....	93

DATES. EVENTS. FACTS

BRIEF SKETCH OF A. A. -A. ENNAN SCIENTIFIC AND EDUCATIONAL, SCIENTIFIC- MANAGERIAL AND PUBLIC ACTIVITY	101
INFORMATION FOR AUTHORS	107

УДК 543.421/.424:546.131

Т. Л. Ракитская¹, А. С. Труба¹, Л. А. Раскола¹, И. В. Стоянова²¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, E-mail: truba@onu.edu.ua²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина

ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГАЛОГЕНИДАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ КЛИНОПТИЛОЛИТА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Обобщены результаты изучения образцов природного (П-Кл) и модифицированного хлоридами металлов (MeCl_2 /П-Кл, где $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) клиноптилолита методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения (СДО). В ИК-спектре природного клиноптилолита обнаружены основные полосы, характеризующие колебания каркаса и воды, мало изменяющиеся при модифицировании хлоридами металлов. В УФ- и видимой областях спектра интенсивность полосы переноса заряда для П-Кл увеличивается при нанесении MeCl_2 . Спектры диффузного отражения в области d-d-переходов свидетельствуют о том, что на поверхности клиноптилолита медь(II) находится в искаженно-октаэдрической конфигурации, а кобальт(II) – в псевдотетраэдрической.

Ключевые слова: клиноптилолит, галогениды 3d-металлов, ИК-спектры, диффузное отражение.

В различных областях науки и техники клиноптилолит является наиболее востребованным природным минералом. В многочисленных публикациях и монографиях [1-3] основное внимание уделяется характеристике структурно-адсорбционных, физико-химических свойств природного и модифицированного различными способами клиноптилолита. При этом очень ограничено представлены данные о применении клиноптилолита в качестве носителя металлокомплексных соединений, проявляющих каталитические свойства в редокс-реакциях с участием газообразных токсичных веществ (O_3 , SO_2 , CO) [4-7].

Метод ИК-спектроскопии широко используется для характеристики образцов природного и модифицированного клиноптилолита, а также других цеолитов [8-20]. Однако информация об ИК-спектрах клиноптилолита, модифицированного ионами металлов, практически отсутствует [10, 11, 14]. УФ-видимая спектроскопия хотя и применяется для характеристики различных природных и синтетических материалов, а также катализаторов на их основе [21-26], в случае клиноптилолита такие исследования нам не известны.

Цель работы – методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения охарактеризовать образцы природного и модифицированного хлоридами Cu(II) , Co(II) и Mn(II) клиноптилолита.

Методика эксперимента

В работе используется природный клиноптилолит (П-Кл) (Закарпатская обл., Сокирницкое месторождение, ТУ У 14.5-00292540.001-2001) следующего хими-

ческого состава (масс. %): SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ – 3,03; массовое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 5,5; pH водной вытяжки 7,9.

Модифицированный хлоридами металлов природный клиноптилолит $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{Me} = \text{Cu, Co, Mn}$) получали методом импрегнирования предварительно высушенного при 110 °С клиноптилолита водными растворами соответствующих солей.

Образцы исследовали методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения. ИК-спектры таблетированных образцов получали на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (300-4000 см^{-1} ; разрешение 4 см^{-1}). Смесь в соотношении 1 мг вещества на 200 мг КВг прессовали под давлением 7 т/ см^2 в течение 30 с. Спектры диффузного отражения в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$, где $F(R)$ – функция Кубелки-Мунка, получали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3 мм относительно образца сравнения MgO . Все материалы тщательно растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

Результаты и их обсуждение

При идентификации ИК-спектров образцов природного и модифицированного хлоридами Cu(II) , Co(II) и Mn(II) клиноптилолита принимали во внимание четыре группы частот колебаний [8-19]:

1. Область 3700–1600 см^{-1} обусловлена присутствием цеолитной воды (валентные (ν_{OH}) и деформационные ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) колебания молекул воды).
2. Область 1200–400 см^{-1} характеризует внутренние и внешние валентные колебания связей между тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 , соединенных между собой атомами кислорода и образующих цеолитный каркас, а также деформационные колебания внутренних тетраэдров.
3. Область 700–500 см^{-1} относится к псевдоструктурным колебаниям кристаллической решетки.
4. Область ниже 400 см^{-1} обусловлена колебаниями кристаллической решетки.

Анализ показывает, что значения характеристических частот, относящихся к валентным колебаниям бренстедовской ОН-группы в мостиковом фрагменте Si-O(H)-Al , а также асимметричных валентных колебаний связей T-O-T , зависят от состава природного цеолита и методов модифицирования (термическая, гидротермальная, щелочная и кислотная обработка, ионообменные процессы). Считают [8, 9, 15], что наиболее чувствительной к действию протонной кислоты является полоса, приписываемая валентным колебаниям Si-O-Al . В результате удаления Al наблюдается высокочастотный сдвиг на 10–30 см^{-1} .

Изменения в ИК спектре в области псевдоструктурных колебаний при 700–500 см^{-1} и колебаний кристаллической решетки ниже 400 см^{-1} могут быть вызваны ионообменным процессом, т. е. присутствием не тетраэдрических катионов [9, 10]. Однако немногочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что однозначно интерпретировать ИК-спектры ионообменных цеолитов без привлечения дополнительных методов исследования весьма проблематично. Так, адсорбция Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cr^{2+} кислотнo-модифицированным клиноптилолитом не приводит к ярко выраженному сдвигу полос в области 710-650 см^{-1} [10]. Однако при этом возрастает интенсивность полос при 673 см^{-1} и 693 см^{-1} , что обусловлено вхождением

катиона тяжелого металла в структуру цеолита, вызывающего изменение степени деформации алюмосиликатных колец.

В качестве примера на рис. 1 представлены ИК-спектры образцов П-Кл и $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ до и после реакции с озоном.

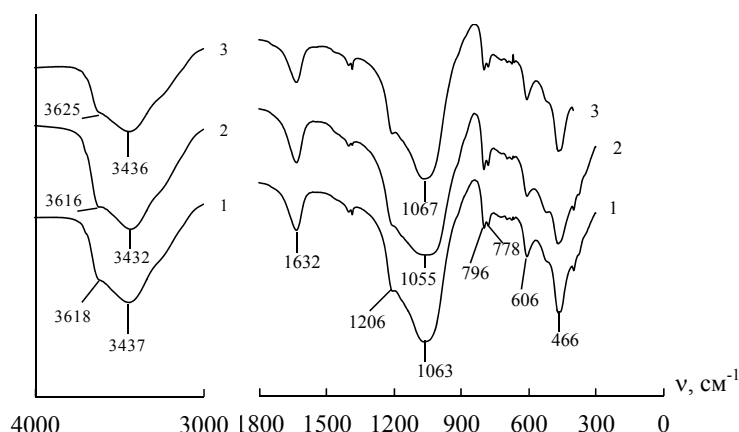


Рис. 1. ИК-спектры природного клиноптилолита (1) и образцов $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ до (2) и после (3) реакции с озоном

Результаты идентификации ИК-спектров всех образцов обобщены в табл. 1. Относительно широкая ($3750\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) средней интенсивности и сложной формы полоса с центром при 3437 см^{-1} , положение которой практически не изменяется для образцов $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$, относится к валентным колебаниям гидроксильных групп (ν_{OH}) в адсорбированных ассоциатах воды. Асимметричность этой полосы свидетельствует о наложении (суперпозиции) разных составляющих, среди которых наиболее важной является полоса при $\sim 3618\text{--}3628\text{ см}^{-1}$, отнесенная к мостиковой $\equiv\text{Si-O(H)-Al}$ -группе (брэнстедовская OH-группа) [9, 18]. В области деформационных колебаний цеолитной воды в спектре П-Кл наблюдается средней интенсивности полоса при 1638 см^{-1} ; для модифицированных образцов она испытывает слабое низкочастотное смещение (на $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$). В спектрах всех образцов очень интенсивная широкая полоса сложной формы в области $1250\text{--}980\text{ см}^{-1}$ является суперпозицией различных полос, относящихся к колебаниям Si-O-Si и Si-O-Al ($1215, 1076, 1020, 980\text{ см}^{-1}$) [20]. Положение полосы 1063 см^{-1} для П-Кл остается без изменения при нанесении на его поверхность CoCl_2 и CuCl_2 .

В ИК-спектрах образца $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ (рис. 1, табл. 1) для этой полосы наблюдается низкочастотное смещение на 8 см^{-1} . Положение плеча при 1206 см^{-1} , отнесенного к колебанию связи Si-O , для всех образцов остается неизменным. Средней интенсивности дублет при 797 и 778 см^{-1} отнесен к внешним симметричным валентным T-O -колебаниям, а полоса при 606 см^{-1} – к колебаниям двойного кольца [8]. Положение этих полос для всех образцов одинаково, но в спектрах образцов $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ и $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ интенсивность указанных полос повышается, что обусловлено вхождением катионов Mn(II) и Co(II) в структуру цеолита, вызывающих изменение степени деформации алюмосиликатных колец. Полученный результат согласуется с данными [10].

Таблица 1

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах природного и модифицированного хлоридами Mn(II) , Co(II) , Cu(II) клиноптилолита ($C_{\text{MeCl}_2} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Образец	$\nu_{(\text{OH})}$	$\delta_{(\text{OH}_2)}$	$\nu_{\text{Si-O-Al}}^{\text{ac}}$	Остальные полосы
П-Кл	3618 пл. 3437	1638	1205 пл. 1063	797; 778; 722; 695; 673; 665; 606; 520 пл.; 467; 398
$\text{CuCl}_2/\text{П-Кл}$ (до реакции с O_3)	3628 пл. 3437	1632	1205 пл. 1063	797; 778; 721; 694; 673; 664; 606; 520 пл.; 467; 398
$\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ (до реакции с O_3)	3623 пл. 3435	1632	1205 пл. 1063	797; 778; 694; 606; 520 пл.; 466; 398
$\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ (после реакции с O_3)	3623 пл. 3435	1631	1206 пл. 1067	797; 778; 695; 667; 607; 520 пл.; 464
$\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ (до реакции с O_3)	3616 пл. 3432	1633	1206 пл. 1055	797; 778; 719; 694; 664; 606; 520 пл.; 467; 398; 376
$\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ (после реакции с O_3)	3625 пл. 3436	1632	1205 пл. 1067	797; 778; 720; 694; 664; 606; 520 пл.; 467

Ранее [4, 5, 26] изучена кинетика разложения озона $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) и показано, что в случае Mn(II) и Co(II) реакция сопровождается образованием диоксида марганца и гидроксида кобальта(III). В ИК-спектрах образцов после реакции с озоном заметные изменения наблюдаются только в случае $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$. Образование MnO_2 на поверхности клиноптилолита вызвало высокочастотное смещение следующих полос: мостиковой OH -группы до 3625 см^{-1} , OH -группы в ассоциатах молекул воды до 3436 см^{-1} и группы Si-O-Al до 1067 см^{-1} .

О координационном и валентном состоянии центрального атома в образцах $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) судили по данным СДО в УФ- и видимой областях спектра. На рис. 2 в качестве примера представлены спектры образцов П-Кл, $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ и $\text{CoCl}_2\text{-KCl}/\text{П-Кл}$.

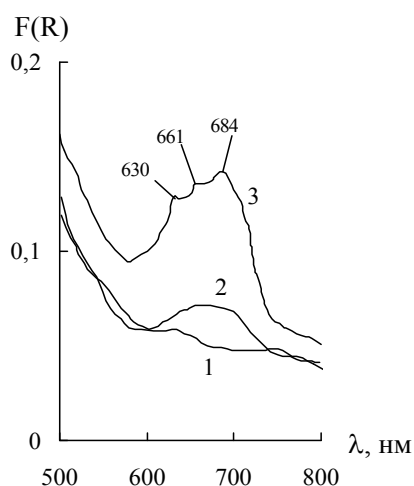


Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов П-Кл (1), $\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ (2) и $\text{CoCl}_2\text{-KCl}/\text{П-Кл}$ (3)

Результаты интерпретации спектров всех образцов обобщены в табл. 2. В области 1000-2500 нм как для П-Кл, так и для катализаторов обнаруживаются две полосы при 1412 и 1909 нм, отнесенные к обертонам адсорбированных молекул воды. Для клиноптилолита в УФ-области наблюдается широкая полоса между 200 и 300 нм с центром при 250 нм. Поглощение в этой области УФ-излучения типично для переходных металлов. Широкую полосу с максимумом при 260 нм для образца диатомита авторы [21] приписали переносу заряда между решеточными кислородными лигандами и центральным Fe^{3+} -ионом в тетраэдрической симметрии. В спектре синтезированного мезопористого образца МСМ-41 также наблюдали полосу переноса заряда с центром при 240 нм, что, по мнению авторов [23], может указывать на наличие примесей переходных металлов.

Таблица 2

Спектральные характеристики природного и модифицированного хлоридами Mn(II) , Co(II) , Cu(II) клиноптилолита

Образец Содержание компонента, моль/г	УФ-область		Видимая область	
	λ , нм	F(R)	λ , нм	F(R)
П-Кл	250	0,85	-	-
$\text{CuCl}_2/\text{П-Кл}$ ($C_{\text{Cu(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	270	1,60	800	0,175
$\text{CuCl}_2/\text{Н-Кл(1)}$ ($C_{\text{Cu(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	265	1,65	800	0,160
$\text{CoCl}_2/\text{П-Кл}$ ($C_{\text{Co(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	250	0,95	600-700 Широкая размытая полоса	0,070
$\text{CoCl}_2\text{-KCl}/\text{П-Кл}$ $C_{\text{Co(II)}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г $\Sigma C_{\text{Cl}^-} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/г	230	1,25	684 661 630	0,142 0,145 0,140
$\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ до реакции с O_3 ($C_{\text{Mn(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	250	0,86	-	-
$\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ после реакции с O_3 ($C_{\text{Mn(II)}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г)	363 354 272	1,94 1,86 1,88	-	-

Для образцов $\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$ полосы переноса заряда находятся в пределах 230-250 нм – для Co(II) , 265-270 нм – для Cu(II) , 250 нм – для Mn(II) и мало отличаются от положения этой полосы для П-Кл. Однако следует отметить, что при нанесении указанных солей интенсивность полосы переноса заряда увеличивается и особенно существенно в случае меди(II). Наблюдаются отличия в спектрах образцов $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ до и после реакции с озоном, в результате которой на поверхности клиноптилолита образуется диоксид марганца. Изменение степени окисления и лигандного окружения центрального атома привело к появлению новых полос переноса заряда при 363 и 354 нм, а также к увеличению почти в 2 раза интенсивности полосы при 272 нм по сравнению с образцами П-Кл и $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$.

Природный клиноптилолит в видимой области спектра не поглощает (рис. 2), поэтому наблюдаемые полосы поглощения в спектрах образцов, содержащих Cu(II) и Co(II), обусловлены d-d-переходами. В случае комплексов Mn(II) такие переходы не обнаруживаются из-за их малой интенсивности вследствие запрета по спине [27].

Для образцов, содержащих хлорид меди(II), наблюдается малоинтенсивная полоса около 800 нм, отнесенная к переходу [$^2E_g \rightarrow T_2$]; медь(II) находится в искаженно-октаэдрическом кислородном или смешанном кислородно-хлоридном окружении. Аналогичную картину наблюдали в случае закрепления солей меди(II) на силикагель [28] и цеолит Y [29]. При введении в состав дополнительно хлорид-ионов интенсивность и положение указанной полосы не изменяется, что обусловлено слабым воздействием на центральный атом лигандов H_2O , Cl^- и функциональной группы носителя. В спектрах образцов, содержащих Co(II), картина несколько другая. В спектре образца $CoCl_2$ /П-Кл в области 600-700 нм наблюдается широкая малоинтенсивная полоса, а при введении дополнительно хлорид-ионов в этой же области появляются четкие полосы при 684, 661, 630 нм, которые характерны для псевдотетраэдрического окружения центрального атома [переход $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$] [30]. О тетраэдрическом окружении кобальта(II) в кобальтзамещенном мордените сделан вывод с учетом наличия основных пиков при 635, 591 и 533 нм [22].

Таким образом, данные ИК-спектроскопии и СДО подтверждают образование комплексов Cu(II), Co(II), Mn(II) на поверхности клиноптилолита.

Литература

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
2. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
3. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – Киев: Наукова думка, 2011. – 390 с.
4. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Кюсе Т.А., Резник Л.И. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2011. – № 2. – С. 118-123.
5. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
6. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Каменева Е.В., Ярыч А.В., Волкова В.Я. Модифицированный ионами меди(II) природный клиноптилолит в реакции низкотемпературного окисления диоксида серы // *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”*. – 2013 – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 125-130.
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshhouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // *Chem. of Metals of Alloys*. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.
8. Cakiciogly-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – Vol. 77, N 3. – P. 47-53. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2004.08.013>.
9. Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V., Ryczkowski J. Structural and physico-chemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – Vol. 87, N 3. – P. 243-254. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.08.002>.
10. Mozgava W. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites // *J. Molec. Structure*. – 2001. – Vol. 555, N 2. – P. 299-304. [http://dx.doi:10.1016/S0022-2860\(00\)00613-X](http://dx.doi:10.1016/S0022-2860(00)00613-X).
11. Doula M. K., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite // *Micropor. Mesopor. Materials*. – 2003. – Vol. 58, N 2. – P. 115-130. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(02\)00610-8](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(02)00610-8).

12. Ötke H. M., Akmeht-Balcioglu I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite // J. Hazard. Materials. – 2005. – Vol. 122, N 3. – P. 251-258 <http://dx.doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.005>.
13. Rivera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. Characterization and neutralizing properties of a natural zeolite/Na₂CO₃ composite material // Micropor. Mesopor. Materials. – 1998. – Vol. 24, N 1. – P. 51-58. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(98\)00148-6](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(98)00148-6).
14. Concepción-Rosabal B., Balmaceda-Era J., Rodríguez-Fuentes G., Characterization of Fe²⁺-containing natural clinoptilolite and its interaction with saccharides // Micropor. Mesopor. Materials. – 2000. – Vol. 38, N 2-3. – P. 161-166. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(99\)00290-5](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(99)00290-5)
15. Lee K.H., Ha B.H. Characterization of mordenites treated by HCl/steam or HF // Micropor. Mesopor. Materials. – 1998. – Vol. 23, N 3. – P. 211-219. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(98\)00118-8](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(98)00118-8).
16. Boveri M., Marquez-Alvarez C., Laborde M.A., Sastre E. Steam and acid dealumination of mordenite. Characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis // Catal. Today. – 2006. – Vol. 114, N 2-3. – P. 217-225. <http://dx.doi:10.1016/j.cattod.2006.01.012>
17. Datka J., Gil B., Kubacka A. Heterogeneity of OH groups in H-mordenites: Effect of dehydroxylation // Zeolites. – 1996. – Vol. 17, N 5-6. – P. 428-433. [http://dx.doi:10.1016/S0144-2449\(96\)00009-7](http://dx.doi:10.1016/S0144-2449(96)00009-7).
18. Simon-Masseron A., Marques J.P., Lopez J.M., Ramoa F., Gener I., Guisnet M. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites // Appl. Catal. A: General. – 2007. – Vol. 316, N 1. – P. 75-82. <http://dx.doi:10.1016/j.apcata.2006.09.022>.
19. Hoffman P., Lobo J. A. Identification of diverse silanols on protonated ZSM-5 zeolites by means of FTIR spectroscopy // Micropor. Mesopor. Mater. – 2007. – Vol. 106, N 2. – P. 122-128. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.035>.
20. Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jovanovic D., Milonjic S., Janackovic D., Petrovic R. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites // Appl. Clay Sci. – 2007. – Vol. 37, N 1. – P. 47-57. <http://dx.doi:10.1016/j.clay.2006.11.008>.
21. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂ // Sci. Techn. Advan. Materials. – 2007. – Vol. 8, N 1-2. – P. 106-109. <http://dx.doi:10.1016/j.stam.2006.10.003>.
22. Kato M., Ikeda T., Kodaira T., Takahashi S. Synthesis of Co-substituted zeolites in the presence of cobalt complex with EDMA // Micropor. Mesopor. Materials. – 2011. – Vol. 142, N 2-3. – P. 444-453. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2010.12.030>.
23. Trejda M., Ziolk M., Decyk P., Duczmal D. The radical species and impurities present in mesoporous silicas as oxidation active centres // Micropor. Mesopor. Materials. – 2009. – Vol. 120, N 3. – P. 214-220. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2008.11.006>.
24. Abu-Zied B.M. Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites preparation, characterization and N₂O decomposition activity // Micropor. Mesopor. Materials. – 2011. – Vol. 139, N 1-3. – P. 59-66. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2010.10.017>.
25. Concepción-Rosabal B., Rodríguez-Fuentes G., Bogdanchikova N., Bosch P., Avalos M., Lara V.H. Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states // Micropor. Mesopor. Materials. – 2005. – Vol. 86, N 1-3. – P. 249-255. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.07.027>.
26. Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J., Nishi K., Satokawa S., Itabashi K., Komai S., Yoshida H., Hattori T. Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions // Micropor. Mesopor. Materials. – 2005. – Vol. 81, N 1-3. – P. 135-138. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.01.027>
27. Ракитська Т., Еннан А., Раскола Л., Труба А., Китайська В. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на кліноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С.135–140.
28. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія. – Київ: Либідь, 1997. – 334 с.
29. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю., Голуб А.А. Влияние строения адсорбированных на поверхности SiO₂ комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 55-60.
30. Папп Я., Калло Д., Михейкин И.Д. Изучение методом ЭПР координационного состояния ионов Cu²⁺ в природных клиноптилолитах // Кинетика и катализ. – 1972. – Т.13, вып.5. – С. 1344-1346.
31. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Кюсе Т.А., Радченко Е.А. Влияние состава и строения комплексов кобальта(II) с оксиальдиминопропилаэросилами на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 321-326.

Стаття надійшла до редакції 12.04.2015

Т. Л. Ракитська¹, А. С. Труба¹, Л. А. Раскола¹, І. В. Стоянова²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, e-mail: truba@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

ВИВЧЕННЯ МОДИФІКОВАНОГО ГАЛОГЕНІДАМИ 3d-МЕТАЛІВ КЛІНОПТИЛОЛІТУ МЕТОДАМИ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ ТА СПЕКТРОСКОПІЇ ДИФУЗНОГО ВІДБИТТЯ

Узагальнено результати вивчення зразків природного (П-Кл) і модифікованого хлоридами металів ($\text{MeCl}_2/\text{П-Кл}$, где $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) клиноптилоліту методами ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ). В ІЧ-спектрі природного клиноптилоліту виявлені основні смуги, що характеризують коливання каркаса і води, які мало змінюються при модифікуванні хлоридами металів. В УФ- і видимій областях спектру інтенсивність смуги переносу заряду для П-Кл збільшується при нанесенні MeCl_2 . Спектри дифузного відбиття в області d-d-переходів свідчать про те, що на поверхні клиноптилоліту купрум(II) знаходиться в викривлено-октаедричній конфігурації, а кобальт(II) – у псевдотетраедричній.

Ключові слова: клиноптилоліт, галогеніди 3d-металів, ІЧ-спектр, дифузне відбиття.

T. L. Rakitskaya¹, A. S. Truba¹, L. A. Raskola¹, I. V. Stoyanova²

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology of Chemistry, Dvoryanskaya St., 2, 65082, Odessa, Ukraine

²A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
Lustdorfskaya Doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

THE STUDY OF CLINOPTILOLITE MODIFIED WITH 3d METALS HALIDES BY IR AND DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY

The results of investigation of natural clinoptilolite (N-CLI) and that modified with 3d metal halides ($\text{MeCl}_2/\text{N-CLI}$, where Me are Cu, Co, and Mn) by IR and diffuse reflectance spectroscopy are summarized. A band at 3437 cm^{-1} assigned to stretching vibrations of hydroxyl groups (ν_{OH}) is found in the IR spectrum of the N-CLI sample. A location of the band was practically the same as for all above $\text{MeCl}_2/\text{N-CLI}$ samples. A band of middle intensity at 1638 cm^{-1} in the range of deformation vibrations of zeolite water observed in the IR spectrum of N-CLI slightly displays to lower frequencies in the case of the modified samples. An intensive wide band of a complex shape in the range from 1250 to 980 cm^{-1} assigned to Si–O–Si and Si–O–Al vibrations appears in IR spectra of all samples. A doublet band of middle intensity at 797 and 778 cm^{-1} is assigned to external symmetric stretching T–O vibrations and a band at 606 cm^{-1} - to vibrations of a double ring. A location of the above bands is the same for all listed samples but their intensity is higher for $\text{MnCl}_2/\text{N-CLI}$ and $\text{CoCl}_2/\text{N-CLI}$ samples. After the reaction with ozone, significant changes in the IR spectra are observed only for $\text{MnCl}_2/\text{N-CLI}$. They are due to MnO_2 formation on the clinoptilolite surface resulting in a high frequency displacement of some bands. Based on UV-vi spectroscopy results, it is reasonable to make conclusions about the coordination and valence state of a central atom in

the $\text{MeCl}_2/\text{N-CLI}$ samples under study. A location of charge transfer bands for these samples only slightly differs from that for N-CLI however the intensity of such bands increases for the $\text{MeCl}_2/\text{N-CLI}$ samples. The UV-vis spectrum of $\text{MnCl}_2/\text{N-CLI}$ changes after the reaction with ozone: the appearance of new bands of charge transfer at 363 and 354 nm and also the two-fold increase in intensity of a charge transfer band at 272 nm in comparison with those of N-CLI and $\text{MnCl}_2/\text{N-CLI}$ are the evidence of change in both the oxidation degree and the ligand environment of the central atom. Absorbance bands due to d-d transfers which are absent in the visible region of N-CLI and Mn(II)/N-CLI spectra are observed in those of Cu(II)/N-CLI and Co(II)/N-CLI . Cu(II) has been found to be in the distorted octahedral oxygen or mixed oxygen-chloride environment whereas the environment of Co(II) is pseudotetrahedral.

Keywords: clinoptilolite, 3d metals halides, IR spectra, diffuse reflectance.

REFERENCES

1. Tarasevich Ju.I. *Prirodnye sorbenty v processe ochistki vod* [Natural Sorbents in the Process of Water Purification]. Nauk. dumka, Kiev, 1981, 208 p. (in Russian).
2. Cicishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filozova L.D. *Prirodnye ceolity* [Natural Zeolites]. Himija, Moskva, 1985, 396 p. (in Russian).
3. Tarasevich Ju.I. *Poverhnostnye javleniya na dispersnykh materialah* [Surface Effects on Particulates]. Nauk. dumka, Kiev, 2011, 390 p. (in Russian).
4. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Truba A.S., Kiose T.A., Reznik L.I. Kataliticheskoe razlozhenie ozona zakreplennymi na prirodnom klinoptilolite acidokompleksami kobalt(II) [The catalytic ozone decomposition with natural clinoptilolite anchored cobalt(II) acid complexes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, no. 2, pp. 118-123 (in Russian).
5. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. Modificirovannyj hlорidom manganca(II) prirodnyj klinoptilolit v reakcii razlozheniya ozona [Natural clinoptilolite modified with manganese(II) chloride in the reaction of ozone decomposition]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*, 2013, vol. 4, no. 3, pp. 297-304 (in Russian).
6. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva Je.V., Jarych A.V., Volkova V.Ja. Modificirovannye ionami medi(II) prirodnye sorbenty v reakcii nizkotemperaturnogo okysleniya dioksida sery [Natural sorbents modified with copper(II) ions in the reaction of sulfur dioxide oxidation]. *Vcheni zapysky Tavrijs'kogo nacional'nogo universytetu im. V.I. Vernads'kogo. Serija „Biologija, himija“*, 2013, vol. 26 (65), no.4, pp. 345-357 (in Russian).
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Ya., Gryshhouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chem. Metals Alloys*, 2011, vol. 4, no. 3-4, pp. 213-218.
8. Cakiciogly-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, vol. 77, no. 3, pp. 47-53. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2004.08.013>.
9. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V., Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, vol. 87, no. 3, pp. 243-254. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.08.002>.
10. Mozgava W. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites. *J. Molec. Structure*, 2000, vol. 555, no. 2, pp. 299-304. [http://dx.doi:10.1016/S0022-2860\(00\)00613-X](http://dx.doi:10.1016/S0022-2860(00)00613-X).
11. Doula M. K., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 115-130. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(02\)00610-8](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(02)00610-8).
12. Ötker H. M., Akmeahmet-Balcioglu I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *J. Hazard. Materials*, 2005, vol. 122, no. 3, pp. 251-258. <http://dx.doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.005>.
13. Rivera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. Characterization and neutralizing properties of a natural zeolite/ Na_2CO_3 composite material. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, vol. 24, no. 1, pp. 51-58. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(98\)00148-6](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(98)00148-6).
14. Concepción-Rosabal B., Balmaceda-Era J., Rodríguez-Fuentes G. Characterization of Fe^{2+} -containing natural clinoptilolite and its interaction with saccharides. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, vol. 38, no. 2-3, pp. 161-166. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(99\)00290-5](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(99)00290-5).
15. Lee K.H., Ha B.H. Characterization of mordenites treated by HCl/steam or HF. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, vol. 23, no. 3, pp. 211-219. [http://dx.doi:10.1016/S1387-1811\(98\)00118-8](http://dx.doi:10.1016/S1387-1811(98)00118-8).

16. Boveri M., Marquez-Alvarez C., Laborde M.A., Sastre E. Steam and acid dealumination of mordenite. Characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis. *Catal. Today*. 2006, vol. 114, no. 2-3, pp. 217-225. <http://dx.doi:10.1016/j.cattod.2006.01.012>.
17. Datka J., Gil B., Kubacka A. Heterogeneity of OH groups in H-mordenites: Effect of dehydroxylation. *Zeolites*. 1996, vol. 17, no. 5-6, pp. 428-433. [http://dx.doi:10.1016/S0144-2449\(96\)00009-7](http://dx.doi:10.1016/S0144-2449(96)00009-7).
18. Simon-Masseron A., Marques J.P., Lopez J.M., Ramoa F., Gener I., Guisnet M. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. *Appl. Catal. A: General*, 2007, vol. 316, no. 1, pp. 75-82. <http://dx.doi:10.1016/j.apcata.2006.09.022>.
19. Hoffman P., Lobo J. A. Identification of diverse silanols on protonated ZSM-5 zeolites by means of FTIR spectroscopy. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, vol. 106, no. 2, pp. 122-128. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.035>.
20. Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jovanovic D., Milonjic S., Janackovic D., Petrovic R. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Appl. Clay Sci.*, 2007, vol. 37, no. 1, pp. 47-57. <http://dx.doi:10.1016/j.clay.2006.11.008>.
21. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂. *Sci. Techn. Advan. Materials*, 2007, vol. 8, no.1-2, pp. 106-109.
22. Kato M., Ikeda T., Kodaira T., Takahashi S. Synthesis of Co-substituted zeolites in the presence of cobalt complex with EDMA. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2011, vol. 142, no. 2-3, pp. 444-453. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2010.12.030>.
23. Trejda M., Ziolk M., Decyk P., Duczmal D. The radical species and impurities present in mesoporous silicas as oxidation active centres. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2009, vol. 120, no. 3, pp. 214-220. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2008.11.006>.
24. Abu-Zied B.M. Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: preparation, characterization and N₂O decomposition activity. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2011, vol. 131, no. 1-3, pp. 59-66. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2010.10.017>.
25. Concepción-Rosabal B., Rodríguez-Fuentes G., Bogdanchikova N., Bosch P., Avalos M., Lara V.H. Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2005, vol. 86, no. 1-3, pp. 249-255. <http://dx.doi:10.1016/j.micromeso.2005.07.027>.
26. Satsuma A., Sahashi Y., Shibata J., Nishi K., Satokawa S., Itabashi K., Komai S., Yoshida H., Hattori T. Stability of Pd(II) ion in side pockets of mordenite under hydrothermal conditions. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2005, vol. 81, no. 213, pp. 135-138.
27. Rakyts'ka T., Ennan A., Raskola L., Truba A., Kytaj's'ka V. Nyz'kotemperaturnyj rozklad ozonu zakriplenymy na klynophtiloliti acydokompleksamy Cu(II) [The low-temperature ozone decomposition with clinoptilolite anchored Cu(II) acido complexes]. *Visn. L'viv. un-tu. Ser. him.*, 2010, no. 51. pp. 135-140 (in Ukrainian).
28. Skopenko V.V., Savrans'kyj L.I. Koordynacijna himija [Coordination Chemistry]. Lybid', Kyi'v, 1997, 334 p. (in Ukrainian).
29. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Ju., Golub A.A. Vlijanie stroenija adsorbirovannyh na poverhnost' SiO₂ kompleksov medi(II) na ih kataliticheskiju aktivnost' v reakcii razlozhenija ozona [The influence of a structure of SiO₂ surface adsorbed copper(II) complexes on their catalytic activity in the reaction of ozone decomposition]. *Teoret. i eksperim. himija*, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 55-60 (in Russian).
30. Papp Ja., Kallo D., Mihejkin I.D. Izuchenie metodom EPR koordinacionnogo sostojanija ionov Cu²⁺ v prirodnyh klinoptilolitah [The study by EPR method of the coordination state of Cu²⁺ ions in natural clinoptilolites]. *Kinetika i kataliz*, 1972, vol. 13, no. 5, pp. 1344-1346 (in Russian).
31. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. Vlijanie sostava i stroenija kompleksov kobal'ta(II) s oksial'diminopropilajerosilami na ih kataliticheskiju aktivnost' v reakcii razlozhenija ozona [The influence of the composition and structure of complexes of cobalt(II) with oxyaldiminepropyl aerosils on their catalytic activity in the reaction of ozone decomposition]. *Teoret. i eksperim. himija*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 321-326 (in Russian).

УДК 544.6/621.039.542.4

А. В. Нечипоренко, В. Ф. Зинченко, Л. Ф. Дышлева,**Е. В. Тимухин, С. Б. Мешкова, И. В. Стоянова**

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, отдел химии функциональных неорганических материалов, 86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАСТЫВШИХ ПЛАВОВ EuS И EuIn_2S_4 В NaCl-KCl

Изучены оптические свойства застывших плавов EuS и EuIn_2S_4 в системе NaCl-KCl эквимольного состава. Системы проявляют высокоинтенсивную люминесценцию в спектральной области 420-450 нм благодаря $5d - 4f$ электронным переходам в ионах Eu^{2+} . Установлен факт резкого увеличения интенсивности люминесценции при замене простого аниона (S^{2-}) на сложный ($\text{In}_2\text{S}_4^{2-}$), а также природа влияния газовой среды синтеза на величину люминесценции.

Ключевые слова: сульфиды европия (II), люминесценция, оптические свойства

Введение

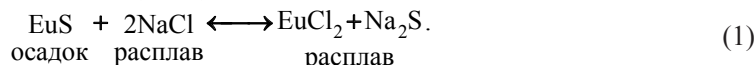
Наноструктуры халькогенидов металлов находят широкое применение в качестве материалов для лазеров, светодиодов, солнечных батарей, биометок и в других областях техники. Стандартным методом их получения является синтез в водных и неводных системах с участием стабилизаторов различной природы. Ранее нами была изучена система $\text{EuF}_2\text{-NaCl-KCl}$, полученная путем кристаллизации раствора-расплава EuF_2 в системе NaCl-KCl [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение и сопоставление оптических свойств наноструктур, полученных при обработке и кристаллизации растворов – расплавов сульфидов европия (II) в NaCl-KCl эквимольного состава в среде инертного газа (He) и на воздухе.

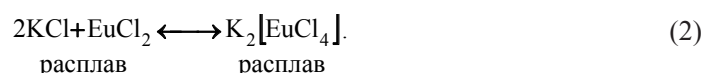
Теоретическая часть

Бинарные халькогениды европия (II) характеризуются нестабильностью валентного состояния и стехиометрии, из-за чего они практически непрозрачны в видимом диапазоне: так, EuS обладает почти черной окраской. В то же время валентное состояние Eu(II) стабилизируется в сложных халькогенидах типа халькошпинелей EuM_2X_4 ($\text{M} - \text{Ga, In; X} - \text{S, Se}$) [3]. Действительно, EuIn_2S_4 обладает характерной для многих соединений европия (II) желтой окраской. Сульфиды европия (II) растворяются в солевом расплаве NaCl-KCl, причем, растворимость возрастает с повышением температуры. При понижении температуры наступает пересыщение раствора-расплава, что вызывает множественную кристаллизацию растворенного вещества с образованием ультрадисперсных частиц. Их формирование приобретает лавинообразный характер в точке полной кристаллизации расплава, которая препятствует последующему росту частиц.

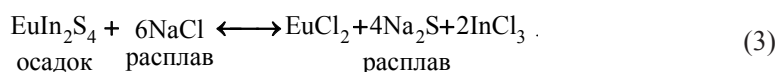
Растворимость в солевом расплаве обусловлена реакцией двойного ионного обмена с одним из компонентов (NaCl) [4]:



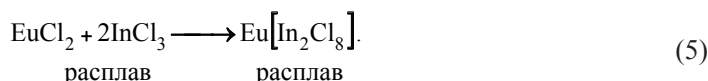
Второй компонент солевой смеси, KCl является определяющим в реакции комплексообразования с одним из продуктов обменной реакции, а именно, EuCl_2 [4-6]:



Это способствует повышению растворимости EuS в расплаве системы NaCl-KCl . В случае сульфопинели процесс растворения можно представить уравнением более сложной обменной реакции [7]:



Дополнительными процессами в данном случае являются реакции комплексообразования по следующим схемам:



Таким образом, состав продуктов взаимодействия бинарного и сложного сульфидов с расплавом NaCl-KCl существенно различается. Поскольку комплексообразование по схемам (4), (5) заметно более выражено, чем по схеме (2), растворимость EuIn_2S_4 в солевом расплаве должна быть существенно выше, чем EuS . Указанные выше процессы являются наиболее вероятными для инертной газовой среды. При термообработке расплавов систем с EuS и с EuIn_2S_4 на воздухе начинает проявляться действие двух факторов – кислорода и паров воды на сульфиды европия (II).

Экспериментальная часть

Системы EuS-NaCl-KCl и $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$ получены путем выдержки в течение 2 часов в вертикальной печи EuS и EuIn_2S_4 , соответственно, в контакте с солевым расплавом NaCl-KCl при заданной температуре (700°C) в кварцевой пробирке с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Для предотвращения окисления и гидролиза образцов, синтез проводили в среде инертного газа (He). В то же время, для изучения влияния кислорода и воды процесс выдержки солевого раствора-расплава проводили на воздухе. Массовое соотношение компонентов сульфид европия (II) : солевой плав составляло 0.05 : 1.

В качестве высокотемпературного растворителя использована система NaCl-KCl эквимолярного состава с $T_{\text{пл}} = 670^\circ\text{C}$, полученная сплавлением NaCl и KCl квалификации *ос.ч.* при температуре выше температуры плавления $T_{\text{пл}}(\text{NaCl})$, составляющей 800°C . Плав EuS и EuIn_2S_4 в NaCl-KCl и продукты их взаимодействия (растворения) после полного охлаждения разделяли на верхнюю, донную и среднюю части.

Спектроскопические исследования всех частей плавов проводили методами люминесцентной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения и ИК спектроскопии. Спектры люминесценции порошков записывали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 с фотоумножителем ФЭУ – 79 в спектральном диапазоне 400-600 нм. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя УФ – излучение ($\lambda = 365$ нм) светофильтром УФС-2. Электронные спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре “Lambda 9” (Perkin Elmer) в УФ (200–400 нм) диапазоне спектра, т.е. в области длин волн, соответствующих возбуждению люминесценции. Образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO, прозрачный в УФ диапазоне спектра. Записывали спектральные зависимости функции Кубелки–Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (6)$$

где R – относительное отражение; k, s – коэффициенты поглощения и рассеяния, соответственно.

ИК-спектры образцов, запрессованные в матрицу CsI, записывали в диапазоне волновых чисел 4000-200 см^{-1} на Фурье-спектрофотометре Frontier “Perkin – Elmer”.

Следует отметить, что наиболее информативной оказалась средняя часть образца: дело в том, что нижняя часть содержала значительное количество не растворившегося сульфида, а верхняя часть была обеднена им в результате седиментации частиц при охлаждении и кристаллизации расплава.

Результаты и их обсуждение

Исходный EuS практически непрозрачен в видимом диапазоне, вследствие чего не обнаруживает люминесцентных свойств [8]. В то же время застывший солевой плав с частицами EuS проявляет характерную для Eu(II) люминесценцию высокой интенсивности в синей области спектра (420-450 нм), которая обусловлена $5d-4f$ -электронными переходами в ионах Eu^{2+} (рис.1, кривая 1). Следует отметить, что образец EuS, полученный термообработкой в воздушной среде, проявляет люминесценцию заметно (\sim в 2 раза) более высокой интенсивности (рис. 1, кривая 2) по сравнению с образцом, полученным в среде инертного газа (рис. 1, кривая 1). При этом полоса люминесценции обработанного на воздухе образца заметно уширена, с некоторым (на 10-15 нм) bathochromным сдвигом максимума.

Спектры люминесценции согласуются с общим характером спектров диффузного отражения исследуемых образцов.

Действительно, спектры диффузного отражения обоих образцов (рис.2) практически полностью лежат в отрицательной области значений $F(R)$, причем спектральная кривая «заглублена» заметно сильнее в случае образца, прошедшего термообработку на воздухе.

При этом, как и в случае спектров люминесценции, наблюдается отчетливый bathochromный сдвиг полос поглощения образца EuS-NaCl-KCl, прошедшего термообработку на воздухе.

Возникает резонный вопрос, почему термообработка на воздухе не только не ослабляет, но и усиливает люминесценцию ионов Eu^{2+} .

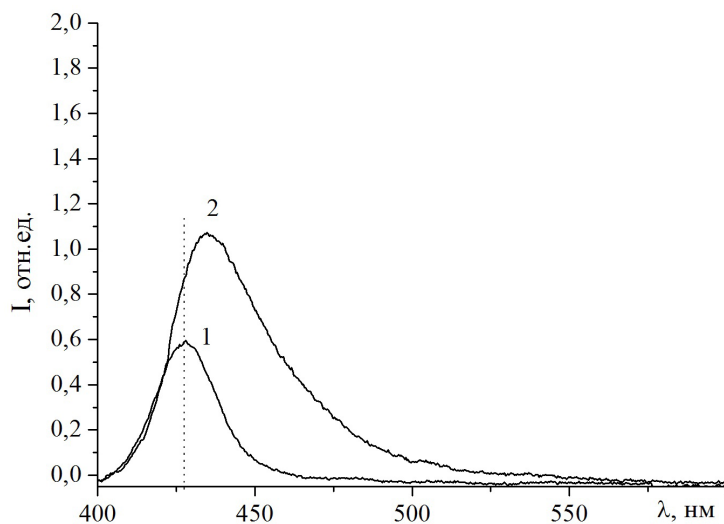


Рис. 1. Спектры люминесценции (щели 0.015-0.02) застывших плавов системы EuS-NaCl-KCl : 1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе

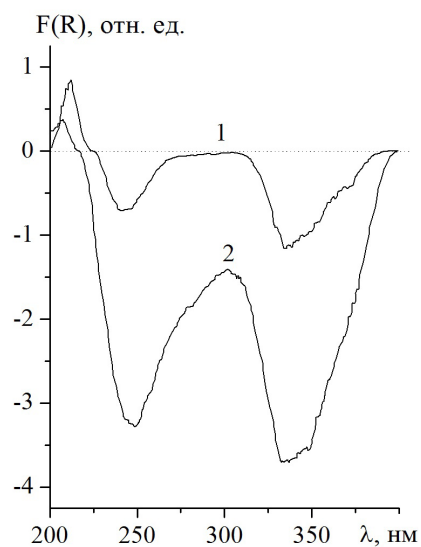
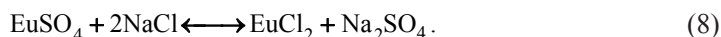


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в УФ диапазоне спектра застывших плавов системы EuS-NaCl-KCl : 1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе.

Скорее всего, в условиях недостатка кислорода под защитным слоем солевого расплава происходит неполное окисление EuS до сульфата европия (II) по схеме:



Процесс растворения в солевом расплаве NaCl – KCl в этом случае описывается обменной реакцией другого вида:



Для расплавов систем NaCl – KCl, содержащих сульфиды европия (II), расчет реакции двойного ионного обмена проведен для $T = 973 \text{ K}$ [4]. Как следует из данных табл. 1, значения реакций двойного ионного обмена положительны; лишь за счет процесса распределения продуктов обменных реакций в объеме солевого расплава в состоянии равновесия, т.е. в насыщенном растворе значения свободной энергии Гиббса процесса растворения, $\Delta G_{s,T}$ становятся равными 0.

Таким образом, в итоге получим:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_x, \quad (9)$$

где K_x – константа равновесия реакции растворения EuS в солевом расплаве NaCl – KCl.

Как несложно показать, значение константы равновесия связано с величиной растворимости (s) EuS в солевом расплаве типа MCl соотношением:

$$K_x = s^2 / (x - 2s)^2, \quad (10)$$

где s – мольная доля EuS, растворенного в расплаве, x – мольная доля NaCl. Для системы NaCl – KCl значение x принято равным 0,5.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что растворимость EuS в расплаве NaCl – KCl при 700°C (973 K) составляет около 0,5%мол. (без учета реакции комплексообразования с KCl). Аналогичный расчет для растворимости EuSO_4 в расплаве NaCl – KCl дает заметно большие значения (2,3%мол.), т.е. в 4,6 раза больше. В то же время интегральная интенсивность спектра люминесценции образца системы EuS – NaCl – KCl, прошедшего термообработку на воздухе, лишь в ~ 3 раза выше таковой для той же системы при термообработке в He. Видимо, это различие связано с неполным окислением EuS до EuSO_4 либо окислением по альтернативным схемам. Растворимость EuSO_4 в солевом расплаве, в силу большего химического сродства к солевой системе, больше, чем растворимость EuS (табл.1). Кроме того, не следует исключать возможности участия частиц EuSO_4 в застывшем плаве в излучательном процессе [8], в противоположность частицам EuS.

Таблица 1

Термодинамическая оценка параметров обменных реакций и растворимости соединений европия (II)

Состав системы	T, K	$\Delta H_{\text{r}}^\circ$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{r}}^\circ$ Дж/моль·K	$\Delta G_{\text{r}}^\circ$ кДж/моль	$-\ln K_x$	s , %мол.
EuS, NaCl (KCl)	973	138,05	11,6	126,80	15,68	0,5
EuSO_4 , NaCl (KCl)	973	43,61	– 7,5	50,89	6,29	2,3

Прямым подтверждением схемы (7) процесса окисления могут служить ИК спектры образцов. Действительно, в ИК спектре обработанного на воздухе образца (рис. 3, кривая 2) содержится острый, весьма интенсивный пик при 1358 см^{-1} . Он соответствует валентным колебаниям в тетраэдре SO_4^{2-} (антисимметричные колебания связей S-O) [9, 10]. Такой же, однако, значительно менее интенсивный пик обнаруживается и в ИК спектре образца, прошедшего термообработку в инертной среде: это говорит о содержании в расплаве незначительного количества растворенного кислорода либо о наличии в качестве примеси EuSO_4 в исходном образце EuS .

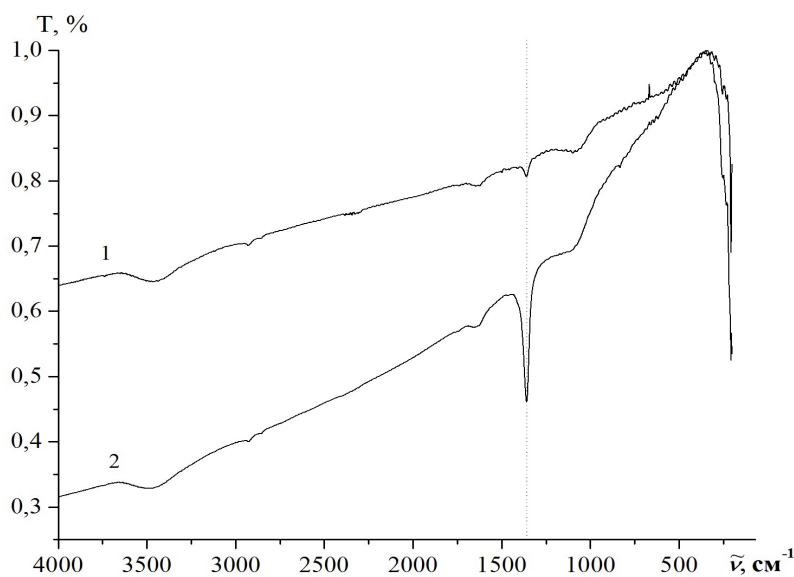


Рис. 3. ИК спектры застывших плавов системы EuS-NaCl-KCl :
1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе.

На спектрах люминесценции солевых плавов с EuIn_2S_4 (рис.4) присутствуют характерные максимумы при $\lambda=437\text{ нм}$, соответствующие $5d-4f$ переходам в ионах Eu^{2+} .

Известно, что сложные халькогениды европия (II) состава EuIn_2X_4 в исходном состоянии проявляют весьма слабую люминесценцию в области около 600 нм [6]. Следует отметить, что как и в случае с EuS , термообработка на воздухе приводит к некоторому (на 30-40%) увеличению интенсивности люминесценции. Однако, эффект воздействия воздушной среды в этом случае заметно слабее: так, практически отсутствует уширение полосы люминесценции и ее батохромное смещение. В целом, интенсивность люминесценции плавов солевых систем с EuIn_2S_4 значительно (\sim в 2 раза) выше таковой для систем с EuS . Этому, видимо, способствует повышение растворимости EuIn_2S_4 по сравнению с EuS благодаря стабилизации состояния Eu(II) в сложном сульфиде, а также изменению механизма растворимости.

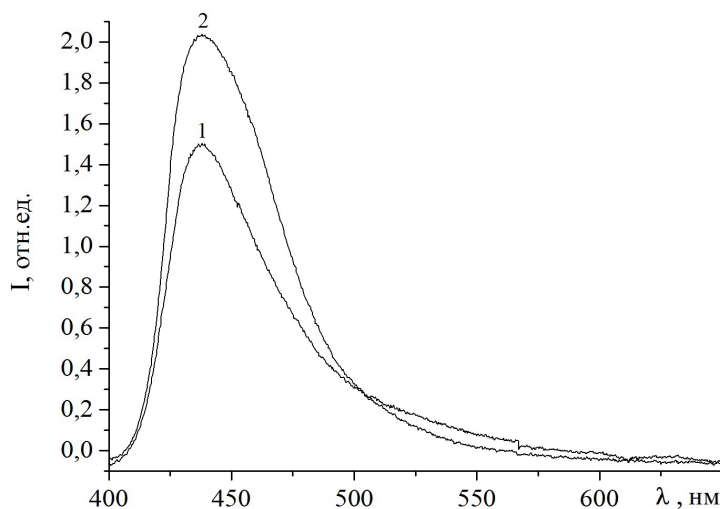


Рис. 4. Спектры люминесценции (щели 0.01-0.02) застывших плавов системы $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$: 1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе.

Спектры люминесценции согласуются и с характером спектров диффузного отражения исследуемых образцов, которые полностью лежат в отрицательной области значений $F(R)$, причем спектральная кривая «заглублена» несколько сильнее в случае образца, прошедшего термообработку на воздухе. При этом практически не наблюдается батохромного сдвига полос поглощения.

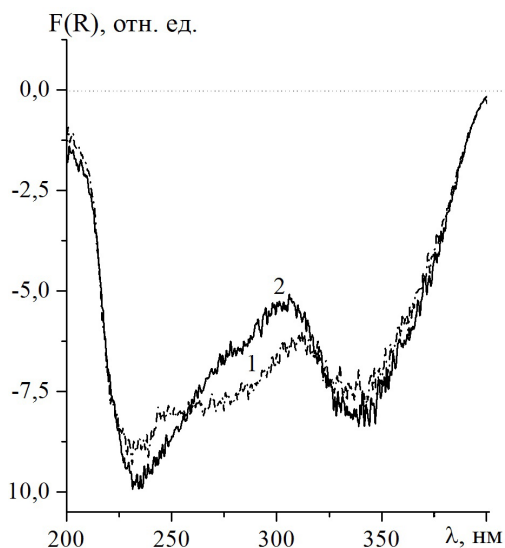


Рис. 5. Спектры диффузного отражения в УФ диапазоне спектра застывших плавов системы $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$: 1- термообработка в инертной среде (He); 2- термообработка на воздухе

При сравнении спектральных характеристик образцов EuS-NaCl-KCl и $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$ следует отметить, что общее положение и степень «заглубленности» спектров диффузного отражения хорошо согласуется с интенсивностью люминесценции исследуемых образцов. Так, интенсивность люминесценции согласуется с «глубиной» спектров диффузного отражения в отрицательной области. В случае систем со сложным сульфидом выявлена небольшая разница в люминесценции образцов, прошедших термообработку на воздухе и в среде гелия, и очень значительное её увеличение при сравнении с системами на основе EuS .

Значительно более слабое, по сравнению с бинарным сульфидом, воздействие воздушной среды, очевидно, также связано с большей стабильностью состояния Eu(II) в EuIn_2S_4 по сравнению с EuS .

Имеется еще одна особенность в случае солевого плава с EuIn_2S_4 . На рис. 6 представлены ИК спектры плавок системы $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$, полученных термообработкой в инертной (а) и в воздушной среде (б), соответственно.

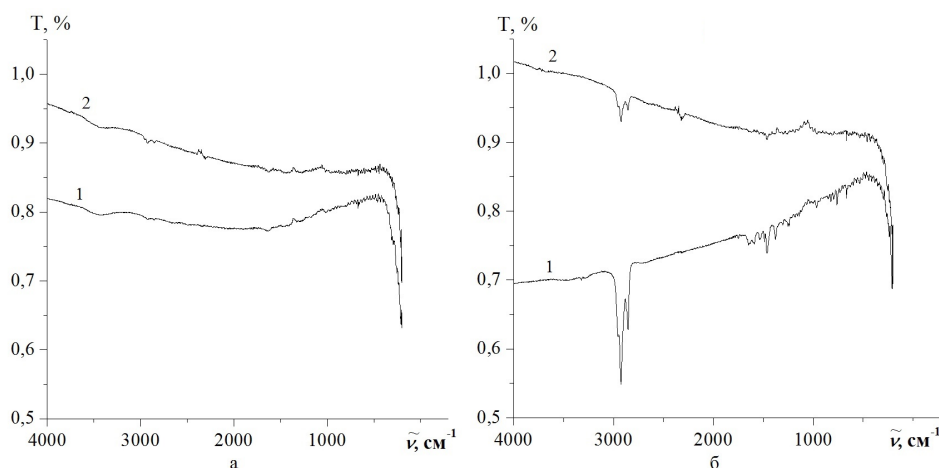
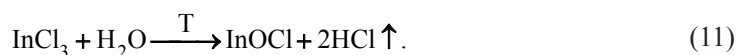
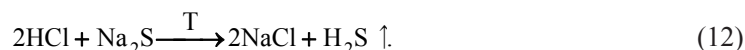


Рис. 6. ИК спектры верхней (1) и нижней (2) частей плавок системы $\text{EuIn}_2\text{S}_4\text{-NaCl-KCl}$: а – термообработка в инертной среде (He); б – термообработка на воздухе.

На ИК спектрах средней и верхней частей образца системы, полученного термообработкой в инертной среде, отсутствуют заметные полосы и пики, если не считать слабых полос валентных и деформационных колебаний воды в области $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ и 1600 см^{-1} . Кроме того, обнаруживаются очень слабые полосы в области $2900\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$, которые приобретают значительно более высокую интенсивность после термообработки на воздухе. На ИК спектрах образцов, полученных в воздушной среде, хорошо выражены полосы с максимумами при 2957 и 2927 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связей H-Cl [10]. Появление HCl , растворенного в матрице NaCl-KCl , возможно в результате растворения EuIn_2S_4 и последующего гидролиза одного из продуктов процесса, а именно, InCl_3 :



Отсюда становится понятным полное отсутствие уширенных полос колебаний воды в области 3500 см^{-1} и наличие лишь очень слабых полос деформационных колебаний в области вблизи 1600 см^{-1} . Для средней части образца как более защищенной верхним слоем от гидролитического воздействия воды из воздуха проявляется значительно меньшая интенсивность полосы колебаний $\text{H}-\text{Cl}$. Таким образом, в случае системы EuIn_2S_4 практически не наблюдается характерного для EuS процесса неполного окисления до EuSO_4 , о чем свидетельствует очень слабая интенсивность соответствующих SO_4^{2-} полос поглощения. Возможной причиной этого является защитное действие H_2S , образующегося по вторичной реакции:



Наличие HCl в солевом расплаве, видимо также способствует растворимости EuIn_2S_4 и, как следствие, некоторому повышению интенсивности люминесценции обработанного на воздухе образца.

Интересным представляется тот факт, что при синтезе в инертной атмосфере имеет место возгонка с последующей кристаллизацией некоего осадка на стенках пробирки, что, скорее всего, связано как раз с образованием H_2S в результате с последующей реакцией с InCl_3 , возгоняющимся при термообработке системы. Дополнительным подтверждением этому служит характер нижней части возгона на стенках пробирки, которая представляет собой белые прозрачные кристаллы, растворимые в воде. В то же время, верхняя часть возгона имеет светло-желтую окраску и нерастворима в воде. Судя по всему, в результате обменной реакции InCl_3 с H_2S образуется In_2S_3 (желтый в тонкодисперсном состоянии). В целом, ИК верхних и средних частей образцов повторяют друг друга, различие заключается лишь в интенсивности полос. Из сравнения люминесцентных и ИК спектров следует тот факт, что на величину люминесценции влияет не только процесс окисления, но и гидролиза.

Выводы

1. Установлен факт глубокого взаимодействия при растворении EuS и EuIn_2S_4 в солевом расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$ эквимолярного состава при 700°C . При этом термообработка в воздушной среде в первом случае способствует протеканию окисления EuS до EuSO_4 , а во втором случае – гидролизу одного из продуктов реакции, InCl_3 с выделением HCl .

2. Показана возможность формирования в застывших плавах структур, которые проявляют интенсивную люминесценцию в синей области ($430 - 450\text{ нм}$) спектра благодаря $5d - 4f$ переходам в ионах Eu^{2+} .

3. Установлено, что при замене в соединении простого аниона (S^{2-}) на сложный ($\text{In}_2\text{S}_4^{2-}$) наблюдается увеличение интенсивности люминесценции почти в 2 раза. Замена инертной среды (He) на воздушную при термообработке расплава приводит к аналогичному эффекту, особенно заметному в случае EuS , что объясняется повышением растворимости соединения Eu(II) в солевом расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Стамікосто О.В., Тарасенко С.О., Мешкова С.Б., Березовська І.В., Тімухін Є.В. Синтез у сольових розтопах та оптичні властивості апатитів складу $\text{Eu}_x\text{Sr}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, №3. – С. 495-500.
2. Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремін О.Г., Тимухин Е.В., Мешкова С.Б., Стоянов А.О., Дога П.Г., Дышлева Л.Ф. Наноструктуры фторидов европия в солевых системах: синтез и спектральные свойства // Нанотехника. – 2014. – №3. – С. 48-53.
3. Зінченко В.Ф. Оптичні властивості та іонно-електронна провідність халькошпінелей // Укр. хім. журн. – 1998. – Т. 64, №4. – С. 89-93.
4. Зинченко В.Ф., Павлинчук С.А., Мешкова С.Б., Топилова З.М. Синтез и люминесценция структур EuX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) в солевых системах // Расплавы. – 2013. – №6. – С. 35-41.
5. Кориунов Б.Г., В.В. Сафронов. Галогенидные системы. – М.: Металлургия, 1984 – 304 с.
6. Зинченко В.Ф., Ерёмин О.Г., Тетерин Г.А., Шелихина Е.И., Антонович В.П., Ковалевская И.П. Исследование растворимости и взаимодействия халькогенидов в расплавленном хлориде калия // Расплавы. – 1995. – №5. – С. 44-47.
7. Зинченко В.Ф., Павлинчук С.А., Мешкова С.Б., Чигринов В.Е. Спектроскопическое исследование взаимодействия сложных халькогенидов EuIn_2S_4 и EuIn_2Se_4 с соевым расплавом NaCl-KCl // Укр. хім. журн. – 2012. – Т. 78, №11. – С. 26-30.
8. Dorenbos P. Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // J.Luminescence. – 2003. – V. 104. – P. 239-260. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2313\(03\)00078-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2313(03)00078-4)
9. Бургина Е.Б., Пономарева В.Г., Балтахинов В.П., Костровский В.Г. Спектроскопическое исследование строения и механизма протонной проводимости CsHSO_4 и композитов $\text{CsHSO}_4/\text{SiO}_2$ // Журн. структурной химии. – 2005. – Т. 46, № 4. – С. 630-640. <http://dx.doi.org/10.1007/s10947-006-0178-y>
10. Nakamoto K. Handbook of Vibrational Spectroscopy / Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. – John Wiley & Sons, Ltd, 2006. – P.1872.

Стаття надійшла до редакції 12.03.15

Г. В. Нечипоренко, В. Ф. Зінченко, Л. Ф. Дишлева,

Є. В. Тімухін, С. Б. Мешкова, І. В. Стоянова

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ хімії функціональних неорганічних матеріалів, 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, email: vfzinchenko@ukr.net

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ У РІЗНИХ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАСТИГЛИХ ПЛАВІВ EuS ТА EuIn_2S_4 У NaCl-KCl

Резюме

Вивчено оптичні властивості застиглих плавів EuS і EuIn_2S_4 в системі NaCl-KCl еквімолярної складу. Системи проявляють високоінтенсивну люмінесценцію в спектральній області 420-450 нм завдяки $5d-4f$ електронним переходам у йонах Eu^{2+} . Встановлено факт різкого збільшення інтенсивності люмінесценції при заміні простого іона (S^{2-}) на складний ($\text{In}_2\text{S}_4^{2-}$), а також природу впливу газового середовища синтезу на інтенсивність люмінесценції.

Ключові слова: сульфідні європію (II), люмінесценція, оптичні властивості.

G. V. Nechyporenko, V. F. Zinchenko, L. F. Dyshleva,

Ie. V. Timukhin, S. B. Meshkova, I. V. Stoianova

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, department of chemistry of functional inorganic materials, 86 Lustdorska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine,
e-mail: vfzinchenko@ukr.net

THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT IN THE DIFFERENT GASEOUS MEDIA ON THE OPTICAL PROPERTIES OF FROZEN MELTS EuS AND EuIn₂S₄ IN NaCl-KCl

Influence of medium (inert gas, air) is studied at heat treatment of molten solutions of EuS and EuIn₂S₄ in NaCl-KCl of equimolar composition on optical properties. Unlike initial Europium (II) sulphides, stiffened melts exhibit an intensive luminescence in spectral interval of 420-450 nanometers due to 5d-4f electronic transitions in Eu²⁺ ions. At transition from EuS to EuIn₂S₄ the sharp increase in intensity of a luminescence because of solubility increase is observed. Heat treatment in the air medium results in similar result that is especially revealed in case of EuS. Spectral curve of diffuse reflectance lies in the field of negative values of absorption that is caused by luminescence processes, and correlation in their change with increase in intensity of a luminescence is observed. On IR spectra of sample EuS in NaCl-KCl, processed in the air medium, there is a band of high intensity in interval nearby 1360 cm⁻¹, and in case of sample EuIn₂S₄ in NaCl-KCl – in the field of 2900-3000 cm⁻¹. Their occurrence is caused by valence oscillations in SO₄²⁻ and H-Cl, accordingly. Thermodynamic calculations have shown that solubility of EuSO₄ in the NaCl-KCl melt is more than in 4 times above in comparison with EuS. Possibility of management of a luminescence of stiffened melts of Europium (II) compounds in saline melts both by change of medium and compound composition is shown.

Key words: Europium (II) sulfides, luminescence, optical properties

REFERENCES

1. Zinchenko V.F., Stamikosto O.V., Tarasenko S.O., Meshkova S.B., Stoyanova I.V., Berezovska I.V., Timukhin Ye.V. Synthesis in saline melts and optical properties of apatites of the composition Eu_xSr_{10-x}(PO₄)₆F₂ // Physics and chemistry of solid state.–2006.–V.7, No3.–P.495-500.
2. Zinchenko V.F., Nechyporenko G.V., Eremin O.G., Timukhin Ie.V., Meshkova S.B., Stoyanov A.O., Doga P.G., Dyshleva L.F. **Europium fluorides nanostructures in saline systems: synthesis and spectral properties** // Nanotekhnika.– 2014.– No3.– P.48-53.
3. Zinchenko V.F. Optical properties and ion-electron conductivity of chalcospinels // Ukr.Khim. Zhurnal.–1998.– V.64, No4.–P.89-93.
4. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.O., Meshkova S.B., Topilova Z.M. Synthesis and luminescence of EuX (X – S, Se) nanostructures in the saline systems // Rasplavy.– 2013. – No6.–P.35-41.
5. Korshunov B.G., Safronov V.V. Halide systems.– M.: Metallurgiya, 1984 –304 p.
6. Zinchenko V.F., Eremin O.G., Teterin G.A., Shelikhina E.I., Antonovich V.P., Kovalevskaya I.P. Solubility and interaction research of chalcogenides in molten potassium chloride // Rasplavy.–1995.–No5.–P.44-47.
7. Zinchenko V.F., Pavlinchuk S.O., Meshkova S.B., Chygrynov V.E. Spectroscopic research of interaction of complex chalcogenides EuIn₂S₄ and EuIn₂Se₄ with saline melt NaCl-KCl // Ukr.Khim. Zhurnal.– 2012.–V.78, No11.–P.26-30.
8. Dorenbos P. Energy of the first 4f⁷-4f⁶5d transition of Eu²⁺ in inorganic compounds // J.Luminescence.–2003.– V. 104.–P. 239-260. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2313\(03\)00078-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2313(03)00078-4)
9. Burgina E.D., Ponomareva V.G., Baltakhinov V.P., Kostrovskii V.G. Spectroscopic research of the structure and proton conductivity mechanism of CsHSO₄ and composites CsHSO₄/SiO₂ // Zhurn. Strukturoi Khimii.– 2005.– V.46, No4.– P.630-640. <http://dx.doi.org/10.1007/s10947-006-0178-y>
10. Nakamoto K. Handbook of Vibrational Spectroscopy / Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.– John Wiley & Sons, Ltd, 2006.– P.1872.

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7:546.262.3-31:546.92'284

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Т. А. Кносе, Л. А. РасколаОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua**МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОРИСТЫХ
НОСИТЕЛЯХ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ И ИХ
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕДОКС-РЕАКЦИЯХ**

В обзоре обобщены работы авторов в области создания закрепленных на пористых носителях различного происхождения металлокомплексных катализаторов редокс-реакций с участием фосфина, монооксида углерода, озона и диоксида серы. Проанализированы факторы, влияющие на механизм формирования и состав поверхностных комплексов, а также их каталитическую активность.

Ключевые слова: монооксид углерода, фосфин, озон, диоксид серы, низкотемпературные редокс-реакции, нанесенные металлокомплексные катализаторы.

1. Общие сведения

Начиная с 70-х годов прошлого столетия, внимание исследователей сосредоточилось на разработке катализаторов нового поколения, а именно, закрепленных (нанесенных) металлокомплексных катализаторов, предназначенных в первую очередь для решения задач органического синтеза [1-3]. Наши исследования показали перспективность применения нанесенных металлокомплексных соединений в качестве низкотемпературных катализаторов редокс-реакций с участием газообразных токсичных веществ, а именно, PH_3 , CO , SO_2 и O_3 , представляющих угрозу для окружающей среды и человека [4-6].

Обобщены сведения о нанесенных металлокомплексных катализаторах низкотемпературного обезвреживания фосфина [5], монооксида углерода [4,7-27], озона [28-48] и диоксида серы [49-57]. На примере реакций (1)-(4) рассмотрим основополагающие факторы (физико-химические и структурно-адсорбционные свойства носителя; природа центрального атома и лигандов, соотношение металл-лиганд), влияющие на механизм формирования и каталитическую активность нанесенных металлокомплексных катализаторов.

**2. Выбор носителя**

В качестве носителей металлокомплексных соединений нами изучены оксидные (SiO_2 , Al_2O_3), углеродные (активированные угли (АУ), углеродные волокнистые материалы (УВМ)), а также природные сорбенты, среди которых каркасные

(цеолиты: клиноптилолит (Кл), морденит (Морд)), слоистые (монтмориллонит (Монт)), а также дисперсные (трепел (Тр), диатомит). Интересным представителем природных сорбентов является базальтовый туф (БТ), содержащий в своем составе цеолиты – Кл, Морд, слоистый алюмосиликат – Монт, а также α -кварц и оксиды металлов [7,8,12,19]. В отличие от распространенного мнения, мы показали, что носитель не является инертной подложкой – носители существенно влияют на состав, а, следовательно, каталитическую активность поверхностных металлокомплексов. При определении роли носителей в формировании поверхностных комплексов учитывали их физико-химические и структурно-адсорбционные свойства, выделив при этом общие и специфические свойства природных материалов (схема 1).

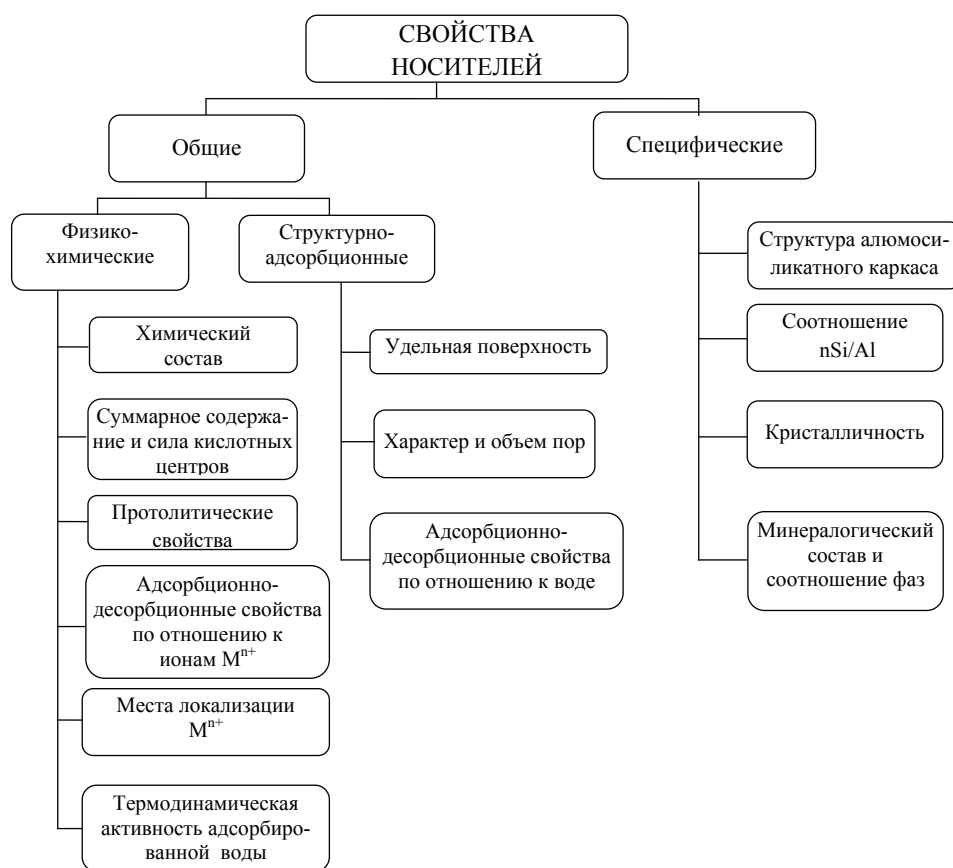


Схема 1

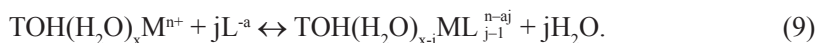
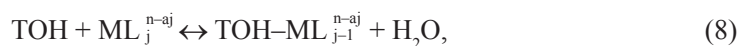
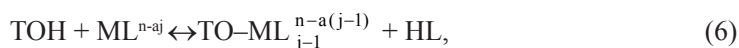
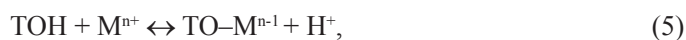
Существенное влияние на процесс поверхностного комплексообразования оказывают кислотные свойства поверхности (суммарное содержание и сила кислотных центров, протолитические свойства поверхностных функциональных групп), адсорбционно-десорбционные свойства относительно ионов металлов и места их локализации в структуре носителя, а также термодинамическая активность адсорбированной воды. Для природных материалов, выступающих в качестве носителей металлокомплексных соединений, помимо перечисленных общих

свойств, принимали во внимание и некоторые специфические характеристики, а именно, минералогический, фазовый состав и соотношение фаз, кристалличность, соотношение Si/Al.

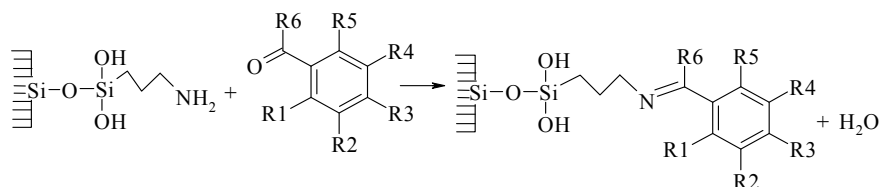
Следует отметить, что физико-химические и структурно-адсорбционные свойства носителей играют существенную роль только в том случае, когда молекулы PH_3 , CO , SO_2 и O_3 непосредственно активируются носителем. Например, активность хлоридов Cu(II) и Hg(II) , закрепленных на УВМ, в реакции окисления фосфина зависит от суммарного объема микро- и мезопор и существенно возрастает при их суммарном объеме ($V_{\Sigma} > 0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ [5]. В другом случае можно получить более активные металлокомплексные катализаторы на носителях с меньшей удельной поверхностью. Кажущееся противоречие объяснимо, если исходить из того, что состав поверхностных комплексов, а, следовательно, и активность нанесенных металлокомплексных катализаторов может зависеть от физико-химических свойств носителя, а именно активности воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$), лигандов (a_{Br}), ионов водорода ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$). С учетом этих термодинамических параметров количественно описано влияние различных носителей на активность палладий-медных комплексов в реакции окисления CO [4].

3. Механизмы поверхностного комплексообразования

Рассмотрим основные механизмы формирования поверхностных комплексов, а также примеры каталитической активности нанесенных металлокомплексных соединений, отличающихся типом их связи с поверхностью. В зависимости от физико-химических свойств функциональной поверхностной группы связь металлокомплекса с поверхностью осуществляется за счет ионных взаимодействий (5)–(7), за счет физических сил (8) и водородных связей (9).



Ковалентная или координационная связи реализуется с иммобилизованными на поверхности лигандами (схемы 2, 3).



для $\text{L1} = \text{R1} - \text{OH}$; $\text{R2}, \text{R3}, \text{R4}, \text{R5}, \text{R6} - \text{H}$;
 $\text{L2} = \text{R1} - \text{OH}$; $\text{R2}, \text{R3}, \text{R4}, \text{R6} - \text{H}$; $\text{R5} - \text{Br}$;

L4 = R1 – OH; R2 – OCH₃; R3, R4, R5, R6 – H;
 L5 = R1 – OH; R2, R4 – H; R3, R5 – Cl, R6 – CH₃;
 L6 = R1, R4, R5, R6 – H; R2 – OCH₃; R3 – OH.

Схема 2

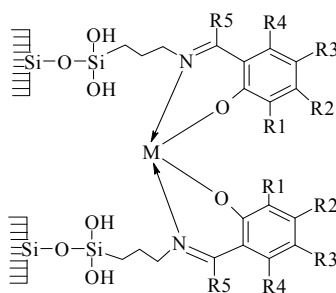
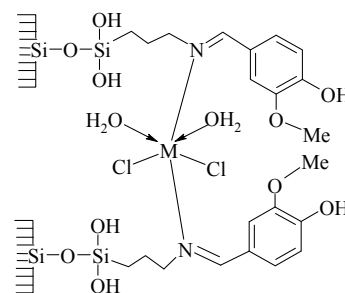
*a* (L4)*б* (L6)

Схема 3

В зависимости от природы иммобилизованного лиганда возможно образование разных по составу и строению комплексов. Так, например, иммобилизованные на аэросиле оксиальдимины могут формировать с ионами металлов координационный узел N₂O₂ (схема 3*a*), во втором случае задействованы только атомы азота, а остальные координационные места заняты другими лигандами, например Cl[–], H₂O (схема 3*б*) [28–31, 37, 38].

Наш опыт показал, что в реакциях окисления фосфина, монооксида углерода и диоксида серы активными являются поверхностные металлокомплексы, формирующиеся по реакциям (7)–(9), т.е. когда связь металлокомплекса с поверхностью ослаблена протоном или же осуществляется через адсорбированную молекулу воды посредством водородных связей. В реакции разложения озона активность обнаруживают все типы поверхностных комплексов, в том числе и с иммобилизованными лигандами.

Несмотря на слабое взаимодействие между функциональной группой носителя и центральным атомом в случае формирования поверхностного металлокомплекса по реакции (9), носитель существенно влияет на состав и каталитическую активность металлокомплексов [4–6]. В этом случае металлокомплекс на поверхности формируется как в концентрированном растворе. Влияние носителя на положение равновесия (9) проявляется через его способность понижать термодинамическую активность адсорбированной воды ($a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$), которую можно легко определить путем получения изотерм адсорбции паров воды.

На рис. 1 представлены кинетические кривые разложения озона комплексами Co(II) с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа (L4 – 2-гидрокси-3-метоксибензальдиминпропил; L6 – 4-гидрокси-3-метоксибензальдиминпропил), отличающихся положением OH-группы в бензольном кольце.

Видно, что комплекс Co(L6)₂/Si ощутимо активнее комплекса Co(L4)₂/Si в реакции разложения озона: для второго комплекса наблюдается резкое уменьшение скорости реакции и количества разложившегося озона.

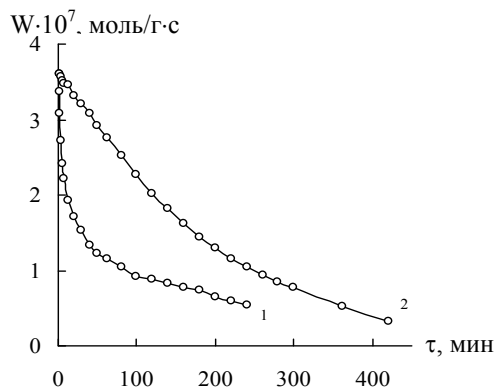


Рис. 1. Изменение скорости реакции (W) во времени при разложении озона комплексами $\text{Co}(\text{L4})_2/\text{Si}$ (1) и $\text{Co}(\text{L6})_2/\text{Si}$ (2) ($C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 200 \text{ мг/м}^3$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Как видно из схем 3а и 3б, в случае лиганда L4 формируется тетраэдрический комплекс кобальта(II) с координационным полиэдром N_2O_2 , а в случае лиганда L6 – октаэдрический комплекс с полиэдром $\text{N}_2(\text{L})_4$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-$.

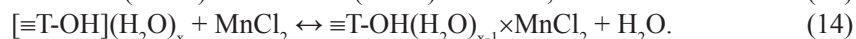
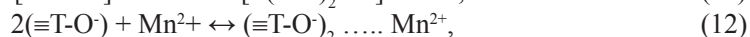
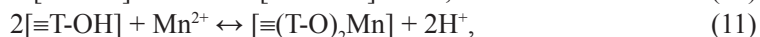
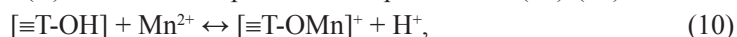
4. Адсорбционно-десорбционные свойства носителей относительно ионов металлов и каталитическая активность комплексов

Данные об адсорбционно-десорбционных свойствах носителей относительно ионов металлов в совокупности с результатами исследования кинетики той или иной реакции позволяют:

- разграничить области и механизмы формирования поверхностных комплексов в зависимости от степени заполнения носителя ионами металлов;
- установить корреляцию между прочностью связи металлокомплексов с поверхностью и их каталитической активностью.

Сопоставим данные об адсорбции природным клиноптилолитом марганца(II) из водного раствора хлорида марганца и активности поверхностных комплексов в реакции разложения озона. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции $\text{Mn}(\text{II})$ клиноптилолитом (а) и данные по изменению pH фильтрата от равновесной (C_p) концентрации марганца(II) (б). Показано [34,45], что начальный участок изотермы подчиняется уравнению Ленгмюра, а рассчитанная величина предельной адсорбции составляет $1,6 \times 10^{-5}$ моль/г. Обращает внимание, что в области равновесных концентраций $\text{Mn}(\text{II})$, соответствующих мономолекулярному заполнению поверхности клиноптилолита, значение pH уменьшается, далее остается неизменным.

В соответствии с общими представлениями формирование поверхностных комплексов марганца(II) может быть представлено реакциями (10)-(14).



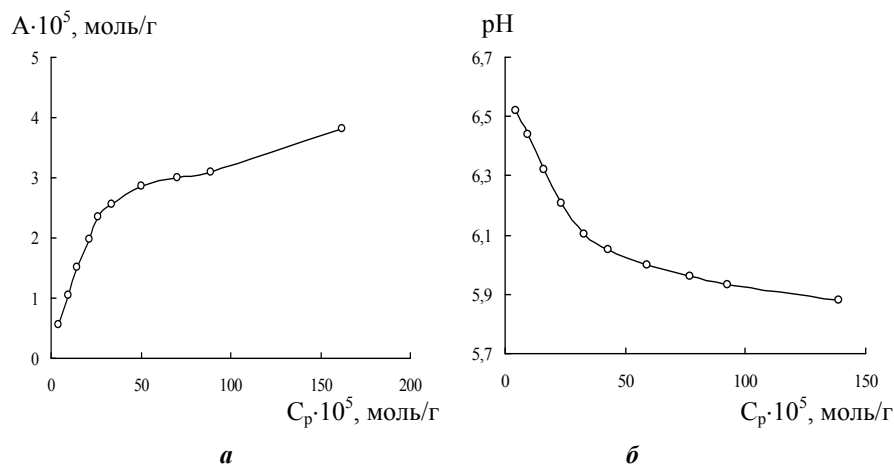


Рис. 2. Изотерма адсорбции марганца(II) природным клиноптилолитом из водного раствора $MnCl_2$ (а); изменение равновесного значения pH от C_p (б).

В области монослойного заполнения поверхности клиноптилолита по ионообменному механизму формируются так называемые «внутрисферные» комплексы (10, 11). При этом связь $Mn(II)$ с поверхностью $[T-OMn]$ довольно прочная и не разрушается водой. В области полислойной адсорбции на внешней поверхности формируются так называемые «внешнесферные» комплексы за счет ион-ионного взаимодействия (12, 13) или посредством водородных связей (14).

На рис. 3 показаны данные по кинетике разложения озона нанесенными на природный клиноптилолит хлоридом марганца при варьировании его содержания от $1,2 \times 10^{-7}$ до $2,4 \times 10^{-4}$ моль/г. Видно, что при $C_{Mn(II)} > 1,2 \times 10^{-5}$ моль/г (область полислойной адсорбции) кинетика разложения озона резко меняется, что указывает на изменение состава поверхностного комплекса.

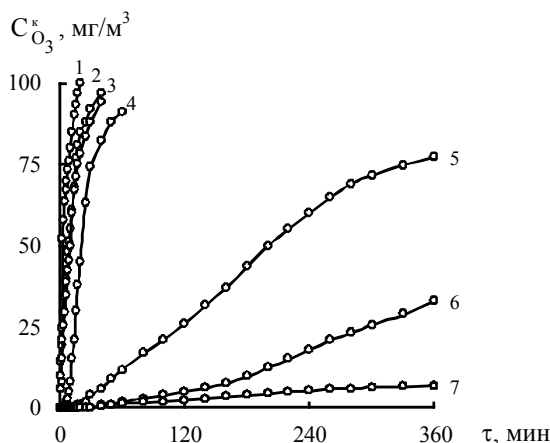


Рис. 3. Изменение конечной концентрации озона во времени при его разложении образцами $MnCl_2$ /П-Кл для разных $C_{MnCl_2} \times 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,012; 3 – 0,12; 4 – 1,2; 5 – 6,0; 6 – 12,0; 7 – 24,0

Таким образом, отличающиеся по составу поверхностные комплексы Mn(II) проявляют разную каталитическую активность при разложении озона. Увеличение активности образованных по реакциям (13) и (14) комплексов обусловлено наличием в их составе хлорид-ионов, ускоряющих разложение озона.

Формирование биметаллсодержащих катализаторов, например Pd(II)-Cu(II)/S на различных носителях усложняется конкуренцией ионов металлов за адсорбционные центры поверхности. Так установлено [7, 9, 13, 17], что из смешанных растворов, содержащих K_2PdCl_4 и $Cu(NO_3)_2$, медь(II) избирательно адсорбируется природными и кислотно-модифицированными образцами БТ, Кл, морденита и дисперсным кремнеземом трепелом. В качестве примера показаны изотермы адсорбции Cu(II) образцами П-БТ(1) и Н-БТ, профили которых подобны (рис. 4), что указывает на одинаковый механизм формирования поверхностных комплексов меди(II). Это же подтверждают и данные об изменении pH раствора после адсорбции меди(II) (рис. 4а).

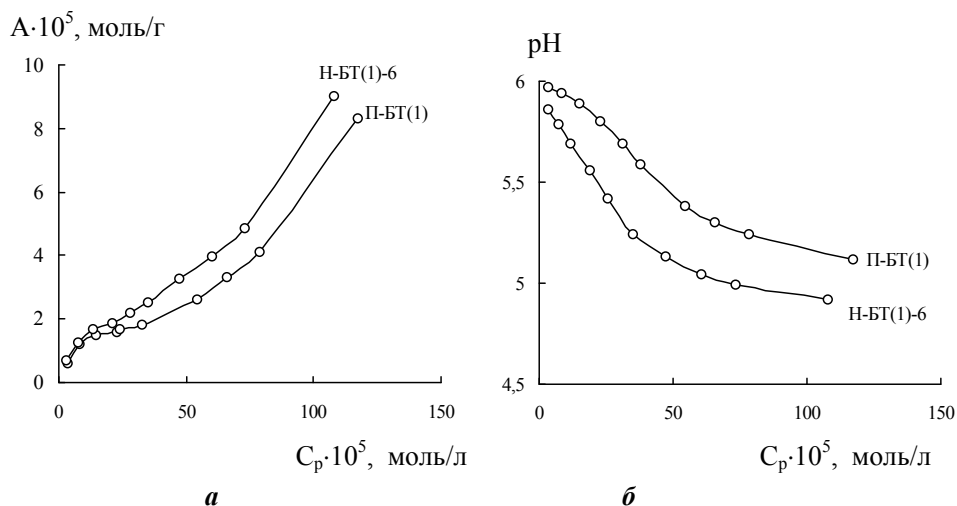
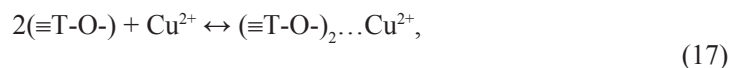
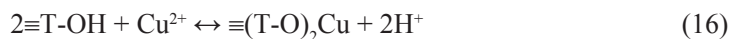
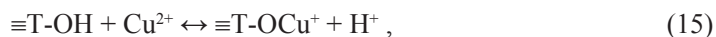


Рис. 4. Изотермы адсорбции меди(II) природным (П-БТ(1)) и кислотно-модифицированным (Н-БТ(1)-6) базальтовым туфом из водных растворов нитрата меди(II) (а); изменение равновесного значения pH от C_p (б)

В соответствии с реакциями (15)-(17) медь(II) ионообменным способом прочно закрепляется на активных центрах поверхности. Образующиеся по реакции (17) комплексы меди(II) слабо связаны с поверхностью.



где T = Si, Al.

Сопоставим данные химического анализа по десорбции меди(II) и палладия(II) (табл. 1), а также результаты по кинетике окисления СО кислородом в присутствии катализатора Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ-6 (рис 5).

Таблица 1

Десорбция Cu(II) и Pd(II) из образцов катализатора Cu(II)-Pd(II)/Н-БТ-6

Образец Содержание компонентов, мкг/г	Десорбент	Время контакта, мин	t, °C	Десорбированный М(II), мас. %	
				Pd(II)	Cu(II)
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 $C_{Pd(II)} = 1442$; $C_{Cu(II)} = 1842$	H ₂ O	90	20	90,1	3,96
	HNO ₃ (1:1)	10	100	100	97,7

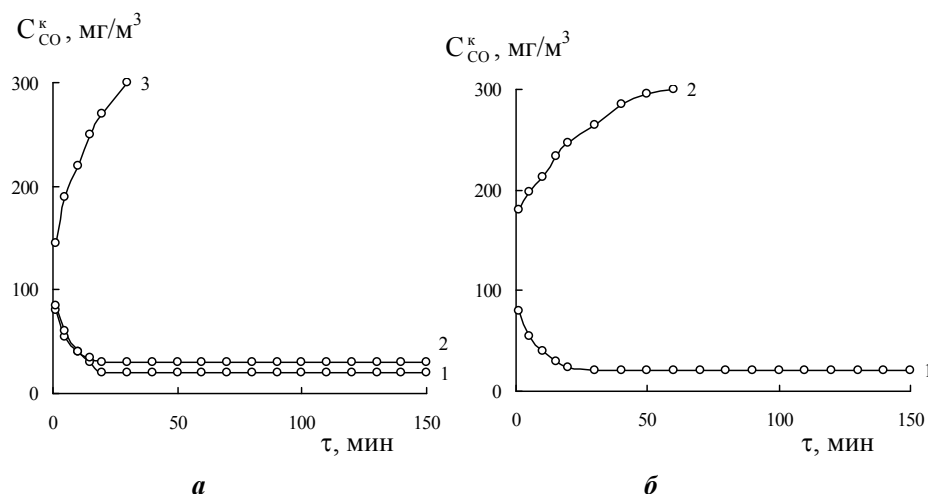
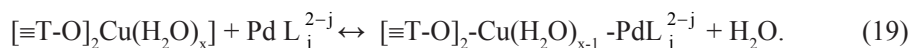


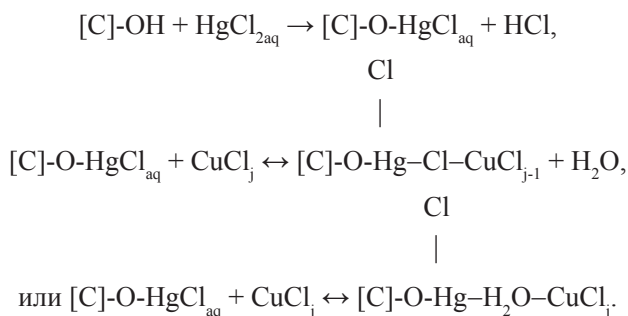
Рис. 5. Изменение активности катализатора Cu(II)-Pd(II)/Н-БТ-6 при окислении монооксида углерода кислородом в зависимости от условий десорбции меди(II) (а) и палладия(II) (б): 1 – контрольный образец; 2 – десорбция водой при 20 °C; 3 – десорбция при 100 °C HNO₃

По данным химического анализа видно, что из катализатора, содержащего Cu(II) и Pd(II) на кислотно-модифицированном БТ, с помощью воды десорбируется только ~ 3,96 % меди(II). Из кинетических данных видно, что с удалением слабосвязанной меди(II) активность катализатора по сравнению с контрольным образцом понизилась только на 3,4 %. Таким образом, основной вклад в активность катализатора вносит прочно связанная с поверхностью медь(II), десорбция которой с помощью HCl (кривая 3) приводит к потере активности катализатора. Другая картина наблюдается в случае десорбции Pd(II). Десорбция палладия(II) водой осуществляется практически полностью (90,1 %) и кинетические исследования показывают, что катализатор при этом потерял свою активность.

На основании совокупности полученных данных предложена схема формирования медно-палладиевого комплекса, в соответствии с которой медь(II) по ионообменным реакциям (15) и (16) прочно закрепляется на активных центрах носителя, а палладий(II) связывается в комплексы с медью(II) по реакциям (18) и (19):



Другая картина наблюдается в случае биметаллсодержащего катализатора Hg(II)-Cu(II)/УВМ, применяемого для низкотемпературного окисления фосфина при его содержании в воздухе не более 1,5 мг/м³ (15 ПДК) [5]. Установлено, что ртуть(II) избирательно и прочно закрепляется на поверхности УВМ, а хлорид меди(II) слабо связывается с поверхностным комплексом ртути(II):



Именно такой состав поверхностного комплекса обеспечивает оптимальные условия для активации молекулы фосфина ртутью(II) и внутрисферных редокс-превращений хлоридных комплексов меди(II).

5. Влияние природы лигандов и соотношения металл-лиганд на каталитическую активность комплексов

Известно, что природа лигандов и соотношение металл-лиганд существенно влияют на активность нанесенных металлокомплексных катализаторов, что подтверждает протекание редокс-реакций с участием PH₃, CO, SO₂ и O₃ по внутрисферному механизму переноса электрона. Продемонстрируем это на следующих примерах.

Катализатор Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K). В биметаллсодержащем катализаторе палладий(II) координирует и активирует молекулу CO, поэтому любые варьирования состава его координированной сферы приведут к изменению скорости окисления монооксида углерода [9-26]. Природа лиганда L в комплексном фрагменте PdL_j существенно влияет на активность палладий-медного катализатора, что видно из данных представленных на рис. 6. С увеличением содержания Cl⁻ и I⁻ ионов скорость реакции в стационарном режиме (W_{ст.}) понижается, а в присутствии Br⁻ ионов проходит через максимум. Катализатор полностью теряет активность, если в его состав ввести аммиак.

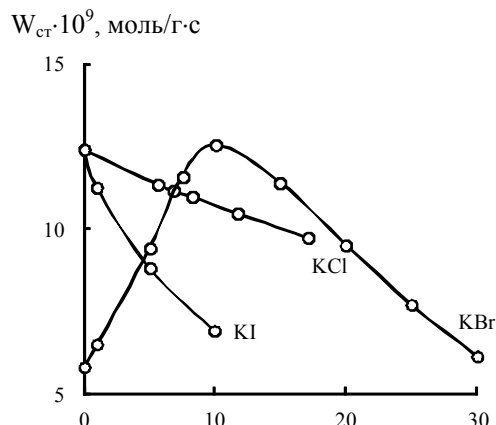


Рис. 6. Влияние анионного состава $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr(K)}^*$ катализатора на скорость окисления монооксида углерода кислородом в стационарном режиме ($C_{\text{CO}}^{\text{H}} = 300 \text{ мг/м}^3$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

* $\text{H}_2\text{O-Tr(K)}$ – гидротермально-активированный трепел Коноплянского месторождения

Катализаторы разложения озона [34-36, 39, 44, 45]. На рис. 7 представлены данные по кинетике разложения озона образцами $\text{MX}_2/\text{П-Tr(K)}$, где М – Cu, Co, Mn; X = Cl, NO₃; П-Tr(K) – природный трепел Коноплянского месторождения.

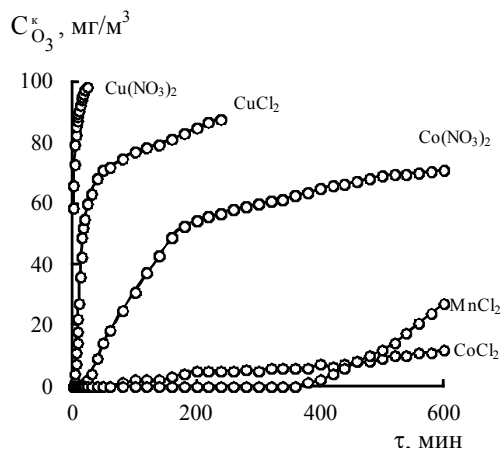


Рис. 7. Изменение конечной концентрации озона во времени при разложении озона $\text{MeX}_2/\text{П-Tr(K)}$ -комплексам ($C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 100 \text{ мг/м}^3$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Совершенно очевидно, что активность указанных образцов определяется не только природой центрального атома, но и природой аниона. Так Cu(II), Co(II) и Mn(II) проявляют наибольшую каталитическую активность в реакции разло-

жения озона, когда в их координационной сфере находится Cl^- -ион. Зависимость активности поверхностных комплексов от их состава передается следующим рядом: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{П-Тр(К)} < \text{CuCl}_2/\text{П-Тр(К)} < \text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{П-Тр(К)} \ll \text{CoCl}_2/\text{П-Тр(К)} \approx \text{MnCl}_2/\text{П-Тр(К)}$.

Катализаторы окисления диоксида серы [50,53,56,57]. На рис. 8 показаны кинетические кривые, характеризующие изменение скорости реакции окисления диоксида серы кислородом в присутствии солей меди(II), нанесенных на природный клиноптилолит – $\text{CuL}_2/\text{П-Кл}$ (кривые 1-3) и $\text{CuCl}_2\text{-KI}(\text{KBr})/\text{П-Кл}$ (кривые 4 и 5). При наличии NO_3^- , SO_4^{2-} -ионов, медь(II) не проявляет каталитических свойств (кривые 1, 2).

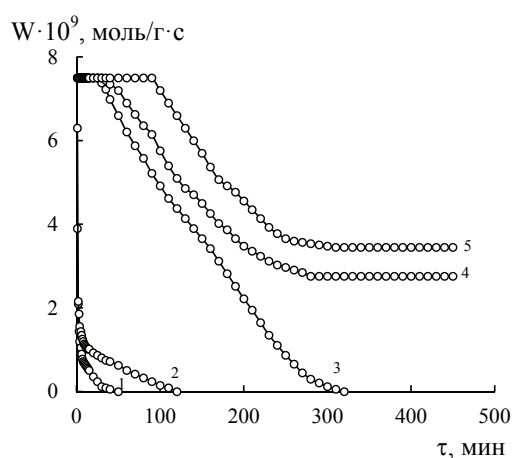
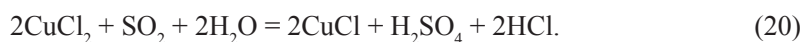
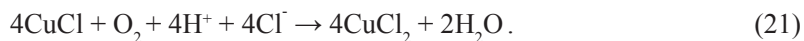


Рис. 8. Изменение скорости окисления диоксида серы кислородом в присутствии $\text{CuL}_2/\text{П-Кл}$ (1-3) и $\text{CuCl}_2\text{-KI}(\text{KBr})/\text{П-Кл}$ (4-5): 1 – NO_3^- ; 2 – SO_4^{2-} ; 3 – Cl^- ; 4 – Br^- ; 5 – I^- ($C_{\text{SO}_2}^{\text{H}} = 150 \text{ мг/м}^3$; $t = 20^\circ\text{C}$)

В случае Cl^- -иона (кривая 3) количество окисленного SO_2 превышает стехиометрическое в соответствии с реакцией (20):



Введение Br^- - и I^- -ионов приводит к установлению стационарного режима благодаря чередованию стадий восстановления меди(II) диоксидом серы и окисления Cu(I) кислородом:



Реакция (20) ускоряется Br^- - и I^- -ионами за счет участия их во внутрисферных редокс-превращениях.

6. Влияние протолитических свойств носителя на активность металлокомплексных катализаторов

Протолитические свойства поверхности влияют на состояние ионов металлов и реакции поверхностного комплексообразования. При этом действенным способом изменения протолитических свойств носителей является их предварительное кислотно-термальное модифицирование [41]. Измерения pH водной суспензии образцов БТ, П-Кл, П-Тр(К) до и после их кислотно-термальной обработки показали, что во всех случаях равновесное значение pH суспензии понижается (рис. 9). При этом характер кривых изменения pH суспензии определяется природой носителя.

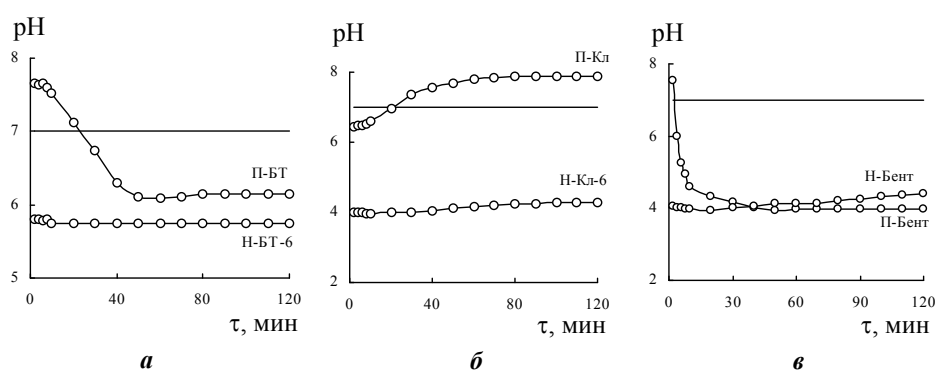


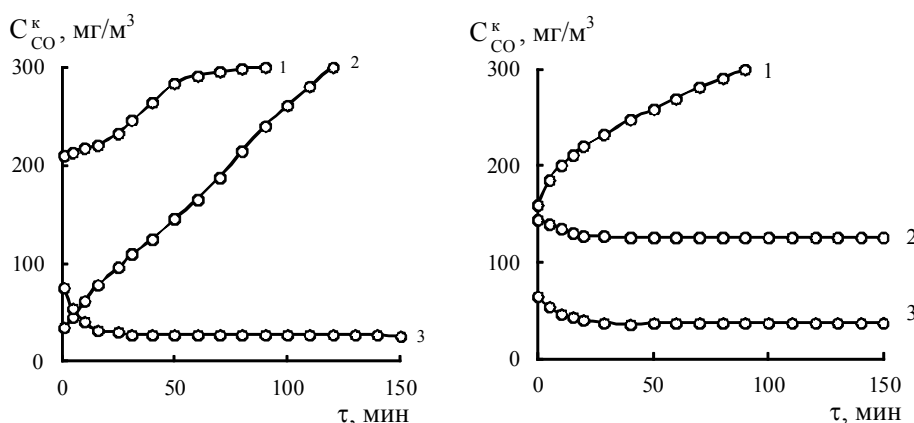
Рис. 9. Изменение во времени pH суспензии природных и кислотно-модифицированных образцов П-БТ (Н-БТ-6) (а); П-Кл (Н-Кл-6) (б); П-Бент (Н-Бент) (в)

Изменение кислотных свойств поверхности будет особенно сказываться на состоянии тех ионов металлов, которые подвергаются гидролизу. Так, палладий(II) в водном растворе уже при pH = 1 гидролизует и этим объясняется невозможность десорбировать его водой с поверхности П-БТ и П-Кл. С помощью соляной кислоты палладий(II) десорбируется практически полностью (табл. 2).

Таблица 2
Десорбция Pd(II) из образцов Cu(II)-Pd(II)/S (S – П-БТ(1), П-Кл)

Образец Содержание компонентов, мкг/г	Десорбент	Время контакта, мин	t, °C	Десорбированный Pd(II), мас. %
Pd(II)–Cu(II)/Н-БТ(1)-6 $C_{Pd(II)} = 1442$; $C_{Cu(II)} = 1842$	H ₂ O	60	20	0
	1,5 М HCl	15	100	100
Pd(II)–Cu(II)/П-Кл $C_{Pd(II)} = 1442$; $C_{Cu(II)} = 1842$	H ₂ O	60	20	0
	1,5 М HCl	25	20	71,2

Рассмотрим примеры влияния pH суспензии на активность катализаторов Cu(II)-Pd(II)/S, в состав которых входят природный и кислотнo-модифицированный базальтовый туф (рис. 10) и природные бентониты Дашуковского (П-Бент(Д)), Кировоградского (П-Бент(К)) и Горбского (П-Бент(Г)) месторождений (рис. 11). Палладий-медный катализатор на природном БТ(1) неактивен в реакции окисления СО (рис. 10, кривая 1); для подавления гидролиза палладия(II) вводим HClO_4 – активность катализатора повышается, увеличивается число каталитических циклов, но стационарный режим достигается только на кислотнo-модифицированном базальтовом туфе (кривая 3).



Изменение C_{CO}^k во времени при окислении СО кислородом в присутствии катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода

Рис. 10. Cu(II)-Pd(II)/БТ: 1 – П-БТ(1); 2 – П-БТ(1) ($C_{\text{HClO}_4} = 3 \times 10^{-8}$ моль/г); 3 – Н-БТ(1)-6

Рис. 11. Cu(II)-Pd(II)/П-Бент: 1 – П-Бент(Д), 2 – П-Бент(К); 3 – П-Бент(Г)

В случае нанесения комплексов Pd(II) и Cu(II) на бентониты из разных месторождений Украины, доминирующей фазой в которых является монтмориллонит, а pH суспензии изменяется от 8,75 до 3,96 получен следующий результат: в случае Бент(Д), для которого $\text{pH}_s = 8,75$, стационарный режим не устанавливается; высокая активность наблюдается для медно-палладиевых комплексов, нанесенных на Бент(Г), для которого $\text{pH}_s = 3,96$ [24].

Если реакцию катализируют ионы металлов, не подвергающиеся гидролизу на поверхности природного носителя, то кислотного модифицирования носителя не требуется. Например, хлориды Cu(II), Co(II), Mn(II), нанесенные на природные материалы – П-Тр(К), П-БТ и П-Кл, проявляют высокую каталитическую активность в реакции разложения озона [33,35,36,39,45]; хлориды меди(II), нанесенные на П-Кл, катализируют окисление SO_2 кислородом (рис. 8).

Фазовый состав носителей и активность Pd(II)-Cu(II)-катализаторов окисления СО. Все природные носители являются полифазовыми, а соотношение фаз определяется их происхождением. Например, П-Кл наряду с основной фазой клинотилолита содержит α -кварц, Fe_2O_3 , примеси морденита [52,53,57]; П-Тр(К)

состоит из 3-х модификаций кварца – α -кварц, β -кристоболит, α -тридимит [55]; П-БТ содержит Монт, Морд, Кл, α - SiO_2 , Fe_2O_3 , и др. [8,11,19].

Влияние фазового состава базальтовых туфов из двух месторождений Украины на активность катализатора Cu(II)-Pd(II)/БТ окисления монооксида углерода подробно описано в работе [19]. Показано, что существенный вклад в суммарную активность катализатора вносит фаза монтмориллонита.

7. Заключение

Каталитическая активность нанесенных комплексов d-металлов в редокс-реакциях с участием газообразных токсикантов, PH_3 , CO , O_3 , и SO_2 , зависит от их состава. Благодаря разнообразию физико-химических и структурно-адсорбционных свойств носителей они по-разному влияют на процессы поверхностного комплексобразования, состав и каталитическую активность закрепленных на них металлокомплексов. Формирование металлокомплексов на носителях со слабыми ионообменными свойствами происходит аналогично комплексобразованию в водных растворах, а роль носителя ограничивается, главным образом, его способностью понижать термодинамическую активность адсорбированной воды, через которую осуществляется связь металлокомплекса с поверхностью. Эти носители также могут влиять на процессы поверхностного комплексобразования благодаря протеканию протолитических реакций, обусловленных кислотными свойствами их поверхности. Для полифазовых природных носителей на каталитическую активность существенно влияет соотношение фаз. В случае носителей, характеризующихся сложной структурой и ярко выраженными ионообменными свойствами, например цеолитов или слоистых силикатов, необходимо учитывать разнообразие мест локализации ионов металлов, приводящее к различиям в их координационном окружении и прочности связи с адсорбционными центрами поверхности, что существенно влияет на каталитическую активность поверхностных металлокомплексов. Поскольку поверхность носителей характеризуется энергетической неоднородностью, то важно определить взаимосвязь между прочностью связи металлокомплексов с поверхностью и их каталитической активностью. Так, каталитическую активность в реакциях окисления вышеперечисленных газообразных токсикантов проявляют биметаллические комплексы. В частности, в реакции окисления монооксида углерода наиболее активны палладий-медные комплексы, в которых медь(II) закреплена на поверхности носителя ионным обменом, а палладий(II) связан с медью(II) через молекулу воды или какой-либо другой лиганд. Формирование поверхностных комплексов может осуществляться также в результате ковалентного связывания 3d-металлов с лигандами, предварительно иммобилизованными на носителе. Однако изученные комплексы с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа проявляют каталитические свойства только в реакции разложения озона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1980. – 245 с.
2. Лисичкин Г.В., Юффа Я.М. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы – М.: Химия, 1981. – 160 с.
3. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 360 с.

4. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я.* Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
5. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А.* Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
6. *Ракитская Т.Л.* Теоретические основы разработки нанесенных металлокомплексных катализаторов // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2015. – Т.20, вип. 1(53). – С. 6-35.
7. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Захария А.Н.* Адсорбция меди(II) природным и кислотномодифицированным цеолитом – базальтовым туфом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С.183-186.
8. *Ракитская Т.Л., Резник Л.И., Киосе Т.А., Эннан А.А., Хитрич В.Ф.* Рентгенофазовое исследование закрепленного на базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т.12, вип.2. – С. 99-110.
9. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я.* Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т.74, № 3-4. – С. 80-85.
10. *Ракитська Т.Л., Киосе Т.О., Волкова В.Я., Барбул О.Л.* Обґрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.11. – С.5-14.
11. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волощук А.Г., Олексенко Л.П., Волкова В.Я., Резник Л.И.* Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т.82, № 2. – С.204-208.
12. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А.* Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С.18-23.
13. *Ракитская Т.Л., Василечко В.О., Киосе Т.А., Гришук Г.В., Волкова В.Я.* Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079-1084.
14. *Ракитська Т.Л., Патріляк Л.К., Киосе Т.О., Волкова В.Я.* Кислотні та каталітичні властивості системи Р(II)-Cu(II)-базальтовий туф // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С.128-134.
15. *Ракитская Т.Л., Длубовский Р.М., Киосе Т.А., Труба А.С., Олексенко Л.П., Волкова В.Я.* Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т.2, № 1. – С. 76-80.
16. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П., Вербецкая Т.Г., Зрютина А.М., Каменева А.В.* Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотномодифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)-катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16, вип. 4. – С. 5-11.
17. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Y., Gryshchouk G.V.* Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // Chem. Metals Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.
18. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П., Луценко Л.В., Длубовский Р.М., Волкова В.Я.* Влияние содержания воды на активность закрепленного на кислотномодифицированном базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т. 85, № 9. – С. 1422-1428.
19. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И.* Природные и химически модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных **Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом** // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 215-222.
20. *Rakits'ka T.L., Kiose T.O., Zryutina G.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y.* Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // «Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications»: Proc. Int. Conf. – Lviv, 2012. – P. 297-298.
21. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А.* Зависимость защитных свойств низкотемпературного катализатора от концентрации СО и эффективного времени контакта // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 1 (45). – С. 32-38.

22. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я., Джига А.М., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. I. Металлические катализаторы // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 2(46). – С. 5-15.
23. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Эннан А.А., Волкова В.Я. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения II. Оксидные и оксидно-металлические катализаторы // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 3 (47). – С. 5-10.
24. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
25. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Эннан А.А., Джига А.М., Волкова В.Я., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения: III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 4 (48). – С. 5-12.
26. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Олексенко Л.П. Влияние содержания воды на активность нанесенного на природный трепел палладий-медного катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2014. – №. 3(96) – С. 56-60.
27. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Djiga A.M., Volkova V.Y. Thermochemical and catalytic properties of modified bentonites // Chemistry, physics and technology of surface. – 2015. – Vol. 6, N 2. – P. 196 – 202.
28. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Труба А.С. Кинетика разложения озона комплексами меди(II) с иммобилизованными на аэросиле 2-гидроксо-3-метоксибензальдегид // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т.10, вип.2. – С.170-179.
29. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю., Голуб А.А. Влияние строения адсорбированных на поверхность SiO₂ комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т.42, № 1. – С.55-60.
30. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Труба А.С., Раскола Л.А., Голуб А.А. Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидроксо-3-метоксибензальминпропилом и 4-гидроксо-3-метоксибензальминпропилом в реакции разложения озона // Журн. общ. химии. – 2006. – Т.76, вып.8. – С.1320-1325.
31. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Бандурко А.Ю. Новые методы синтеза иммобилизованных на различных носителях комплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) с основаниями Шиффа // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т.11, вип.1. – С.14-25.
32. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Самбурский С.Э., Короева Л.В. Состояние закрепленного на оксидных носителях гексаметилентетрамина и его комплексов с Cu(II), Co(II) и Mn(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т.12, вип.1. – С.41-47.
33. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Низкотемпературные Cu-содержащие катализаторы разложения озона // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.2. – С.73-92.
34. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Кюсе Т.А., Захария А.Н., Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотнo-модифицированным клиноптилолитом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т.15, вип.3. – С. 85-91.
35. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Давтян А.С., Березина Л.В. Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлорокомплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т.15, вип.1-2. – С.10-16.
36. Ракитська Т., Еннан А., Раскола Л., Труба А., Китайська В. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на клиноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С.135–140.
37. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Радченко Е.А. Разложение озона иммобилизованными на аэросиле оксигальдаминами // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т.15, вип.2. – С.15-22.
38. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Кюсе Т.А., Радченко Е.А. Влияние состава и строения комплексов кобальта(II) с оксигальдиминопропилаэросилами на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 321-326.
39. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Кюсе Т.А., Резник Л.И. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С.118-123.
40. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Джига А.М., Топоров С.В. ИК-спектральное исследование структуры и фазового состава бентонитов Украины // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, вип. 1 (41). – С. 13-19.

41. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Кіосе Т.О., Березіна Л.В., Давтян А.С. Протолітичні властивості природних та модифікованих сорбентів // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т.17, вип. 2 (42), С. 12-17
42. Rakytskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Y. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples // Chemistry, physics and technology of surface. – 2012. – Vol. 3, N 4. – P. 455–462.
43. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Радченко Е.А., Стрижак А.В., Голуб А.А. Антиозонантная активность модифицированных комплексами 3d-металлов кремнезёмов // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, вып. 2. – С. 305-312.
44. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013 – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 358-371.
45. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
46. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А., Длубовский Р.М. Адсорбция паров воды природными и модифицированными хлоридами марганца(II) и кобальта(II) сорбентами // Вопросы химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С. 131-135.
47. Rakytskaya T.L., Truba A.S., Kiro S.A., Volkova V.Y. Nanostructured materials based on the solid component of welding aerosol as catalysts for low-temperature ozon decomposition // «Oxide Materials for Electronic Engineering»: Proc. Int. Conf.– Lviv, 2014. – P. 230-231. <http://dx.doi.org/10.1109/omee.2014.6912425>
48. Rakytskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. Phase composition and catalytic activity of nanostructured materials based on solid component of welding aerosol // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 230. – P.279-284. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.279>
49. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Гавриленко М.І., Волкова В.Я., Мішаріна Н.О. Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т.11, вип.4. – С. 5-12.
50. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Гавриленко М.І., Посталатій О.М. Низькотемпературне окиснення діоксиду сірки в присутності закріпленого на базальтовому туфі хлориду купруму(II) // Львівські хімічні читання: Зб. наук. праць XI наук. конф. – Львів, 2007. – С. Т4.
51. Гавриленко М.І., Кіосе Т.А., Ракитская Т.Л., Посталатий О.Н. Сорбция диоксида серы базальтовым туфом, импрегнированным водным раствором гексаметилентетрамина // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.12. – С.79-84.
52. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Каменева О.В., Михайлова О.В. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16, вип.14. – С. 91-94.
53. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Каменева Е.В., Ярыч А.В., Волкова В.Я. Модифицированные ионами меди(II) природные сорбенты в реакции низкотемпературного окисления диоксида серы // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013 – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 345-357.
54. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Кіосе Т.А., Ярчук А.В., Короткова А.С. Адсорбционные и защитные свойства модифицированного клиноптилолита относительно диоксида серы // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2014. – Т. 19, вип. 1(49). – С. 52-58.
55. Ракитская Т.Л., Кіосе Т.А., Каменева А.В. Адсорбционные свойства природных сорбентов относительно диоксида серы и паров воды // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 56-63.
56. Rakytskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Y. Solid-state compositions for low-temperature sulfur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions // «Oxide Materials for Electronic Engineering»: Proc. Int. Conf.– Lviv, 2014. – P. 228-229. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
57. Rakytskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva E.V., Volkova V.Y. Natural clinoptilolite based solid-state compositions for low-temperature air purification from sulphur dioxide // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 230. – P. 291-296. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>

Стаття надійшла до редакції 12.04.15

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кіосе, Л. А. Раскола

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ НА ПОРИСТИХ НОСІЯХ КОМПЛЕКСІВ d-МЕТАЛІВ ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В РЕДОКС-РЕАКЦІЯХ

В огляді узагальнено праці авторів в галузі створення закріплених на пористих носіях різного походження металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій за участю фосфіну, монооксиду вуглецю, озону та діоксиду сірки. Проаналізовано фактори, що впливають на механізм формування та склад поверхневих комплексів, а також їх каталітичну активність.

Ключові слова: монооксид вуглецю, фосфін, озон, діоксид сірки, низькотемпературні редокс-реакції, нанесені металокомплексні каталізатори

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, T. A. Kiose, L. A. Raskola

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology
2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

MECHANISMS OF THE COMPLEX FORMATION BY d-METALS ON POROUS SUPPORTS AND THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE FORMED COMPLEXES IN REDOX REACTIONS

The catalytic activity of supported complexes of d metals in redox reactions with participation of gaseous toxicants, PH_3 , CO , O_3 , and SO_2 , depends on their composition. Owing to the variety of physicochemical and structural-adsorption properties of available supports, their influence on complex formation processes, the composition and catalytic activity of metal complexes anchored on them varies over a wide range. The metal complex formation on supports with weak ion-exchanging properties is similar to that in aqueous solutions. In this case, the support role mainly adds up to the ability to reduce the activity of water adsorbed on them. The interaction between a metal complex and a support surface occurs through adsorbed water molecules. Such supports can also affect complex formation processes owing to protolytic reactions on account of acidic properties of sorbents used as supports. The catalytic activity of metal complexes supported on polyphase natural sorbents considerably depends on their phase relationship. In the case of supports with the nonsimple structure and pronounced ion-exchanging properties, for instance, zeolites and laminar silicates, it is necessary to take into account the variety of places where metal ions can be located. Such location places determine distinctions in the coordination environment of the metal ions and the strength of their bonding with surface adsorption sites and, therefore, the catalytic activity of surface complexes formed by these metal ions. Because of the energy surface inhomogeneity, it is important to determine a relationship between the strength of a metal complex bonding with a support surface and its catalytic activity. For example, bimetallic complexes are catalytically active in the reactions of oxidation of the above gaseous toxicants. In particular, in the case of carbon monoxide oxidation, the most catalytic activity is shown by palladium-copper complexes in which copper(II) is strongly fixed on a support surface as a result of the ion exchanging and palladium(II) is bound with copper(II) through a water molecule or some other ligands. The formation of surface complexes can occur as a result of the covalent binding of 3d met-

als with ligands preliminarily immobilized on supports. However, the examined complexes with aerosol immobilized Schiff bases are catalytically active only in the reaction of ozone decomposition.

Keywords: carbon monoxide, phosphine, ozone, sulfur dioxide, redox reactions, supported metal-complex catalysts.

References

1. Ermakov Ju.I., Zaharov V.A., Kuznecov B.N. *Zakreplennye komplekсы na okisnyh nositeljah v katalize* [Oxide Supports Anchored Complexes in Catalysis]. Nauka SO AN SSSR, Novosibirsk, 1980. 243 p. (in Russian).
2. Lisichkin G.V., Juffa J.M. *Geterogennye metallokompleksnye katalizatory* [Heterogenous Metal-Complex Catalysts]. Himija, Moskva, 1981. 160 p. (in Russian).
3. Hartli F. *Zakreplennye metallokomplekсы. Novoe pokolenie katalizatorov* [Anchored Metal-Complexes, A New Generation of Catalysts]. Mir, Moskva, 1989. 360 p. (in Russian).
4. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ja., *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochildka vozduha ot monooksida ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Monoxide]. Ekologiya, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
5. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., *Fosfin. Fiziko-Himicheskie Svojstva i Prakticheskie Aspekty Upravlivaniya* [Phosphine. Physicochemical Properties and Practical Aspects of Elimination]. Astroprint, Odessa, 2012. 208 p. (in Russian).
6. Rakitskaya T.L. *Teoreticheskie osnovy razrabotki nanesennykh metallokompleksnykh katalizatorov* [The theory of development of supported metal-complex catalysts]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2015, vol. 20, no. 1 (53), pp. 184-191 (in Russian).
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Zaharija A.N. *Adsorbciya medi(II) prirodnyh i kislотно-modificirovannyh ceolitom – bazal'tovym tufom* [Copper(II) adsorption by natural and acid-modified zeolite, basalt tuff]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2007, no. 6, pp. 183-186 (in Russian).
8. Rakitskaya T.L., Reznik L.I., Kiose T.A., Ennan A.A., Hitrich V.F. *Rentgenofazovoe issledovanie zakreplennogo na bazal'tovom tufe Pd(II)-Su(II)-katalizatora* [X-ray phase investigation of a basalt tuff anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2007, vol. 12, no. 2, pp. 99-110 (in Russian).
9. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja. *Adsorbcionnye svojstva bazal'tovogo tufa i kataliticheskaja aktivnost' zakreplennyh na nem acidokomplekсов v reakcii okisleniya monooksida ugleroda* [Adsorption properties of basalt tuff and catalytic activity of basalt tuff anchored acid complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Ukr. him. zhurn.*, 2008, vol. 74, no.3-4, pp. 80-85 (in Russian).
10. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Barbul O.L. *Obg'runtuvannya sposobu oderzhannya katalizatora na osnovi Pd(II), Cu(II) i bazal'tovogo tufu dlja nyz'kotemperaturnogo okysnennja monooksydu vuglecju kysnem* [Foundation of a method for obtaining based on Pd(II), Cu(II) and basalt tuff catalyst for carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2008, vol. 13, no. 11, pp. 5-14 (in Ukrainian).
11. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloshchuk L.P., Oleksenko L.P., Volkova V.Ja., Reznik L.I. *Vlijanie kislотноgo modifirovaniya bazal'tovogo tufa na kataliticheskiju aktivnost' zakreplennyh acidokomplekсов palladija(II) i medi(II) v reakcii okisleniya monooksida ugleroda kislородom vozduha* [The influence of acid modification of basalt tuff on the catalytic activity of palladium(II) and copper(II) acid complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2009, vol. 82, no. 2, pp. 204-208 (in Russian).
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Ennan A.A. *Ispol'zovanie prirodnyh aljumosilikatov Ukrainy dlja razrabotki novykh metallokompleksnykh katalizatorov ochildki vozduha ot gazoobraznykh toksichnykh veshhestv* [The use of Ukrainian natural aluminosilicates for the development of new metal-complex catalysts for air purification from gaseous toxicants]. *Jenergoteh. resursosber.*, 2009, no. 6, pp. 18-23 (in Russian).
13. Rakitskaya T.L., Vasilechko V.O., Kiose T.A., Grishhuk G.V., Volkova V.Ja. *Adsorbcionno-desorbcionnye svojstva bazal'tovykh tufov i kataliticheskaja aktivnost' acidokomplekсов palladija(II) i medi(II) v reakcii okisleniya oksida ugleroda(II) kislородom* [Adsorption-desorption properties of basalt tuffs and catalytic activity of palladium(II) and copper(II) acid complexes in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2010, vol. 83, no. 7, pp. 1079-1084 (in Russian).
14. Rakits'ka T.L., Patryljak L.K., Kiose T.O., Volkova V.Ja. *Kyslотно ta katalitychni vlastyvoli systemy Pd(II)-Cu(II)-bazal'tovij tuf* [Acidic and catalytic properties of a Pd(II)-Cu(II)-basalt tuff system]. *Visn. L'viv. un-tu. Ser. him.*, 2010, no. 51. pp. 128-134 (in Ukrainian).

15. Rakyts'ka T.L., Dlubovskij R.M., Kiose T.A., Truba A.S., Oleksenko L.P., Volkova V.Ja. Adsorbciya parov vody prirodnyh i himicheski modifitsirovannyh bazal'tovym tufom [Water vapor adsorption by natural and chemically modified basalt tuff]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*, 2011, vol. 2, no. 1, pp. 76-80 (in Russian).
16. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Verbeckaja T.G., Zrjutina A.M., Kameneva A.V. Vlijanie vlagosoderzhanija na aktivnost' zakreplennogo na kislotno-modifitsirovannom klinoptilolite Pd(II)-Cu(II)-katalizatora v reakcii nizkotemperaturnogo okislenija monooksida ugleroda [The water content influence on the activity of the acid-modified clinoptilolite anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2011, vol. 16, no. 4, pp. 5-11 (in Russian).
17. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Y., Gryshhouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chem. Metals Alloys*, 2011, vol. 4, no. 3-4, pp. 213-218.
18. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Lucenko L.V., Dlubovskij R.M., Volkova V.Ja. Vlijanie sodержanija vody na aktivnost' zakreplennogo na kislotno-modifitsirovannom bazal'tovom tufe Pd(II)-Cu(II)-katalizatora okislenija monooksida ugleroda kislorodom [The water content influence on the activity of the acid-modified basalt tuff anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst for the low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2012, vol. 85, no.9, pp. 1422-1428 (in Russian).
19. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Reznik L.I. Prirodnye i himicheski modifitsirovannye bazal'tovy tufy. Fazovyj sostav i kataliticheskaja aktivnost' poverhnostnyh Cu(II)-Pd(II)-kompleksov v reakcii okislenija monooksida ugleroda kislorodom [Natural and chemically modified basalt tuffs. The phase composition and Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*. 2012, vol. 3, no. 2, pp. 215-222 (in Russian).
20. Rakits'ka T.L., Kiose T.O., Zryutina G.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y., Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation. "OMEE-20112": *Proc. Int. Conf. Ukraine, Lviv*, 2012, pp. 297-298.
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A. Zavisimost' zashhitnyh svojstv nizkotemperaturnogo katalizatora ot koncentracii CO i jeffektivnogo vremeni kontakta [The dependence of protective properties of a low-temperature catalyst on CO concentration and the effective retaining time]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2013, vol. 18, no. 1 (45), pp. 32-38 (in Russian).
22. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Y. Dzhiga A.M., Golubchik K.O. Sostojanie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnyh katalizatorov okislenija monooksida ugleroda respiratornogo naznachenija. I. Metallicheskie katalizatory [The state and prospects of the development of low-temperature catalysts of the respiratory protection purpose for carbon monoxide oxidation. I. Metal catalysts]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2013, vol. 18, no. 2 (46), pp. 5-15 (in Russian).
23. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Volkova V.Y. Sostojanie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnyh katalizatorov okislenija monooksida ugleroda respiratornogo naznachenija. II. Oksidnye i oksidno-metallicheskie katalizatory [The state and prospects of the development of low-temperature catalysts of the respiratory protection purpose for carbon monoxide oxidation. I. Metal oxide and metalmetal oxide catalysts]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2013, vol. 18, no. 3 (47), pp. 5-10 (in Russian).
24. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Solid State Phenomena*, 2013, vol. 200, pp. 299-304. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
25. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Dzhiga A.M., Volkova V.Y., Golubchik K.O. Sostojanie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnyh katalizatorov okislenija monooksida ugleroda respiratornogo naznachenija. III. Nanesennye metallokompleksnye katalizatory [The state and prospects of the development of low-temperature catalysts of the respiratory protection purpose for carbon monoxide oxidation. I. Supported metal-complex catalysts]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2013, vol. 18, no. 4 (48), pp. 5-12 (in Russian).
26. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P. Vlijanie sodержanija vody na aktivnost' nanesennogo na prirodnyj trepel palladij-mednogo katalizatora okislenija monooksida ugleroda kislorodom [The water content influence on the activity of a natural tripoli supported palladium(II)-copper(II) catalyst for the carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2014, no. 3 (96), pp. 56-60 (in Russian).
27. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Djiga A.M., Volkova V.Y. Thermochemical and catalytic properties of modified bentonites. *Chemistry, physics and technology of surface*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 196-202.
28. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Truba A.S. Kinetika razlozhenija ozona kompleksami medi(II) s immobilizovannymi na ajerosile 2-gidroksio-3-metoksibenzal'degidiminom [The kinetics of ozone decomposition with complexes of copper(II) with aerosil immobilized 2-hydroxo-3-methoxybenzaldehydeimine]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2005, vol. 10, no. 2, pp. 170-179 (in Russian).

29. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Ju., Golub A.A. Vlijanie stroenija adsorbirovannyh na poverhnost' SiO₂ kompleksov medi(II) na ih kataliticheskiju aktivnost' v reakcii razlozhenija ozona [The influence of a structure of SiO₂ surface adsorbed copper(II) complexes on their catalytic activity in the reaction of ozone decomposition]. *Teoret. i jeksperim. himija*, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 55-60 (in Russian).
30. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Truba A.S., Raskola L.A., Golub A.A. Kompleksy 3d-metallov s immobilizovannymi na ajerosile 2-gidroksi-3-metoksibenzal'iminopropilom i 4-gidroksi-3-metoksibenzal'iminopropilom v reakcii razlozhenija ozona [Complexes of 3d metals with aerosil immobilized 2-hydroxy-3-methoxybenzaldiminepropyl and 4-hydroxy-3-methoxybenzaldiminepropyl in the reaction of ozone decomposition]. *Zhurn. obshh. himii*, 2006, vol. 76, no. 8, pp. 1320-1325 (in Russian).
31. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Bandurko A.Ju. Novye metody sinteza immobilizovannyh na razlichnyh nositeljah kompleksov Cu(II), Co(II) i Mn(II) s osnovanijami Shiffa [New methods for synthesis of complexes of Cu(II), Co(II), and Mn(II) with Schiff bases immobilized on various supportd]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2006, vol. 11, no. 1, pp. 14-25 (in Russian).
32. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Samburskij S.E., Koroeva L.V. Sostojanie zakreplennogo na oksidnyh nositeljah geksametilentetramina i jeho kompleksov s Cu(II), Co(II) i Mn(II) [The state of hexamethylenetetramine anchored on oxide supports and its complexes Cu(II), Co(II), and Mn(II)]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2007, vol. 12, no. 1, pp. 40-47 (in Russian).
33. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. Nizkotemperaturnye Cu-soderzhashhie katalizatory razlozhenija ozona [Low-temperature Cu containing catalysts for ozone decomposition]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2008, vol. 13, no. 2, pp. 73-92 (in Russian).
34. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zaharija A.N., Kitajskaja V.V. Adsorbicija ionov 3d-metallov prirodnym i kislotno-modificirovannym klinoptilolitom [Adsorption of ions of 3d metals by natural and acid-modified clinoptilolite]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 3, pp. 85-91 (in Russian).
35. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Davtjan A.S., Berezina L.V. Kataliticheskaja aktivnost' zakreplennyh na bazal'tovom tufe hlorkompleksov Cu(II), Co(II) i Mn(II) [The catalytic activity of basalt tuff anchored chloride complexes of Cu(II), Co(II), and Mn(II)]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 1-2, pp. 10-16 (in Russian).
36. Rakyts'ka T., Ennan A., Raskola L., Truba A., Kytaj's'ka V. Nyz'kotemperaturnyj rozklad ozonu zakriplenymy na klinoptyloliti acydokompleksamy Cu(II) [The low-temperature ozone decomposition with clinoptilolite anchored Cu(II) acido complexes]. *Visn. L'viv. un-tu. Ser. him.*, 2010, no. 51, pp. 135-140 (in Ukrainian).
37. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Radchenko E.A. Razlozhenie ozona immobilizovannymi na ajerosile oksial'diminami [Ozone decomposition with aerosil immobilized oxyaldimines]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 2, pp. 15-22 (in Russian).
38. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. Vlijanie sostava i stroenija kompleksov kobal'ta(II) s oksial'diminopropilajerosilami na ih kataliticheskiju aktivnost' v reakcii razlozhenija ozona [The influence of the composition and structure of complexes of cobalt(II) with oxyaldiminepropyl aerosils on their catalytic activity in the reaction of ozone decomposition]. *Teoret. i jeksperim. himija*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 321-326 (in Russian).
39. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Truba A.S., Kiose T.A., Reznik L.I. Kataliticheskoe razlozhenie ozona zakreplennymi na prirodnom klinoptilolite acidokompleksami kobal'ta(II) [The catalytic ozone decomposition with natural clinoptilolite anchored cobalt(II) acido complexes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2011, no. 2, pp. 118-123 (in Russian).
40. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Dzhiga A.M., Toporov S.V. IK-spektral'noe issledovanie struktury i fazovogo sostava bentonitov Ukrainy [The IR study of the structure and phase composition of Ukrainian bentonites]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2012, vol. 17, no. 1 (41), pp. 13-19 (in Russian).
41. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Berezina L.V., Davtjan A.S. Protolitychni vlastyvoli pryrodnyh ta modyfikovnyh sorbentiv [Protolitic properties of natural and modified sorbents]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2012, vol. 17, no. 2 (42), pp. 12-17 (in Ukrainian).
42. Rakytskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskij R.M., Volkova V.Y. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples. *Chemistry, physics and technology of surface*, 2012, vol. 3, no. 4, pp. 455-462.
43. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Radchenko E.A., Strizhak A.V., Golub A.A. Antiozonantnaja aktivnost' modificirovannyh kompleksami 3d-metallov kremnezemov [The antiozonant activity of silicas modified with 3d metals]. *Zhurn. obshh. Himii*, 2013, vol. 83, no. 2, pp. 305-312 (in Russian).
44. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozhenija ozona na osnove hloridov 3d-metallov i prirodnih sorbentov [Catalysts based on chlorides of 3d metals and natural sorbents for

- the low-temperature ozone decomposition]. *Vcheni zapysky Tavrijs'kogo nacional'nogo universytetu im. V.I. Vernads'kogo. Serija „Biologija, himija”*, 2013, vol. 26 (65), no.4, pp. 358-371 (in Russian).
45. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. Modificirovannyj hloridom marganca(II) prirodnyj klinoptilolit v reakcii razlozhenija ozona [Natural clinoptilolite modified with manganese(II) chloride in the reaction of ozone decomposition]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*, 2013, vol. 4, no.3, pp. 297-304 (in Russian).
 46. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskij R.M. Adsorbicija parov vody prirodnymi i modificirovannymi hloridami marganca(II) i kobalt(II) sorbentami [The water vapor adsorption by sorbents, natural and modified with manganese(II) and cobalt(II) chlorides]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2014, no.1, pp. 131-135 (in Russian).
 47. Rakytskaya T.L., Truba A.S., Kiro S.A., Volkova V.Y. Nanostructured materials based on the solid component of welding aerosol as catalysts for low-temperature ozon decomposition. “*Oxide Materials for Electronic Engineering*”: *Proc. Int. Conf.*, Ukraine, Lviv, 2014, pp. 230-231. <http://dx.doi.org/10.1109/omee.2014.6912425>
 48. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. Phase composition and catalytic activity of nanostructured materials based on solid component of welding aerosol. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 230, pp. 279-284. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.279>
 49. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Gavrylenko M.I., Volkova V.Ja., Misharina N.O. Dynamika sorbcii' dioksydu sirky bazal'tovym tufom [The dynamics of sulfur dioxide sorption by basalt tuff]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2006, vol. 11, no. 4, pp. 5-12 (in Ukrainian).
 50. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Gavrylenko M.I., Postalatij O.M. Nyz'kotemperaturne okysnennja dioksydu sirky v prysutnosti zakriplenogo na bazal'tovomu tufi hlorydu kuprumu(II) [The low-temperature sulfur dioxide oxidation over basalt tuff anchored copper(II) chloride]. “*L'vivs'ki himichni chytannja*”: *Zb. nauk. prac' 11 nauk. konf.* [“L'viv chemical readings”: Collected scientific papers of 11th Sci. Conf.]. Ukraine, L'viv, 2007, p. T4 (in Ukrainian).
 51. Gavrylenko M.I., Kiose T.O., Rakitskaya T.L., Postalatij O.M. Sorbcija dyoksyda sery bazal'tovym tufom, impregnirovannym vodnym rastvorom geksametilentetramina [The sulfur dioxide sorption by basalt tuff impregnated with hexamethylenetetramine aqueous solution]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2008, vol. 13, no. 12, pp. 79-84 (in Russian).
 52. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Kamenjeva O.V., Myhajlova O.V. Adsorbicijni vlastyvoli pryrodnyh sorbentiv vidnosno dioksydu sirky [Adsorption properties of natural sorbents with respect to sulfur dioxide]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2011, vol. 16, no. 14, pp. 91-94 (in Ukrainian).
 53. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva Je.V., Jarych A.V., Volkova V.Ja. Modificirovannye ionami medi(II) pryrodnye sorbenty v reakcii nizkotemperaturnogo okyslenija dioksida sery [Natural sorbents modified with copper(II) ions in the reaction of sulfur dioxide oxidation]. *Vcheni zapysky Tavrijs'kogo nacional'nogo universytetu im. V.I. Vernads'kogo. Serija „Biologija, himija”*, 2013, vol. 26 (65), no.4, pp. 345-357 (in Russian).
 54. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Jarchuk A.V., Korotkova A.S. Adsorbicijnye i zashhitnye svojstva modificirovannogo klinoptilolita otноситel'no dioksida sery [Adsorption and protective properties of modified clinoptilolite with respect to sulfur dioxide]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2014, vol. 19, no. 1 (49), pp. 49-56 (in Russian).
 55. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva Je.V. Adsorbicijnye svojstva prirodnyh sorbentov otноситel'no dioksida sery i parov vody [Adsorption properties of natural sorbents with respect to sulfur dioxide]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*. 2014, vol. 5, no. 1, pp. 56-63 (in Russian).
 56. Rakytskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Y. Solid-state compositions for low-temperature sulfur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions. “*OMEE-20112*”: *Proc. Int. Conf.* Ukraine, Lviv, 2012, pp. 228-229. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
 57. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva E.V., Volkova V.Y. Natural clinoptilolite based solid-state compositions for low-temperature air purification from sulphur dioxide. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 230, pp. 291-296. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>

УДК 504.064.4

Т. П. Шаніна¹, І. Й. Сейфулліна², В. О. Кушнірьова¹¹Одеський державний екологічний університет, кафедра прикладної екології,
вул. Львівська, 15, Одеса, 65016, Україна²Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СПОСОБУ ПОВОДЖЕННЯ З ВІДХОДАМИ ПЛАСТИЧНИХ МАС

Зроблено аналіз класифікацій відходів пластичних мас за різними ознаками. Проведена кластеризація відходів полімерних матеріалів за класом небезпеки продуктів їх згоряння. На основі оцінювання впливу на навколишнє середовище та обчислення екологічного податку здійснено еколого-економічне обґрунтування вибору способу поводження з відходами пластичних мас.

Ключові слова: відходи пластичних мас, класифікація, кластеризація, спосіб поводження, еколого-економічне обґрунтування

Джерелами відходів пластичних мас є виробнича сфера та сфера обслуговування населення. Виробничі підприємства та підприємства сфери обслуговування є компактними, а населення – розподіленим джерелом відходів пластичних мас.

За місцем утворення відходи пластичних мас розділяються на 3 групи:

а) технологічні відходи виробництва, які виникають при синтезі та переробці термопластів. Вони діляться на неусувні і усувні технологічні відходи. Неусувні – це кромки, висічки, обрізки, литники, облой, грати і т.д. У галузях промисловості, що займаються виробництвом і переробкою пластмас, таких відходів утворюється від 5 до 35%. Неусувні відходи – високоякісна сировина, яка за властивостями не відрізняється від вихідного первинного полімеру. Переробка її у виробі не вимагає спеціального устаткування і проводиться на тому ж підприємстві. Усувні технологічні відходи виробництва утворюються при недотриманні технологічних режимів у процесі синтезу і переробки, тобто це – технологічний брак, який може бути зведений до мінімуму або зовсім усунутий. Технологічні відходи виробництва переробляються в різні виробі, можуть використовуватися як добавки до вихідної сировини і т.д.;

б) відходи виробничого споживання утворюються в результаті виходу з ладу виробів з полімерних матеріалів, що використовуються в різних галузях народного господарства (амортизовані шини, тара і упаковка, деталі машин, відходи сільськогосподарської плівки, мішки з-під добрив і т.д.). Ці відходи є найбільш однорідними, мало забрудненими і тому становлять найбільший інтерес з точки зору їх повторної переробки;

в) відходи суспільного споживання, які накопичуються у селітебній зоні, на підприємствах громадського харчування і т.д., а потім потрапляють на міські звалища; зрештою вони переходять в нову категорію відходів – змішані відходи [1].

За рівнем складності утилізації пластикові відходи поділяють на три основні групи:

1. Полімери з хорошими властивостями. Такі відходи є чистими, розсортованими і легко піддаються утилізації. При переробці можливе використання до 90% подібних матеріалів.

2. Полімери з середніми властивостями. До даної групи відносять відходи, що містять певну кількість забруднень і потребують сортування. Переробка цих відходів пов'язана з додатковими витратами з відбору, миття і т.д. У переробку надходить 20-30% від початкової кількості такої сировини.

3. Полімери, що важко утилізуються. Це, насамперед, сильно забруднені і змішані відходи. Їх переробка в більшості випадків не рентабельна [1].

Щорічно в Україні утворюється значна кількість полімерних відходів (табл. 1) [2], для яких не існує визначеної системи поводження. Можливі способи поводження з відходами полімерів: депонування на полігонах твердих побутових відходів (ТПВ), спалювання (з/без одержання енергії), переробка у якості вторинної сировини.

Таблиця 1

Кількісний та якісний склад відходів полімерів (2011 – 2013 р.р.)

Вид полімеру	2011	2012	2013
Поліетилен (ПЕ – 34%), т	12648	57902	13362
Поліетилентерефталат (ПЕТФ – 20,4%), т	7588,8	34741	8017,2
Комбіновані матеріали на основі паперу та картону (17%), т	6324	28951	6681
Полівінілхлорид (ПВХ – 13,6%), т	5059,2	23160,8	5344,8
Полістирол (ПС – 7,6%), т	2827,2	12942,8	2986,8
Поліпропілен (ПП – 7,4%), т	2752,8	12602,2	2908,2

Деструкція відходів полімерів в умовах депонування на полігонах дуже повільна та мало вивчена. Розрізняють декілька видів деструкції полімерних відходів, що можуть відбуватися на полігонах: механодеструкція, фотоокислювальна та біологічна деструкція [3, 4]. Продукти деструкції полімерних матеріалів служать основою для утворення в умовах полігону ТПВ цілого ряду нових хімічних сполук, у тому числі отруйних. Лише частина їх (біля 10%) залишається у тілі полігону [5], інші потрапляють у навколишнє середовище у вигляді газоподібних та розчинених (у складі фільтрату) сполук. У складі продуктів деструкції полімерних відходів в умовах полігону ідентифіковані токсичні сполуки міді, фосген, оксосульфід вуглецю [5]. На теперішній час механізм управління такими емісіями відсутній.

За кількістю утворюваного твердого залишку при спалюванні полімерні матеріали можна розділити на три групи [6]:

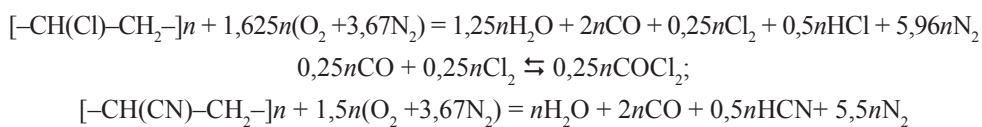
1. Полімерні матеріали, які після згоряння газової фази практично не утворюють залишку (це, в першу чергу, поліетилен, поліпропілен, метилметакрилат, полістирол);

2. Матеріали, після згоряння яких утворюється велика кількість вугільного залишку, який може продовжувати горіння чи тління в розпеченому стані (полікар-

бонат, полівінілхлорид, поліакрилонітрил, поліізоціанурати, фенопласти, а також природний полімер – деревина);

3. Полімерні матеріали, у яких утворення вугільного залишку у великій мірі залежить від умов згоряння – температури, доступу кисню, пористості матеріалу. Це характерно для поліаміду, поліефірів, поліуретанів, а також матеріалів на основі целюлози, віскози, вовни.

В продуктах горіння полімерів залежно від повноти згоряння та інших деструктивних процесів, можуть міститися найрізноманітніші токсичні речовини (CO , NO_2 , HCN , HCl , Cl_2 , COCl_2 , мономерні ланки полімерів тощо). Наприклад, при неповному згорянні полівінілхлориду чи поліакрилонітрилу можуть утворюватися дуже небезпечні речовини:



Отже, на відкритих пожежах, де кисню повітря для повного згоряння полімерів є вдосталь, утворюються в основному CO_2 , H_2O , HCl , N_2 та деякі інші речовини. При нестачі кисню можливе неповне згоряння та частковий піроліз полімерів з утворенням CO , HCN , $(\text{CN})_2$, COCl_2 , NH_3 , продукти розкладу HF , HCN , HCl , H_2 , NO , NO_2 тощо, за відсутності кисню і внаслідок деструкції полімеру можуть утворюватись різні фрагменти полімеру.

Незважаючи на різноманіття хімічних реакцій при горінні всі органічні полімери по відношенню до теплового впливу можуть бути поділені на дві групи:

1. До першої групи слід віднести полімери, які під дією тепла зазнають деструкцію з розривом зв'язків основного ланцюга і утворенням низькомолекулярних газоподібних і рідких продуктів. ПВ цього типу руйнуються при високих температурах ($300 - 600^\circ \text{C}$) практично без залишку або утворюють дуже невелику кількість нелеткого залишку (коксу). У цю групу полімерів входять поліметилметакрилат, поліметілстирол, поліоксиметилен, політетрафторетилен, поліетилентерефталат та інші полімери, які деструктують практично без залишку при відносно невеликому виході мономера.

2. Друга група включає полімери, що проявляють схильність до відщеплення відповідних атомів або груп, до реакцій циклізації, конденсації, рекомбінації та іншим типам реакцій, які призводять до утворення нелетких карбонізованих продуктів. До цієї групи полімерів належать полівініловий спирт і його похідні, хлорвміщуючі полімери вінілового і дієнового рядів, поліакрилонітрил, целюлоза і багато полімерних ароматичного та гетероароматичного з'єднання. Спільною рисою піролітичного процесу полімерів цієї групи є утворення в макромолекулах ділянок із сполученими кратними зв'язками, перехід від лінійної структури до просторово-сітчастої. На відміну від полімерів першої групи піроліз подібних високомолекулярних сполук характеризується, як правило, екзотермічним тепловим ефектом. Але такий підрозділ полімерів на зазначені групи не є суворим так як напрям хімічних реакцій може змінюватися залежно від зовнішніх умов [7].

У табл. 2 представлено інформацію про якісну характеристику продуктів спалювання пластиків [7].

Матеріали та методи дослідження

Кластеризація полімерних матеріалів за класом небезпеки продуктів їх згоряння проводилась з використанням методу К-середніх в модулі «Кластерний аналіз» спеціалізованої програми STATISTICA 6 [8].

Порівняльний аналіз відомих способів поводження з відходами полімерних матеріалів здійснювався за допомогою обчислення екологічного податку за вплив на навколишнє середовище [9].

Результати та їх обговорення

На основі даних табл. 2 нами проведено кластеризацію полімерних матеріалів за класом небезпеки продуктів їх згоряння.

Таблиця 2

Розподіл продуктів згоряння полімерних матеріалів за класами небезпечності

Клас полімерних матеріалів	Провідні компоненти	Продукти 1 класу небезпеки	Продукти 2 класу небезпеки	Продукти 3 класу небезпеки	Продукти 4 класу небезпеки
Полі-уретани	CO, CO ₂ , HCN, NO _x , NH ₃ , C ₆ H ₆ , HCHO, CH ₃ COCH ₃	HCN	C ₆ H ₆ , HCHO	NO _x	CO, CO ₂ , NH ₃ , CH ₃ COCH ₃
Полі-олефіни	CO, CO ₂ , HCHO, CH ₃ COCH ₃		HCHO		CO, CO ₂ , CH ₃ COCH ₃
Полівінілхлориди	CO, CO ₂ , HCl, C ₆ H ₆ , COCl ₂ , Cl ₂ , HCl, C ₂ H ₃ Cl ₃ O, C ₂ H ₃ Cl	C ₂ H ₃ Cl	HCl, C ₆ H ₆ , COCl ₂ , Cl ₂ , C ₂ H ₃ Cl ₃ O	HCl	CO, CO ₂
Полі-стирол	CO, CO ₂ , CHO, C ₆ H ₅ CH=CH ₂		HCHO	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	CO, CO ₂
Поліефіри	CO, CO ₂ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ -CH ₃ , NH ₃ , C ₆ H ₅ CH=CH ₂ , HCN, HCl, NO _x	HCN	C ₆ H ₆ , HCl	C ₆ H ₅ -CH ₃ , C ₆ H ₅ CH=CH ₂ , NO _x	CO, CO ₂ , NH ₃
Полі-карбонати	CO, CO ₂ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ OH, HCN, HCl, NO _x	HCN	C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ OH, HCl	NO _x	CO, CO ₂

Результатом проведеної обробки є поділ шістьох, наданих в табл. 2, класів полімерних матеріалів на два кластери з урахуванням кількості продуктів згоряння кожного з чотирьох класів небезпеки речовин. До кластеру № 1 віднесені полівінілхлориди і полікарбонати, а до кластеру № 2 – поліуретани, поліолефіни, полістирол і поліефіри. Таким чином, до кластеру № 1 були віднесені полімерні речовини, спалювання яких призводить до утворення більш небезпечніших продуктів згоряння.

Результати кластеризації у графічному вигляді представлені на рис. 1.

Екологічний податок, введений в дію Податковим Кодексом України у 2010 році, носить компенсаційний характер. Таким чином, розрахувавши розмір екологічного податку, можна визначити збиток, заподіяний навколишньому середовищу.

При депонуванні означених відходів на полігонах / звалищах ТПВ суми екологічного податку, який справляється за розміщення відходів (Прв), обчислюються

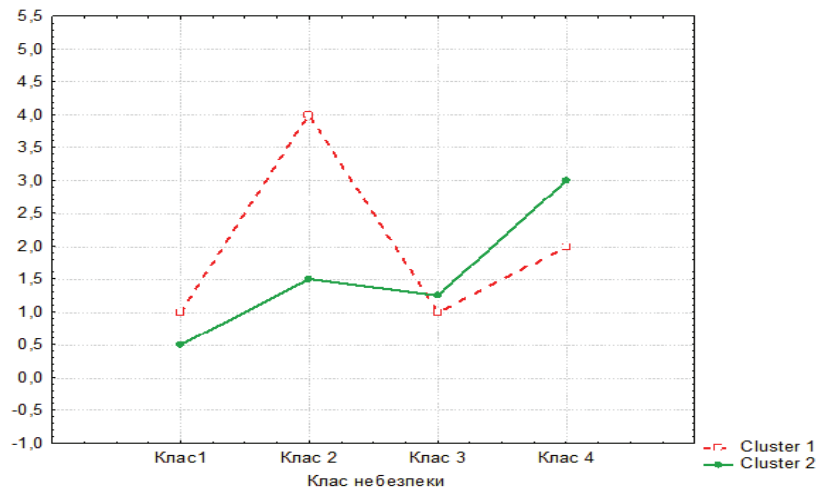


Рис. 1. Результати кластеризації полімерних матеріалів за класом небезпеки продуктів їх згоряння (по осі у надані Евклідові відстані, які дорівнюють середнім значенням кількості продуктів згоряння для кожного з чотирьох класів небезпеки)

виходячи з фактичних обсягів розміщення відходів, ставок податку та коригуючих коефіцієнтів за формулою [9]:

$$\Pi_{pv} = \sum_{i=1}^n H_{pi} \times M_{li} \times K_t \times K_o, \quad (1)$$

де H_{pi} – ставки податку в поточному році за тону і-того виду відходів, грн; M_{li} – обсяг відходів і-того виду, т; K_t – коригуючий коефіцієнт, який враховує розташування місця розміщення відходів; K_o – коригуючий коефіцієнт, що дорівнює 3 і застосовується у разі розміщення відходів на звалищах, які не забезпечують повного виключення забруднення атмосферного повітря або водних об'єктів.

На рис. 2 представлені результати розрахунків можливих збитків за розміщення відходів пластику за 2011-2013 р.р.

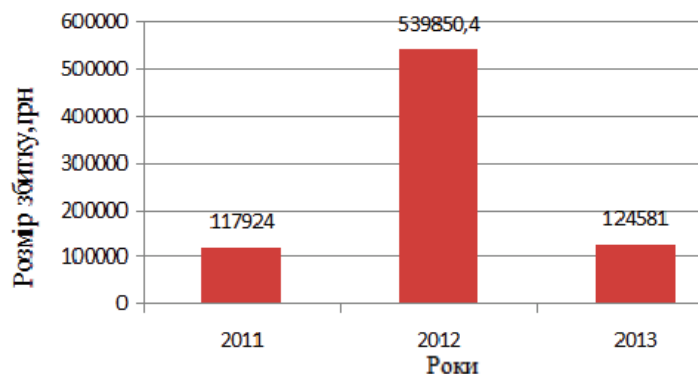


Рис. 2. Можливі збитки від розміщення відходів пластику

У разі спалювання відходів пластичних мас до атмосферного повітря надходять газоподібні продукти спалювання. За даними літератури щодо питомих викидів продуктів згоряння [7, 10 – 14]. та фактичних обсягів утворюваних відходів (табл. 1) нами були обчислені можливі кількісні характеристики викиду забруднювальних речовин, супроводжуючих спалювання двох найбільш характерних представників означених відходів (табл. 3, 4).

Суми податку, який справляється за викиди в атмосферне повітря забруднюючих речовин стаціонарними джерелами забруднення (Пвс), обчислюються виходячи з фактичних обсягів викидів та ставок податку за формулою:

$$\Pi_{\text{вс}} = \sum_{i=1}^n H_{\text{пi}} \cdot x M_i, \quad (2)$$

де $H_{\text{пi}}$ – ставки податку в поточному році за тону і-тої забруднювальної речовини, грн; M_i – фактичний обсяг викиду і-тої забруднюючої речовини, т.

У таблицях 5, 6 представлені результати розрахунків можливих збитків від викидів продуктів спалювання відходів полівінілхлориду та полістиролу за 2011-2013 рр.

Таблиця 3
Можлива кількість продуктів спалювання відходів ПВХ за 2011-2013 роки, т

Склад продуктів горіння	Питомий викид ЗР, мг/г	2011	2012	2013
Оксид вуглецю (CO)	3,13	15,85	72,56	16,75
Вінілхлорид	1,12	5,68	25,99	6,00
Хлорацетальдегід	0,74	3,77	17,25	3,98
Трихлорацетальдегід	0,57	2,86	13,10	3,02
Діхлорацетальдегід	0,45	2,26	10,36	2,39
Діхлорацетон	0,34	1,73	7,94	1,83
Діхлоргексан	1,11	5,62	25,72	5,93
Діхлорпентан	1,14	5,77	26,42	6,10
Хлоропрен	2,13	10,79	49,40	11,40
Хлороформ	0,78	3,92	17,96	4,14
Епіхлоргідрин	0,21	1,07	4,88	1,13
Хлорпропілен	1,23	6,23	28,52	6,58
Хлорацетон	0,17	0,87	3,97	0,92
Діоксид вуглецю	0,76	3,86	17,66	4,08
Сухий залишок		14,45	66,17	15,27

Сумарні можливі збитки, заподіяні атмосферному повітрю внаслідок спалювання відходів пластиків, які утворилися у 2011 – 2013 р.р., складають 342,9, 15698,3 та 3622,7 тис. грн., відповідно.

Таблиця 4

Можлива кількість продуктів спалювання відходів полістиролу за 2011 – 2013 роки, т

Склад продуктів горіння	Питомий викид ЗР, мг/г	2011	2012	2013
Вуглеводні аліфатичні	62,3	176,13	806,34	186,08
Бензол	52,5	148,43	679,50	156,81
Оксид вуглецю (II)	100	282,72	1294,28	298,68
Діоксид вуглецю	220	621,98	2847,42	657,10
Стирол	85,1	240,59	1101,43	254,18
Мезитилен (триметилбензол)	2,83	8,00	36,63	8,45
Ацетон	0,073	0,21	0,94	0,22
Пропанол, бутанол	0,02	0,06	0,26	0,06
Бутилацетат	0,012	0,03	0,16	0,04
Ціанистий водень	0,14	0,40	1,81	0,42
Формальдегід	0,09	0,25	1,16	0,27
Азоту оксиди	0,01	0,03	0,13	0,03

Таблиця 5

Можливі збитки від викидів в атмосферне повітря продуктів спалювання відходів ПВХ

Продукт горіння	Ставка податку, грн./т	2011, грн./рік	2012, грн./рік	2013, грн./рік
Оксид вуглецю (CO)	58,54	927,89	4247,83	980,27
Вінілхлорид	11113,26	63092,97	288836,93	66654,68
Хлорацетальдегід	2545,11	9590,56	43905,19	10131,97
Трихлорацетальдегід	2545,11	7281,72	33335,42	7692,79
Діхлорацетальдегід	2545,11	5759,41	26366,34	6084,54
Діхлорацетон	11113,26	19276,87	88248,68	20365,08
Діхлоргексан	2545,11	14297,04	65451,26	15104,14
Діхлорпентан	2545,11	14690,31	67251,60	15519,60
Хлоропрен	11113,26	119926,51	549018,39	126696,55
Хлороформ	2545,11	9983,83	45705,54	10547,43
Епіхлоргідрин	2545,11	2714,79	12428,19	2868,04
Хлорпропілен	2545,11	15857,41	72594,56	16752,59
Хлорацетон	2545,11	2207,35	10105,16	2331,96
Діоксид вуглецю	0,26	1,00	4,59	1,06
Сухий залишок	58,54	846,19	3873,81	893,96
Всього		286453,87	1311373,49	302624,65

Вторинна переробка передбачає використання відходів полімерних матеріалів як основної чи допоміжної сировини для випуску нової продукції, тобто як вторинних матеріальних ресурсів. Відомо [15], що ціна вторинної полімерної сировини коливається від 2 до 19 грн/кг, що у 1,5 – 4 рази нижче ніж ціна на первинну сировину [16].

Таблиця 6

**Можливі збитки від викидів в атмосферне повітря продуктів
спалювання відходів полістиролу, грн**

Склад продуктів горіння	Ставка податку, грн./т	2011	2012	2013
Вуглеводні аліфатичні	87,81	176,13	806,34	186,08
Бензол	2545,11	148,43	679,50	156,81
Оксид вуглецю (II)	58,54	282,72	1294,28	298,68
Діоксид вуглецю	0,26	621,98	2847,42	657,10
Стирол	11346,13	240,59	1101,43	254,18
Мезитилен (триметилбензол)	87,81	8,00	36,63	8,45
Ацетон	582,83	0,21	0,94	0,22
Пропанол, бутанол	379,22	0,06	0,26	0,06
Бутилацетат	349,96	0,03	0,16	0,04
Ціанистий водень	2545,11	1007,37	4611,72	1064,24
Формальдегід	3846,95	978,85	4481,13	1034,11
Азоту оксиди	1553,79	43,93	201,10	46,41
Всього		3142649,4	14386913,8	3320057,03

Нами розраховано можливий прибуток від продажу вторинної сировини, одержаної з полімерних відходів, що утворилися за 2011-2013 рр., за умови, що при переробці 1 кг відходів одержується 0,8 кг вторинної сировини (табл. 7).

Таблиця 7

**Можливий прибуток від продажу вторинної сировини, одержаної з полімерних відходів,
що утворилися у 2011-2013 рр., грн.**

Вид полімеру	2011	2012	2013
Поліетилен	80947,2	370572,8	85516,8
Поліетилентерефталат	30355,2	138964	32068,8
Полівінілхлорид	32378,9	148229,1	34206,72
Полістирол	16963,2	77656,8	17920,8
Поліпропілен	14314,6	65531,44	15122,64
Всього	174959,0	800954,2	184835,8

Тобто, економія при закупівлі вторинної полімерної сировини замість первинної склала б у 2011 – 2013 рр. 352,6, 1614,3 та 372,5 тис. грн., відповідно. Загальна результативність розглянутих способів поводження з полімерними відходами показана на рис. 3.

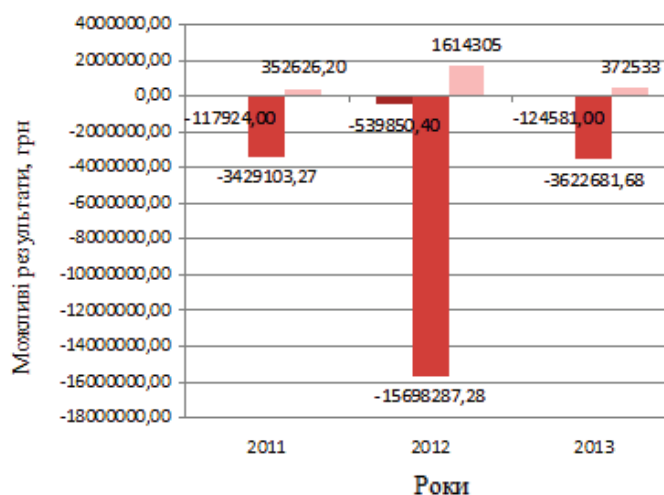


Рис. 3. Результативність використання різних методів поводження з полімерними відходами

Отже, проведений аналіз підтверджує, що розміщення на полігонах/звалищах ТПВ та спалювання полімерних відходів є неефективними методами поводження з відходами, які призводять до значного навантаження на оточуюче середовище та супроводжуються економічними збитками за розміщення відходів та викиди продуктів їх спалювання.

При цьому доцільним є розглядання відходів пластичних мас для одержання вторинної сировини. Перевагами використання цього методу є економія паливно-енергетичних ресурсів і природної сировини; зниження рівня забруднення довкілля відходами споживання і виробництва; створення нових робочих місць; отримання прибутку переробниками та економія для покупців вторинної сировини, одержаної з відходів.

Література

1. Сметанин В.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления. – М.: Колос, 2000. – 232 с.
2. Утворення та утилізація відходів за матеріалами. Архів. Держстат України, – 1998-2015. [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2013/ns_rik/ns_u/arch_utvut_u.html
3. Бабаев В.Н., Горюх Н.П., Коваленко Ю.Л. Полимерные отходы в коммунальном хозяйстве города. – Харьков: ХНАГХ, 2004. – 375 с.
4. Армишева Г.Т. Исследование разложения отходов из поливинилхлорида // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. -2014. – № 4. С.141-150.
5. Сурков А.А., Слюсарь Н.Н., Полягалов С.В. Деструкция полимерных материалов в условиях- полигона ТБО // Вестник ПНИПУ. Урбанистика. -2012. – №3. С.74-82.

6. Шафран Л.М. Токсикология горения: Основные задачи и перспективы развития // Актуальные проблемы транспортной медицины: окружающая среда; профессиональное здоровье; патология. – 2006. – № 4 (6). – С. 23-32.
7. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. – М.: «Химия», 1981. – 272с.
8. Боровиков В.П. STATISTICA для студентов и инженеров – М.: КомпьютерПресс. – 2001. – 301 с.
9. Податковий кодекс від 02.12.2010 р. № 2755-VI Розділ VIII [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://sfs.gov.ua/nk/rozdil-viii--ekologichniy-poda/>
10. Пономаренко А.Н., Басалаева Л.В., Лобуренко А.П., Пресняк И.С. Методика оценки токсичности продуктов горения отходов полимерных материалов как источника токсических веществ в эколого-гигиенических исследованиях // Актуальні проблеми транспортної медицини. – 2008. – № 1 (11). – С. 38-43.
11. Шафран Л.М., Басалаева Л.В., Кона М.Р. Сравнительные санитарно-гигиенические исследования газообразных продуктов термоокислительной деструкции и пиролиза полимерных материалов // Актуальні проблеми транспортної медицини. – 2009. – № 4. – С. 124-131.
12. Волощенко О.І., Ляшенко В.І., Голіченков О.М. Методичні підходи до вивчення до вивчення токсичності продуктів горіння полімерних матеріалів // Гігієна населених місць. – 2011. – № 57. – С.169 – 174.
13. Ляшенко В.І., Голіченков О.М., Волощенко О.І. Полімерні будівельні матеріали як небезпечний хімічний фактор середовища перебування людини за умов пожеж // Гігієна населених місць.- 2012. – № 59. – С.138 – 145.
14. Шафран Л.М., Басалаева Л.В., Кона М.Р. Сравнительные санитарно-гигиенические исследования газообразных продуктов термоокислительной деструкции и пиролиза полимерных материалов // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2009. – № 4. – с. 125 – 131.
15. Вторинна полімерна сировина: [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ua.all.biz/uk/vtorynna-polimerna-syrovyna-bgg1075834>
16. Сироль С.Р. Эффективность промышленного производства с использованием вторичных ресурсов // Автореф. дис. ... канд. эконом. наук – Санкт-Петербург, 2012. 19 с.

Стаття надійшла до редакції 02.04.15

Т. П. Шанина¹, И. И. Сейфуллина², В. А. Кушнырева¹

¹Одесский государственный экологический университет, кафедра прикладной экологии, ул. Львовская, 15, Одесса, 65016, Украина

²Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СПОСОБА ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ ПЛАСТИЧНЫХ МАСС

Сделан анализ классификаций отходов пластичных масс по разным признакам. Проведена кластеризация отходов полимерных материалов по классам опасности продуктов их сгорания. На основе оценивания влияния на окружающую среду и расчета экологического налога осуществлено эколого-экономическое обоснование выбора способа обращения с отходами пластичных масс.

Ключевые слова: отходы пластичных масс, классификация, кластеризация, способ обращения, эколого-экономическое обоснование

T. P. Shanina¹, I. I. Seyfullina², V. A. Kushnyreva¹

¹Odesa state environmental university, department of the applied ecology, Lvovskaya St., 15, Odessa, 65016, Ukraine

²Odesa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

ECOLOGICAL AND ECONOMIC SUBSTANTIATION OF SELECTION OF THE METHOD FOR PLASTIC WASTE MANAGEMENT

Analysis of the classifications of plastic waste from production and consumption is made by various criteria. **Distinctive features of the specified waste behavior under various treatment methods** (deposition at landfill, incineration and recycling) are discussed. Clustering of the polymeric waste by hazard categories of the combustion products is performed. The polyvinyl-chlorides and polycarbonates which generate the most hazardous products under the combustion are singled out in a particular cluster. **The qualitative and quantitative description** of the plastic waste generated in Ukraine from 2011 to 2013 is provided. Gross **emissions** of the polyvinylchloride and polystyrene waste incineration products are calculated. Evaluation of the environmental damage resulting from implementation of various methods for plastic waste management is based on an environmental tax rate having a compensatory nature. Potential profit from selling the secondary raw materials, produced from plastic waste, is analysed. Ranking of the potential methods for plastic waste management is presented in the context of ecological and economic substantiation: the most preferable method is production of secondary raw materials (recycled resources); the least preferable one is incineration of the specified wastes.

Keywords: plastic waste, classification, clustering, treatment method, ecological and economic substantiation.

REFERENCES

1. Smetanin V.I. Zashchita okruzhayushey sredy ot othodov proizvodstva i potrebleniya. – M.: Kolos, 2000. – 232 s.
2. Utvorenniya ta utilizatsiya vidhodiv za materialami. Arhiv. Derzhstat Ukrayini, – 1998-2015. [Elektronniy resurs] – Pezhim dostupu: http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2013/ns_rik/ns_u/arch_utvut_u.html
3. Babaeв V.N., Goroh N.P., Kovalenko Yu.L. Polimernyye othody v kommunalnom hozyaystve goroda. – Harkov: HNAGH, 2004. – 375 s.
4. Armisheva G.T. Issledovanie razlozheniya othodov iz polivinilhlorida // Vestnik PNIPU. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika. -2014. – № 4. S.141-150.
5. Surkov A.A., Slyusar N.N., Polyigalov S.V. Destruktsiya polimernykh materialov v usloviyakh poligona TBO // Vestnik PNIPU. Urbanistika. -2012. – №3. S.74-82.
6. Shafran L.M. Toksikologiya goreniya: Osnovnyye zadachi i perspektivy razvitiya // Aktualnyye problemy transportnoy meditsiny: okruzhayushchaya sreda; professionalnoe zdorove; patologiya.. – 2006. – № 4 (6). – S. 23-32.
7. Demidov P.G., Shandyiba V.A., Scheglov P.P. Gorenienie i svoystva goryuchih veschestv. – M.: «Himiya», 1981. – 272s.
8. Borovikov V.P. STATISTICA dlya studentov i inzhenerov – M.: KompyuterPress. – 2001. – 301 s.
9. Podatkoviyy kodeks vid 02.12.2010 r. # 2755-VI Rozdil VIII [Elektronniy resurs] – Rezhim dostupu: <http://sfs.gov.ua/nk/rozdil-viii--ekologichniy-poda/>
10. Ponomarenko A.N., Basalaeva L.V., Loburenko A.P., Presnyak I.S. Metodika otsenki toksichnosti produktov goreniya othodov polimernykh materialov kak istochnika toksicheskikh veschestv v ekologo-gigienicheskikh issledovaniyakh // Aktualni problemi transportnoy meditsiny. – 2008. – № 1 (11). – S. 38-43.
11. Shafran L.M., Basalaeva L.V., Kopa M.R. Sravnitelnyye sanitarno-gigienicheskie issledovaniya gazoobraznykh produktov termookislitelnoy destrukttsii i piroliza polimernykh materialov // Aktualni problemi transportnoy meditsiny. – 2009. – № 4. – S. 124-131.

12. Voloschenko O.I., Lyashenko V.I., Golichenkov O.M. Metodichni pidhodi do vivchennya toksichnosti produktiv gorinnya polimernih materialiv // *Gigiena naselenih mist.* – 2011. – # 57. – S.169 – 174.
13. Lyashenko V.I., Golichenkov O.M., Voloschenko O.I. Polimerni budivelni materiali yak nebezpechniy himichniy faktor seredovischa perebuvannya lyudini za umov pozhezh // *Gigiena naselenih mist.* – 2012. – # 59. – S.138 – 145.
14. Shafran L.M. Basalaeva L.V., Kopa M.R. Sravnitelnyie sanitarno-gigienicheskie issledovaniya gazoobraznyih produktov termookislitel'noy destruktzii i piroliza polimernyih materialov // *Aktualnyie problemyi transportnoy meditsinyi.* – 2009. – # 4. – s. 125 – 131.
15. Vtorinna polimerna sirovina: [Elektronniy resurs]. – Rezhim dostupu: <http://www.ua.all.biz/uk/vtorynna-polimerna-syrovyna-bgg1075834>
16. Sirol S.R. Effektivnost promyshlennogo proizvodstva s ispolzovaniem vtorichnyih resursov // *Avtoref. dis. ... kand. ekonom. nauk* – Sankt-Peterburg, 2012. 19 s.

УДК 546.224-31

Р. Е. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовский¹¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека,
ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082
e-mail: rek@onu.edu.ua

ХЕМОСОРБЦИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) ВОДОЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ. КОНСТАНТА ГЕНРИ

В статических условиях исследована хемосорбция оксида серы (IV) водой при 298 К. Построены диаграммы компонентного состава водных растворов оксида серы (IV) в зависимости от общего содержания SO_2 . Получены концентрационные зависимости эффективной константы Генри ($H_{\text{SO}_2}^*$) в системе $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Сделана оценка вклада гидросульфит- и пиросульфит-ионов в $H_{\text{SO}_2}^*$. Получены зависимости констант Генри, диссоциации $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и димеризации HSO_3^- от ионной силы раствора. Определено численное значение термодинамической константы Генри.

Ключевые слова: оксид серы (IV), водные растворы, ионно-молекулярный состав, константа Генри.

Перспективными хемосорбентами оксида серы (IV) являются N,O-содержащие органические основания (Am) и их водные растворы. Абсорбция оксида серы (IV) водой и водными растворами представляет наряду с практической значимостью и теоретический интерес [1].

Ранее нами детально изучена хемосорбция 100 % SO_2 водными растворами N,O-содержащих органических оснований (амидов, этаноламинов, ди- и полиаминов): определен состав и природа образующихся соединений, проведена оценка их относительной устойчивости, выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами индивидуальные продукты взаимодействия; довольно подробно описаны химические процессы, протекающие в водной фазе [2-5].

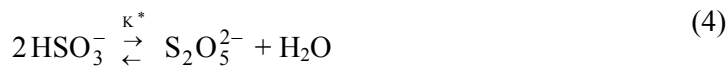
Вопросам растворения SO_2 в воде и водных растворах посвящено большое количество работ. Механизм растворения оксида серы (IV) в воде и водных растворах в ионном виде довольно хорошо описан авторами работ [6-8], который в общих чертах можно представить в следующем виде:

Газо-жидкостное равновесие



где $\text{SO}_2^{\text{г}}$, $\text{SO}_2^{\text{ж}}$ – оксид серы (IV) в газовой фазе и растворенный в воде соответственно. Стадия физического растворения (уравнение 1) быстрая и подчиняется закону Генри [9].

Межмолекулярное и ион-молекулярное равновесие



Согласно закону действующих масс:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}, \quad (6)$$

$$K^* = \frac{[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]^2}, \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}. \quad (8)$$

Общее содержание растворенного SO_2 в воде равно:

$$Q_{\text{SO}_2} = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (9)$$

С другой стороны:

$$Q_{\text{SO}_2} = \eta \cdot [\text{SO}_2^*] = \eta \cdot H_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{SO}_2}. \quad (10)$$

где H_{SO_2} – константа Генри; p_{SO_2} – парциальное давление SO_2 в газо-воздушной смеси (ГВС); η – отношение общего содержания SO_2 к концентрации SO_2^* в растворе [10].

Согласно уравнениям (6)-(8), выражения для $[\text{HSO}_3^-]$, $[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]$ и $[\text{SO}_3^{2-}]$ через $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ имеют вид:

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_1 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]}; \quad (11)$$

$$[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] = K^* \cdot [\text{HSO}_3^-]^2 = K^* \cdot \left(\frac{K_1 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]} \right)^2; \quad (12)$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2}. \quad (13)$$

В итоге уравнение (9) с учетом (11) – (13) преобразуется в (14):

$$Q_{SO_2} = [SO_2 \cdot H_2O] + \frac{K_1 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} + 2K^* \cdot \left(\frac{K_1 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} \right)^2 + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} \quad (14)$$

Разделив левую и правую части уравнения (9) на $[SO_2 \cdot H_2O]$, получаем:

$$\frac{Q_{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + 2K^* \cdot \frac{K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \quad (15)$$

Величина η без учета процесса образования пиросульфит-ионов (уравнение 4) определяется выражением следующего вида [10]:

$$\eta = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2 \cdot H_2O]} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \quad (16)$$

Очевидно, авторы [10, 11] (как и многие другие) пренебрегают образованием пиросульфит-ионов в водных растворах.

Условие электронейтральности для системы “ $H_2O - SO_2$ ” имеет вид:

$$[H^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[S_2O_5^{2-}] + 2[SO_3^{2-}]. \quad (17)$$

Пренебрегая вкладом гидроксид-ионов и сульфит-ионов в области $pH < 4,0$ [12], из уравнений (9) и (17), получаем:

$$[SO_2 \cdot H_2O] = Q_{SO_2} - [H^+]. \quad (18)$$

Эффективная константа Генри численно равна отношению Q_{SO_2} к $[SO_2^r]$, определяется согласно [10, 11]:

$$H_{S(IV)}^* = \frac{Q_{SO_2}}{[SO_2^r]} = \frac{Q_{SO_2}}{p_{SO_2}} = H_{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right) \quad (19)$$

С другой стороны, учитывая образование пиросульфит-ионов, уравнения (16) и (19) принимают вид (20) и (21), соответственно.

$$\eta = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \quad (20)$$

$$H_{S(IV)}^* = H_{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right), \quad (21)$$

Необходимо отметить, что авторы [11] определяли $H_{S(IV)}^*$ расчетным путем по уравнению (19). Правильность уравнения (19) никем не проверялась.

С целью более детального исследования гетерогенного равновесия в системе “ $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ” и проверки выше написанного проведены исследования взаимодействия SO_2 с водой при 298 К.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали коммерческий оксид серы (IV) из баллона после предварительной очистки и осушки согласно методике [12]. Для получения дистиллята, не содержащего растворенного кислорода и оксида углерода (IV), через него барботировали азот (предварительно очищенный путём пропускания через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция) или предварительно воду кипятили на протяжении нескольких часов [13]. Разрушение органических примесей и связывание присутствующих в дистиллированной воде ионов NH_4^+ и Cl^- проводили по методике [13].

Для исследования процесса взаимодействия оксида серы (IV) с водой при различных парциальных давлениях в статических условиях использовалась экспериментальная установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

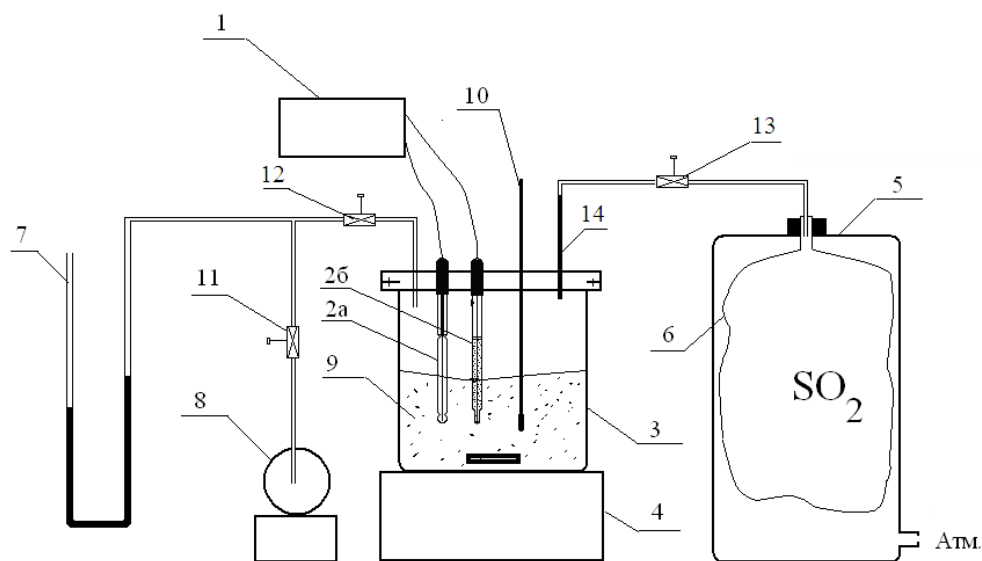


Рис. 1. Принципиальная схема установки потенциометрического исследования хемосорбции SO_2 из ГВС модельными растворами в статических условиях:

1 – pH – метр; 2а – стеклянный электрод; 2б – хлоридсеребряный электрод; 3 – герметичная электрохимическая ячейка; 4 – электрическая мешалка; 5 – стеклянная емкость; 6 – вялая мембрана, заполненная 100 % SO_2 ; 7 – ртутный манометр; 8 – микрокомпрессор; 9 – модельный раствор; 10 – термометр; 11, 12, 13 – краны, 14-капилляр.

Работа установки происходит следующим образом. При закрытых кранах 11, 12, 13 включаются рН – метр 1 и мешалка 4, определяется начальное значение рН модельного раствора 9 при установившемся значении температуры, контролируемой по показаниям термометра 10. Затем открываются краны 11 и 12 и с помощью микрокомпрессора 8 в электрохимической ячейке 3 устанавливается необходимое разрежение, соответствующее задаваемому парциальному давлению оксида серы (IV). Его величина контролируется ртутным манометром 7. Закрывается кран 11 и открывается кран 13, сообщаящий ячейку с SO_2 , находящимся внутри вялой мембраны из полимерного материала (ПВХ) в стеклянной емкости 5. Параметры электрохимической ячейки: внутренний диаметр (d) 60 мм, высота (h) 70 мм. Объем модельного раствора 100 мл. Перепад уровней в ртутном манометре фиксировался с помощью катетометра КМ-8.

По мере расходования SO_2 , при протекании химической реакции с модельным раствором падение заданного парциального давления газа в системе автоматически компенсируется его поступлением из вялой мембраны под действием атмосферного давления.

Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра рН-121. Исследования проводились при 298 К; парциальные давления оксида серы (IV) составляли, кПа: 3,325, 6,5, 13,3, 19,95 и 26,6.

Каждый опыт проводили не менее трех раз. Установлено, что статистическая ошибка эксперимента составляла не более 2,3 % при $Q_{SO_2} \geq 0,001$ М во всех случаях.

О количестве поглотившегося хемосорбционной системой SO_2 судили по данным предварительно проведенного потенциометрического титрования модельного раствора по методике [3] (рис. 2). Количество вступившего в реакцию SO_2 определяли через каждые 15-30 с йодометрически [14] и по методу Шенигера [15].

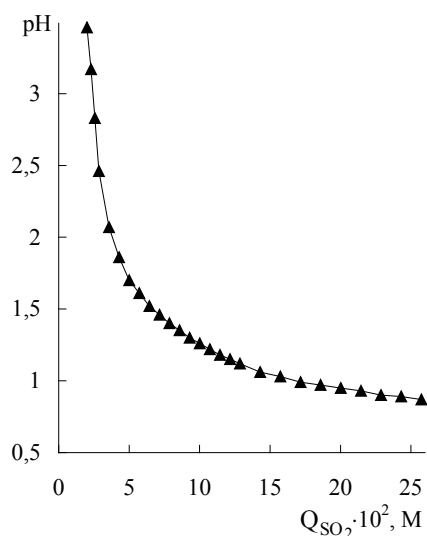


Рис. 2. рН-метрическая кривая титрования воды газообразным SO_2 при 298 К.

Экспериментальным путем установлено, что повышение интенсивности перемешивания более 200 об·мин⁻¹ практически не влияло на ход рН-метрических кривых, т.е. можно сделать вывод, что процесс взаимодействия оксида серы (IV) с водой в этих условиях протекает в кинетической области. Скорость оборотов мешалки составляла во всех дальнейших исследованиях 400 об·мин⁻¹. Кроме того, авторами [9] утверждается, что при концентрациях SO₂ в газовой фазе выше ≈ 4 % (об.) общая скорость процесса растворения оксида серы (IV) в водных растворах лимитируется скоростью стадии его гидратации.

Кинетические кривые поглощения SO₂ водой приведены на рис. 3. Согласно полученным данным, ход кинетических кривых и время достижения насыщения зависит от парциального давления оксида серы (IV) в ГВС. При наступлении фазового равновесия газ-жидкость зависимости $Q_{SO_2} = f(p_{SO_2})$ и $pH = f(p_{SO_2})$ описываются уравнениями (22) и (23), соответственно. Параметры уравнений (22) и (23) представлены в табл. 1.

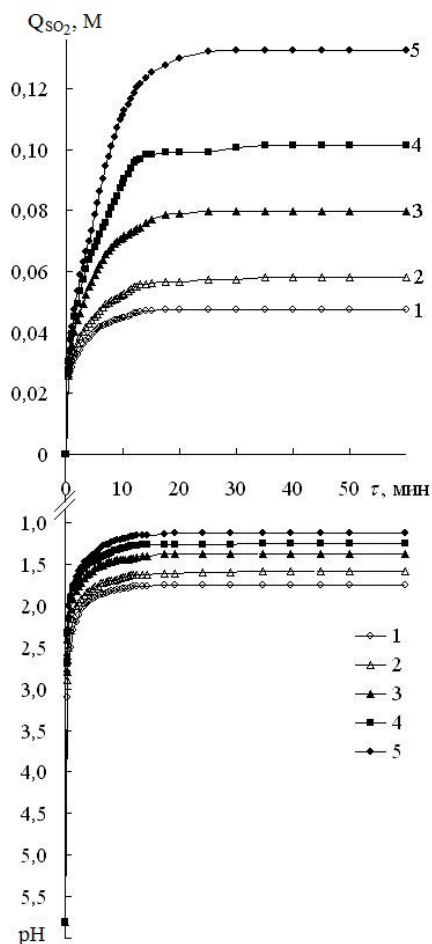


Рис. 3. Изотермы хемосорбции SO₂ водой при 298 К. $p(SO_2)$, кПа: 3,325 (1); 6,5 (2); 13,3 (3); 19,95 (4); 26,6 (5).

$$Q_{SO_2} = A_i + B_i \cdot p_{SO_2} + C_i \cdot (p_{SO_2})^2 \quad (22)$$

$$pH = A_i + B_i \cdot p_{SO_2} + C_i \cdot (p_{SO_2})^2 \quad (23)$$

Для исследованной системы получена зависимость $H_{S(IV)}^* = f\left(\frac{1}{[H^+]}\right)$ (рис. 4), которая описывается уравнением вида:

$$H_{S(IV)}^* = A_i \cdot \left(1 + \frac{B_i}{[H^+]} + \frac{C_i}{[H^+]^2}\right), \quad (24)$$

параметры которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов A_i , B_i и C_i в уравнении (22-24)^а

Уравнение	A_i	B_i	C_i	R^2	n
(22)	$3,86 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$	0,9998	5
(23)	1,87	$-4,12 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-10}$	0,9974	5
(24)	$5,76 \cdot 10^{-6}$	$-2,54 \cdot 10^{-2}$	$8,36 \cdot 10^{-4}$	0,9954	36

Примечание. а) R – величина достоверности аппроксимации, n – количество точек

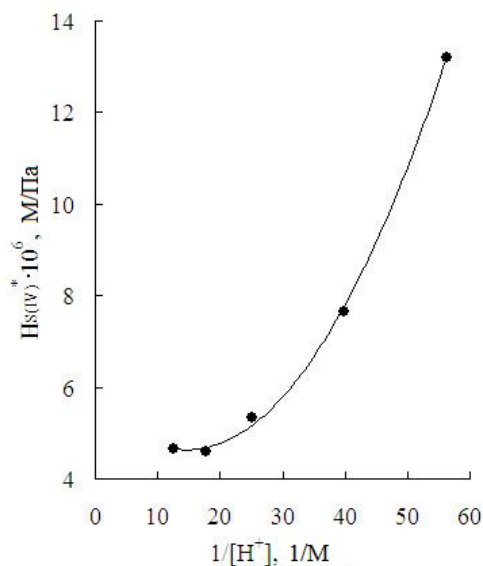


Рис. 4. Зависимость эффективной константы Генри ($H_{S(IV)}^*$, МПа) от кислотности среды в системе $SO_2 - H_2O$ при 298 К.

Согласно полученным данным, учитывая идентичность уравнений (19) и (24), для системы $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ рассчитанная $H_{\text{SO}_2} = 5,76 \cdot 10^{-6}$ М/Па (в $\approx 2,06 \div 2,57$ раза меньше значения [10, 11, 16]), а константы равновесий (6) и (8) ($K_1 = B_i$ и $K_2 = C_i/B_i$, соответственно) приобретают отрицательные значения. Последнее говорит о неадекватности модели авторов [10, 11], вероятно, не учитывающей образования пиросульфит-ионов (уравнение 8) в области $\text{pH} < 7,0$.

Для получения зависимости $H_{\text{S(IV)}}^* = f\left(\frac{1}{[\text{H}^+]}, \frac{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2}\right)$ были обработаны данные, приведенные на рис. 3. Значения $[\text{H}^+]$ и Q_{SO_2} для промежуточных p_{SO_2} (отличных от приведенных на рис. 3) рассчитаны с использованием выше описанных зависимостей (22) и (23). В результате проведения указанных операций получена графическая зависимость (рис. 5), которая описывается уравнением (25), параметры которого представлены в табл. 2.

$$H_{\text{S(IV)}}^* = A_i \cdot \left(1 + \frac{B_i}{[\text{H}^+]} + \frac{C_i \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2}\right) \quad (25)$$

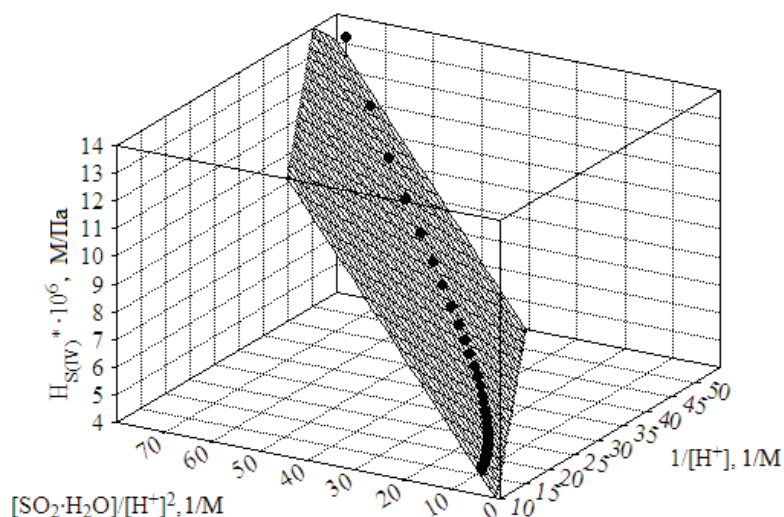


Рис. 5. Изотерма хемосорбции SO_2 водой при 298 К.

Учитывая идентичность уравнений (21) и (25) и пренебрегая вкладом сульфит-ионов ($\text{pH} < 1,75$), константа Генри численно равна $5,87 \cdot 10^{-6}$ М/Па, а $K_1 = 7,77 \cdot 10^{-2}$. Однако, согласно полученным данным, K^* (численно равное $\frac{C_i}{2 \cdot K_1^2}$) приобретает отрицательное значение. Очевидно, указанное связано с тем, что в данном случае при проведении расчетов не учитывались коэффициенты активности ионов.

Путем обработки экспериментальных данных (рис. 3) получены графические зависимости $\eta = f\left(\frac{1}{[H^+]}\right)$ и $\eta = f\left(\frac{1}{[H^+]}, \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2}\right)$, представленные на рис. 6 и 7, соответственно, которые описываются уравнениями (26) и (27), параметры которых представлены в табл. 2.

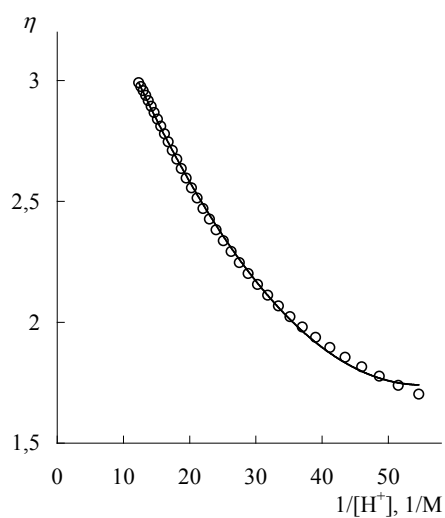


Рис. 6. Зависимость η от кислотности среды в системе $SO_2 - H_2O$ при 298 К.

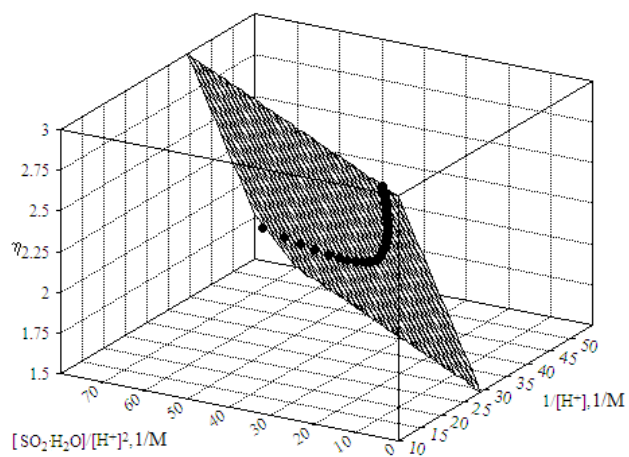


Рис. 7. Концентрационная зависимость η в системе $SO_2 - H_2O$ при 298 К.

$$\eta = A_i + \frac{B_i}{[H^+]} + \frac{C_i}{[H^+]^2} \quad (26)$$

$$\eta = A_i + \frac{B_i}{[H^+]} + \frac{C_i \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} \quad (27)$$

Таблица 2

Значения коэффициентов A_i , B_i и C_i в уравнениях (25)-(27)

Уравнение	A_i	B_i	C_i	R^2	n
(25)	$5,87 \cdot 10^{-6}$	$-3,49 \cdot 10^{-2}$	$3,92 \cdot 10^{-2}$	0,9976	36
(26)	3,81	$-7,53 \cdot 10^{-2}$	$6,84 \cdot 10^{-4}$	0,9989	36
(27)	3,78	$-7,84 \cdot 10^{-2}$	$2,88 \cdot 10^{-2}$	0,9991	36

Согласно данным, представленным в табл. 2, полученные уравнения (26) и (27) с довольно большой точностью (судя по значениям R^2) описывают полученные зависимости, причем свободные члены примерно одинаковы (значения A_i). Это же касается и множителей у $\frac{1}{[H^+]}$ (значения B_i).

Сопоставляя уравнения (27) и (20), следует отметить отличие свободного члена в (27) от ожидаемой единицы (1), а K_1' (равное B_i) приобретает отрицательное значение. Указанное, вероятно, связано с тем, что K_1 и K^* в уравнении (20) являются не термодинамическими константами, а концентрационными, зависящими от Q_{SO_2} [17]. Последнее также объясняет описанное выше отрицательное значение K^* , которое не соответствует ожидаемому положительному значению в (26).

Необходимо отметить, что вклад гидросульфит- и пиросульфит-ионов в $H_{S(IV)}^*$ и η сопоставим, на что указывают значения коэффициентов B_i и C_i уравнений (25) и (27) (табл. 2).

Очевидно, отмеченное выше связано с тем, что предыдущими исследователями [10, 11, 18-21] в качестве поглотительных систем использовались не чистая вода, а водные растворы щелочей и/или солей. Кроме того, как уже говорилось, авторы [10, 11, 18-21] при расчете равновесия в системе $SO_2 - H_2O$ не учитывали образование пиросульфит-ионов (уравнение 8) в области $pH < 7,0$.

Учитывая закон действующих масс (уравнения 6-8), уравнения материального баланса по сере (9) и условие электронейтральности (17), получаем систему уравнений (6-8, 9, 17).

Решение системы уравнений (6-8, 9, 17) псевдоградиентным методом, сущность которого подробно описана в работе [7], позволило рассчитать компонентный состав и концентрационные константы K_1 и K^* . На основе полученных данных были построены диаграммы компонентного состава водных растворов оксида серы (IV) при 298 К (рис. 8).

$$N_{SO_2 \cdot H_2O} = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{Q_{SO_2}} \quad (28)$$

$$N_{HSO_3^-} = \frac{[HSO_3^-]}{Q_{SO_2}} \quad (29)$$

$$N_{S_2O_5^{2-}} = \frac{2[S_2O_5^{2-}]}{Q_{SO_2}} \quad (30)$$

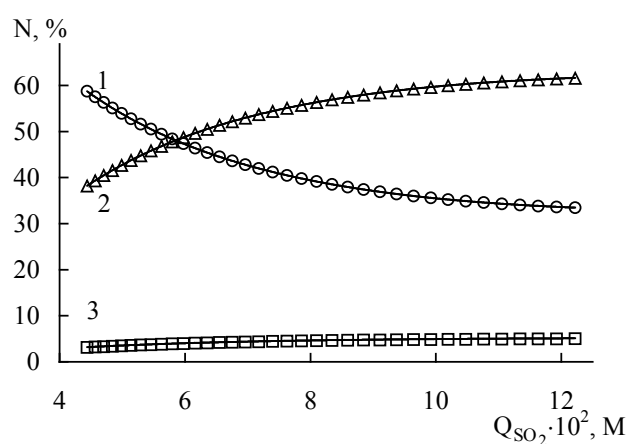


Рис. 8. Диаграмма состава водных растворов оксида серы (IV) в зависимости от Q_{SO_2} при 298 К.
 N – мольная доля: $SO_2 \cdot H_2O$ (1), HSO_3^- (2), $S_2O_5^{2-}$ (3)
 относительно общего содержания SO_2 в системе.

Из данных, представленных на рис. 8, видно, что в системе SO_2-H_2O при $Q_{SO_2} \leq 0,058$ М наблюдается следующая закономерность: $N_{HSO_3^-} < N_{S_2O_5^{2-}} < N_{SO_2 \cdot H_2O}$, а при $0,058 < Q_{SO_2} \leq 0,122$ М – $N_{SO_2 \cdot H_2O} < N_{S_2O_5^{2-}}$. Причем относительное содержание пиросульфит-ионов (от 38,2 до 61,6 %) и гидросульфит-ионов (от 3,1 до 5,0 %) увеличивается за счет уменьшения содержания гидрата SO_2 во всем исследуемом диапазоне концентраций.

Согласно сказанному выше, η в области $pH < 7,0$ состоит из трех слагаемых:

$$\eta = \eta_{SO_2 \cdot H_2O} + \eta_{HSO_3^-} + \eta_{S_2O_5^{2-}}, \quad (31)$$

которые определяются выражениями (32) – (34).

$$\eta_{\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1 \quad (32)$$

$$\eta_{\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \quad (33)$$

$$\eta_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}} = \frac{2[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}]}{[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (34)$$

Использование данных по компонентному составу системы $\text{SO}_2\text{--H}_2\text{O}$ позволило оценить вклад каждой составляющей в общее значение η (рис. 9).

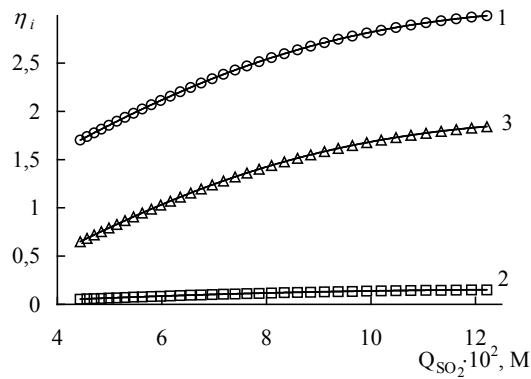


Рис. 9. Концентрационные зависимости η (1), $\eta_{\text{HSO}_3^-}$ (2) и $\eta_{\text{S}_2\text{O}_5^{2-}}$ (3) в системе $\text{SO}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 298 К.

Согласно полученным данным (рис. 8 и 9), относительное содержание пиросульфит-ионов на порядок больше содержания гидросульфит-ионов, что в свою очередь сказывается на вкладе указанных компонентов в общее значение η .

Используя ранее опубликованные нами экспериментальные данные [2, 17] и результаты настоящей статьи, установлена зависимость ионной силы растворов (μ , М) (уравнение 30) от активности ионов водорода (a_{H^+} , М) в области 278 – 308 К, которая описывается уравнением (31).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot z_i^2, \quad (30)$$

где C_i , z_i – концентрация и заряд i -го иона, соответственно [22].

$$\mu = (1,4625 \pm 0,0092) \cdot a_{\text{H}^+} \quad (31)$$

Как показали исследования, концентрационную зависимость $\text{p}K_1$ и $\text{p}K^*$ от ионной силы системы $\text{SO}_2\text{--H}_2\text{O}$ можно представить в виде уравнения (28), параметры которого приведены в табл. 3.

$$pK_i = A_0 + A_1 \cdot \sqrt{\mu} + A_2 \cdot \mu \quad (32)$$

Таблица 3

Значения параметров в уравнении (32) при 298 К

Константа	A_0	A_1	A_2	R	n
K_1	3,48	-12,63	18,86	0,997	34
K^*	-4,62	7,14	-7,13	0,999	34

В ходе обработки экспериментальных данных получена зависимость H_{SO_2} от μ (рис. 10), которая описывается уравнением (33).

$$-lgH_{SO_2} = 5,08 + 13,084 \cdot \mu - 58,886 \cdot \mu^2 \quad (R^2 = 0,9937; n = 27) \quad (33)$$

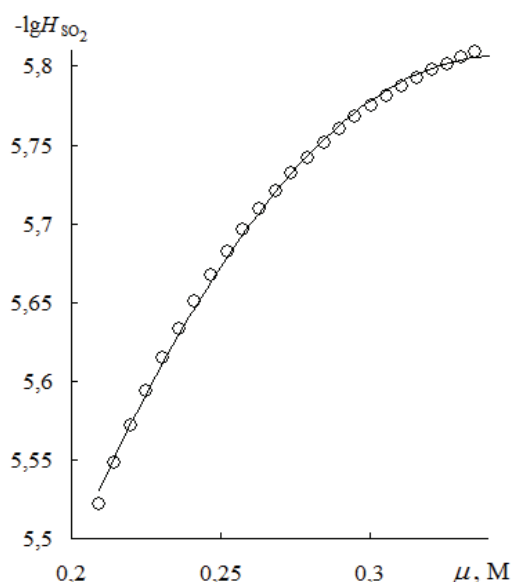


Рис. 10. Зависимость константы Генри (H_{SO_2} , М/Па) от ионной силы (μ , М) в системе SO_2-H_2O при 298 К.

Применяя определение [22] к уравнению (30), получаем, что десятичный логарифм термодинамической константы Генри равен -5,08. Данное значение термодинамической константы Генри ($8,32 \cdot 10^{-6}$ М/Па) хорошо согласуется с литературными данными ($\approx 12,2 \cdot 10^{-6}$ М/Па) [10, 11, 16, 19].

Выявленные в данной работе зависимости планируется в дальнейшем использовать при оценке эффективности связывания SO_2 водными растворами N,O-содержащих органических оснований и описания наблюдаемого при этом гетерогенного равновесия.

Литература

1. Гельмбольдт В.О., Хома Р.Е., Эннан А.А. Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 4. – С. 51 – 58.
2. Хома Р.Е. Кисотно-основна взаємодія діоксиду сульфору з водними розчинами амідів. Автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / Фіз.-хім. ін-т ім. О.В.Богатського НАН України. — О., 2005. — 21 с.
3. Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О. Комплексобразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 1. – С. 18-24. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427211010034>
4. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Журн. прикл. химии – 2012. – Т.86, № 11. – С. 1756-1765. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427212110067>
5. Хома Р.Е. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этилендиамина и его производных // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
6. Huss A.J., Eckert C.A. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81, No 24. – P. 2268-2270. <http://dx.doi.org/10.1021/j100539a015>
7. Романенко С.А. Компонентный состав водных растворов оксида серы (IV). Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1986, 138 с.
8. Pereda S., Thomsen K., Rasmussen P. Vapor-liquid-solid equilibria of sulfur dioxide in aqueous electrolyte solutions // Chemical Engineering Science. – 2000. – Vol. 55, No 14. – P. 2663-2671. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00535-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00535-7)
9. Лабутин Н.А., Батиха М.М., Грошев Г.Л. Коротяевский К.Н. Кинетика процесса растворения сернистого ангидрида в воде // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 1997. – Т.40, № 4. – С.55-58.
10. Schwartz S.E., Freiberg J.E. Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO₂ in aqueous solutions // Atmos. Environ. – 1981. – Vol. 15, No 7. – P. 1129-1144. [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90303-6](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(81)90303-6)
11. Gardner J.A., Watson L.R., Adewuyi Y.G., Davidovits P., Zahniser M.S., Worsnop D.R., Kolb C.E. Measurement of the mass accommodation coefficient of SO₂ (g) on water droplets // J. Geophys. Res. – 1987. – Vol. 92, No D9. – P. 10887-10895. <http://dx.doi.org/10.1029/jd092id09p10887>
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – С. 438.
13. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 407 с.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: Пер. с франц. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
15. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 104 с.
16. Sander R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. – Mainz, 1999. – P.12.
17. Хома Р.Е., Гавриленко М.И., Никитин В.И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 5. – С. 771-777. <http://dx.doi.org/10.1007/s11176-005-0308-9>
18. Chang C.-S., Rochelle G.T. Sulfur dioxide absorption into sodium hydroxide and sodium sulfite aqueous solutions // Ind. Eng. Chem. Fundamen. – 1985. – Vol. 24, No 1. – P. 7-11. <http://dx.doi.org/10.1021/i100017a002>
19. Schultes M. Absorption of sulphur dioxide with sodium hydroxide solution in packed columns // Chem. Eng. Technol. – 1998. – Vol. 21, No 2. – P. 201-209. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199802\)21:2<201::AID-CEAT201>3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199802)21:2<201::AID-CEAT201>3.0.CO;2-W)
20. Boniface J., Shi Q., Li YQ., Cheung J.L., Rattigan O.V., Davidovits P., Worsnop D.R., Jayne J.T., Kolb C.E. Uptake of gas-phase SO₂, H₂S, and CO₂ by aqueous solutions // J. Phys. Chem. A – 2000. – Vol. 104, No 32. – P. 7502-7510. <http://dx.doi.org/10.1021/jp000479h>
21. Rabe A.E., Harris J.F. Vapor Liquid Equilibrium Data for the Binary System Sulfur Dioxide and Water // J. Chem. Eng. Data. – 1963. – Vol. 8, No 3. – P. 333-336. <http://dx.doi.org/10.1021/jc60018a017>
22. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 360 с.

Стаття надійшла до редакції 08.05.15

Р. Є. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовський¹

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

ХЕМОСОРБЦІЯ ОКСИДУ СІРКИ (IV) ВОДОЮ В СТАТИЧНИХ УМОВАХ. КОНСТАНТА ГЕНРІ

У статичних умовах досліджена хемосорбція оксиду сірки (IV) водою при 298 К. Побудовано діаграми компонентного складу водних розчинів оксиду сірки (IV) залежно від загального вмісту SO₂. Отримано концентраційні залежності ефективної константи Генрі ($H_{S(IV)}^*$) у системі SO₂ – H₂O. Зроблено оцінку внеску гідросульфит- і піросульфит-іонів в $H_{S(IV)}^*$. Отримано залежності констант Генрі, дисоціації SO₂ · H₂O та димеризації HSO₃⁻ від іонної сили розчину. Визначено чисельне значення термодинамічної константи Генрі.

Ключові слова: оксид сірки (IV), водні розчини, іонно-молекулярний склад, константа Генрі.

R. E. Khoma^{1,2}, R. M. Dlubovskiy¹

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

CHEMISORPTION OF SULFUR (IV) OXIDE BY WATER UNDER STATIC CONDITIONS. HENRY'S CONSTANT

The absorption of sulfur (IV) oxide by water and aqueous solutions has the practical relevance as well as the theoretical interest. The mathematical model showing the relationship of effective Henry's constant ($H_{S(IV)}^*$, M/Pa) with Henry's constant (H_{SO_2} , M/Pa), and mole fractions of SO₂·H₂O, HSO₃⁻, S₂O₅²⁻ and SO₃²⁻ is:

$$H_{S(IV)}^* = H_{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K^* \cdot K_1^2 \cdot [SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right),$$

where K_1 and K_2 – dissociation constants of “sulphurous acid” for the first and second degrees, respectively; K^* – dimerization constant of hydrogensulfite ions; $[H^+]$ – hydrogen ions molar concentration, M.

For the detailed study of a heterogeneous equilibrium in the SO₂ – H₂O system and checking of the equation above written the chemisorption of sulfur(IV) oxide water under static conditions at 298 K has been investigated. The sorption isotherm of sulfur oxide (IV) water at $p_{SO_2} = 3,325 \div 26,6$ kPa has been obtained.

The diagram of the component composition of the SO₂ – H₂O equilibrium depending on the total SO₂ content ($Q_{SO_2} \leq 0,122$ M; $1,10 \leq pH \leq 1,75$). The concentration dependings ($H_{S(IV)}^*$) in the SO₂ – H₂O system have been obtained. According to our data pyrosulfite ions relative content is more in the order of hydrosulfite ions content. The estimation on the contribution HSO₃⁻ and S₂O₅²⁻ to $H_{S(IV)}^*$ has been done. The dependencies H_{SO_2} , K_1 and K^* on the ionic strength of the solution have been obtained. The numerical value of the thermodynamic Henry's constant has been determined.

The dependencies identified in this paper are planned to use in assessing of the efficiency of $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ solution binding by of N,O-containing organic bases and thus describing of the observed heterogeneous equilibrium.

Keywords: sulfur(IV) oxide, aqueous solutions, ion-molecular composition, Henry's constant.

REFERENCES

1. Gelmboldt V.O., Khoma R.E., Ennan A.A. Organicheskie osnovaniya v processah ulavlivanija i utilizacii oksida sery (IV) (obzor) [Organic bases in the processes of catching and utilization of sulfur (IV) oxide (Review)] Energy technologies and resource saving, 2008, no 4, pp 51–58.
2. Khoma R.E. Kyslotno-osnovna vzajemodija dioksida sul'furu z vodnymi rozchynamy amidiv. Avtoref. diss. kand. chim. nauk [Acid-base interaction of sulfur dioxide with amides aqueous solutions. Cand. chem. sci. diss. thesis] Odessa, 2005, 21 p.
3. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gavrilenko M.I., Sokhranenko G.P., Gel'mbol'dt V.O. Complexing of sulfur(IV) oxide with hexamethylenetetramine and hexamethylenediamine in aqueous solutions. Russ. J. Appl. Chem., 2011, vol. 84, no 1, pp. 17–24. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427211010034>
4. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gel'mbol'dt V.O. On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 11, pp. 1667–1675. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427212110067>
5. Khoma R.E. Complex formation of sulfur(IV) oxide with ethylenediamine and its derivatives in water. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802–809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
6. Huss A.J., Eckert C.A. Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, no 24, pp. 2268–2270. <http://dx.doi.org/10.1021/j100539a015>
7. Romanenko S.A. Komponentnyj sostav vodnyh rastvorov oksida sery (IV). Diss. kand. chim. nauk [Component composition of sulfur (IV) oxide aqueous solutions. Cand. chem. sci. diss.] Leningrad, 1986, 138 p.
8. Pereda S., Thomsen K., Rasmussen P. Vapor–liquid–solid equilibria of sulfur dioxide in aqueous electrolyte solutions. Chemical Engineering Science, 2000, vol. 55, no 14, pp. 2663–2671. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00535-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00535-7)
9. Labutin N.A., Batikha M.M., Groshev G.L., Korotaevskii K.N. Izv. Kinetika processa rastvorenija sernistogo angidrida v vode. Izvestiya Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 1997, vol. 40, no. 4, pp. 55–58.
10. Schwartz S.E., Freiberg J.E. Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO_2 in aqueous solutions. Atmos. Environ., 1981, vol. 15, no 7, pp. 1129–1144. [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90303-6](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(81)90303-6)
11. Gardner J.A., Watson L.R., Adewuyi Y.G., Davidovits P., Zahniser M.S., Worsnop D.R., Kolb C.E. Measurement of the mass accommodation coefficient of SO_2 (g) on water droplets. J. Geophys. Res., 1987, vol. 92, no. D9, pp. 10887–10895. <http://dx.doi.org/10.1029/jd092id09p10887>
12. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. John Wiley & Sons, New York, 1972, 560 p.
13. Karjakin Ju.V., Angelov I.I. Chistye himicheskie veshchestva. M.: Chemistry, 1974, 407 p.
14. Charlot G. Les Méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale. Edité par Masson & Cie, 1961, 1024 p.
15. Klimova V.A. Osnovnye metody analiza organicheskikh soedinenii [Main Methods for Organic Analysis] Moscow: Khimiya, 1975, 104 p.
16. Sander R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. Mainz, 1999, p.12.
17. Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. Interaction of Sulfur Dioxide with Aqueous Solutions of Amides. Russ. J. Gen. Chem., 2005, vol. 75, no 5, pp. 727–733. <http://dx.doi.org/10.1007/s11176-005-0308-9>
18. Chang C.-S., Rochelle G.T. Sulfur dioxide absorption into sodium hydroxide and sodium sulfite aqueous solutions. Ind. Eng. Chem. Fundamen., 1985, no 24 (1), pp. 7–11. <http://dx.doi.org/10.1021/i100017a002>
19. Schultes M. Absorption of sulphur dioxide with sodium hydroxide solution in packed columns. Chem. Eng. Technol., 1998, vol. 21, no 2, pp. 201–209. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199802\)21:2<201::AID-CEAT201>3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199802)21:2<201::AID-CEAT201>3.0.CO;2-W)
20. Boniface J., Shi Q., Li YQ., Cheung J.L., Rattigan O.V., Davidovits P., Worsnop D.R., Jayne J.T., Kolb C.E. Uptake of gas-phase SO_2 , H_2S , and CO_2 by aqueous solutions, J. Phys. Chem. A, 2000, vol. 104, no 32, pp. 7502–7510. <http://dx.doi.org/10.1021/jp000479h>
21. Rabe A.E., Harris J.F. Vapor Liquid Equilibrium Data for the Binary System Sulfur Dioxide and Water. J. Chem. Eng. Data., 1963, vol. 8, no3, pp. 333–336. <http://dx.doi.org/10.1021/je60018a017>
22. Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.M. Solution Equilibria, Chichester: Ellis Horwood, 1980, 358 p.

УДК 542.8:546.3

**А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева,
Л. И. Слюсаренко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Биотехнологический научно-учебный центр,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина,
e-mail: odzhambek@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛА УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Проведено исследование процесса выщелачивания металлов из твердого техногенного субстрата в потенциостатическом режиме. Установлено, что максимальное выщелачивание наблюдается при постоянном потенциале системы 0,25 В. Максимальная емкость, определяющая скорость выщелачивания, для потенциала разряда 0,25 В наблюдается на 6-7 сутки для всех 4 площадок разрядной кривой. Процесс выщелачивания заканчивается на 13-14 сутки.

Ключевые слова: выщелачивание, отвал, потенциостатический режим.

Образование и накопление промышленных отходов топливно-энергетического комплекса является, с одной стороны, экологически опасным для окружающей среды, а с другой – это источники ценных редких и цветных металлов. В последнее время много работ [1-3] посвящено этой важной социально-экономической проблеме. Для ее решения наряду с современными экологически безопасными биотехнологическими способами добычи металлов используются и традиционные химические методы. Исследуемые отвалы углеобогащения содержат значительное количество металлов разной степени окисления, которые способны переходить в растворенное состояние. В зависимости от соотношения окисленной и восстановленной формы металлов, которые перешли в раствор, будет определяться величина окислительно-восстановительного потенциала системы, который количественно характеризует состояние среды. Проведенные исследования [4-6] показали, что изменение окислительно-восстановительного потенциала системы при выщелачивании металлов из твердого техногенного субстрата минеральными растворами обусловлено изменением соотношения концентраций $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Установлено также, что в отсутствие ионов Fe^{2+} в составе питательной среды процесс выщелачивания протекает медленно и незначительно.

Цель данной работы – определить влияние величины потенциала разряда на процесс выщелачивания отвала техногенного происхождения минеральным раствором.

Материалы и методы исследования

Процесс выщелачивания проводили в потенциостатическом режиме для образца отвала углеобогащения с длительным сроком хранения в природных условиях в питательной среде. Потенциалы разряда 0,65 (потенциал образования ионов Fe^{3+}) и 0,25 В (потенциал образования ионов Fe^{2+}) задавали от потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Запись разрядных кривых осуществляли с помощью X-Y-recorder ПДА 1 в координатах 500 с/см и 0,5 мА/с. Исследования проводили в

двухкамерной трехэлектродной электрохимической ячейке в минеральном растворе при соотношении твердой и жидкой фазы 1:10, температуре 30°C, на воздухе на протяжении 14-15 суток. Состав питательной среды (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0; KCl – 0,1; K_2HPO_4 – 0,5; MgSO_4 – 0,5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,01; FeSO_4 – 2,5; 0,001н H_2SO_4 ; $\text{pH} \leq 1,6 \div 1,7$.

Методика испытаний включала: определение окислительно-восстановительного потенциала системы в отсутствие нагрузки перед снятием I - E кривых; снятие I - E кривых перед и после разряда в интервале потенциалов $-0,05 \div 1,0$ В (электрод сравнения Ag/AgCl) и скорости сканирования 20 мВ/с; проведение разряда в потенциостатическом режиме при потенциалах 0,65 или 0,25 В.

Для определения концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при совместном присутствии использовали метод циклической вольтамперометрии. Основой методики определения является зависимость величины тока I от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в исследуемом растворе. Площадь полуволны, которая отражает часть емкости окислительно-восстановительных процессов, наблюдаемых на I - E кривых, пропорциональна концентрации ионов железа [7].

Результаты и их обсуждение

Определение окислительно-восстановительного потенциала системы перед и после разряда при $E = 0,65$ В показало, что в отсутствие нагрузки его значения отличаются на ~ 100 мВ в начале эксперимента, а в конце – приближаются к нулю. В случае потенциала разряда 0,25 В в начале процесса выщелачивания значения окислительно-восстановительного потенциала перед и после разряда практически одинаковые, а в конце эксперимента разница составляет ~ 150 мВ. Это объясняется, очевидно, тем, что в первом случае и при разряде, и в паузах протекает реакция окисления ионов Fe^{2+} . При этом концентрация ионов Fe^{2+} снижается до нуля, и потенциал системы определяется концентрацией ионов Fe^{3+} . При потенциале разряда 0,25 В в процессе разряда протекает восстановление ионов Fe^{3+} , а в паузах происходит обратный процесс окисления ионов Fe^{2+} , и потенциал системы определяется соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [8].

Исследования показали, что наблюдается корреляция между изменением значений окислительно-восстановительного потенциала в отсутствие нагрузки и концентрацией ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и их суммы перед и после разряда. Зависимость концентраций определяемых ионов от времени выщелачивания приведена на рис. 1 ($E_{\text{раз.}} = 0,65$ В) и рис. 2 ($E_{\text{раз.}} = 0,25$ В).

Согласно рис. 1 концентрация ионов Fe^{2+} (кривые 1, 2) значительно снижается уже после первых двух суток, а на 5-6 сутки практически равна нулю. При этом начальная концентрация Fe^{3+} (кривые 3, 4) монотонно возрастает от разряда к разряду. После первых суток разряда устанавливается равновесная концентрация ионов Fe^{3+} , обусловленная гидролизом данных ионов и выпадением в осадок основных солей железа, что приводит к резкому снижению суммарной концентрации ионов железа в растворе (кривые 5, 6).

Для $E_{\text{раз.}} = 0,25$ В концентрация Fe^{3+} изменяется пилообразно (кривые 3, 4 рис. 2), что связано с уменьшением его концентрации в процессе разряда при восстановлении и с ростом – при окислении ионов Fe^{2+} в паузах (кривые 1, 2 рис. 2). Для данного потенциала разряда суммарная концентрация ионов железа на зависит от условий разряда, кривые 5, 6 (рис. 2) практически совпадают, а ее значение монотонно снижается до равновесной концентрации ионов Fe^{3+} (кривые 3, 4 рис. 1).

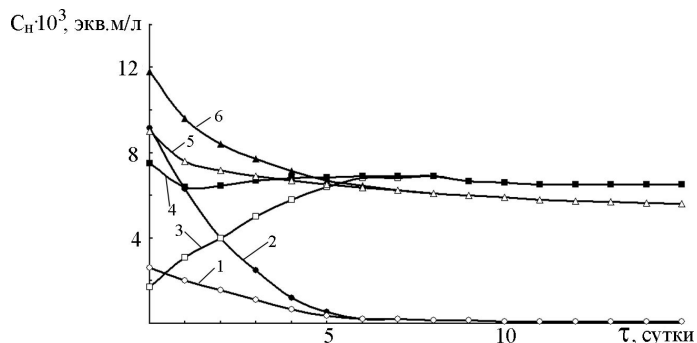


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов от длительности эксперимента при потенциале разряда 0,65 В. C_n , экв.м/л: 1 – Fe^{2+} перед разрядом; 2 – Fe^{2+} после разряда; 3 – Fe^{3+} перед разрядом; 4 – Fe^{3+} после разряда; 5 – $Fe_{общ}$ перед разрядом; 6 – $Fe_{общ}$ после разряда

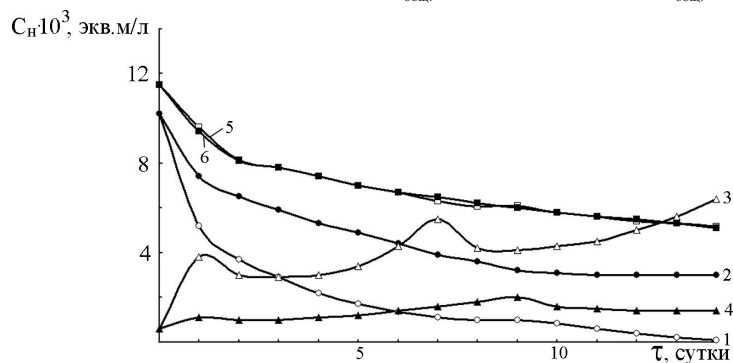


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов от длительности эксперимента при потенциале разряда 0,25 В. C_n , экв.м/л: 1 – Fe^{2+} перед разрядом; 2 – Fe^{2+} после разряда; 3 – Fe^{3+} перед разрядом; 4 – Fe^{3+} после разряда; 5 – $Fe_{общ}$ перед разрядом; 6 – $Fe_{общ}$ после разряда

На рис. 3 приведены типичные разрядные кривые, полученные для потенциала разряда 0,65 В на 3 сутки (кривая 1) и для 0,25 В на 2 сутки (кривая 2). Эксперимент проводился в течение 14 дней. Разрядные кривые снимали ежедневно в течение 3-4 часов.

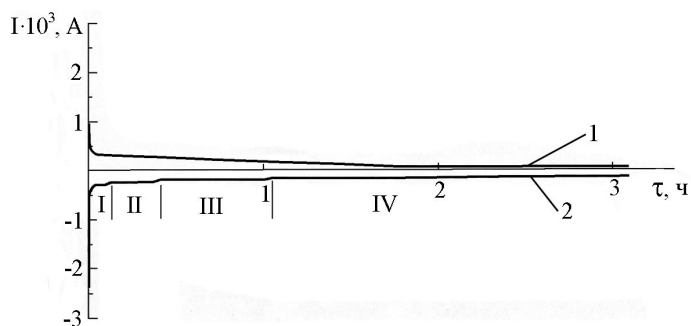


Рис. 3. Типичные разрядные кривые при $E = \text{const.}$: 1. – 0,65 В; 2. – 0,25 В.

Исследования в потенциостатическом режиме показали, что на типичных разрядных кривых (рис. 3) наблюдаются площадки. При этом для потенциала разряда 0,65 В площадка наблюдается только на первой разрядной кривой, когда в растворе еще присутствуют ионы Fe^{2+} . При снижении концентрации Fe^{2+} до минимальной такие площадки отсутствуют, и ток разряда уменьшается до нуля (кривая 1 рис. 3). Для потенциала разряда 0,25 В наблюдаются 4 площадки (кривая 2 рис. 3), которые отвечают восстановлению как ионов Fe^{3+} , так и ионов отвала (Mn, Cu, Ni, Cd, Pb), перешедших в раствор и способных изменять свою степень окисления в интервале потенциалов от равновесного до разрядного. Площадки, которые отвечают восстановлению ионов при потенциале разряда 0,25 В, наблюдаются на всех разрядных кривых, но наиболее ярко выраженные при разряде на 6-7 сутки.

Установление зависимости емкости I площадки на разрядной кривой при потенциале 0,25 В от времени выщелачивания (рис. 4) показало, что максимальная емкость 0,105 А·с также наблюдается при разряде на 6-7 сутки. Скорость возрастания емкости в начале процесса меньше, чем скорость ее снижения в конце, когда процесс выщелачивания замедляется. Аналогичные результаты получены и для других 3 площадок. При этом наибольшую емкость 0,156 А·с получено для III площадки при разряде на 6-7 сутки.

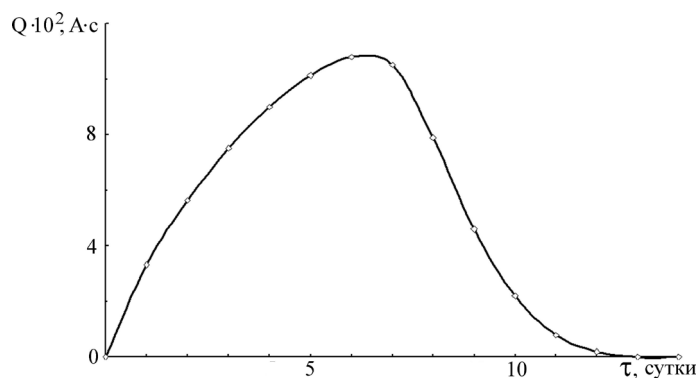


Рис. 4. Зависимость емкости I окислительно-восстановительного процесса от длительности эксперимента при потенциале разряда ($E_{\text{раз.}}$) 0,25 В

Таким образом, исследования в потенциостатическом режиме свидетельствуют о том, что процесс выщелачивания для системы отвал + питательная среда при потенциале разряда 0,65 В происходит до тех пор, пока в растворе присутствуют ионы Fe^{2+} . При снижении концентрации ионов Fe^{2+} до минимальной ток разряда уменьшается до нуля, и процесс замедляется уже на 2 сутки. При потенциале разряда 0,25 В процесс выщелачивания длится на протяжении всего времени эксперимента из-за того, что происходит электрохимическое восстановление ионов Fe^{3+} , и в растворе поддерживается необходимая концентрация ионов Fe^{2+} . Максимальная емкость, определяющая скорость выщелачивания, для потенциала разряда 0,25 В наблюдается на 6-7 сутки для всех 4 площадок разрядной кривой. Но наибольшая емкость получена для III площадки.

Литература

1. Головкин Э.В., Розенталь А.К., Седельников В.А., Суходеев В.М. Химическое и бактериальное выщелачивание медно-никелевых руд. – Л.: Наука, 1978.
2. Пашиков Г.Л. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 11. – С. 67-72.
3. Abhakumari and Natarajan K.A.. Electrobioremediation of chalcocite // XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. – New Delhi (India), 2012. – P. 717.
4. Джамбек О.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Слюсаренко Л.И. Електрохімічне дослідження процесу вилугування металів з техногенних відходів // Зб. наук. праць XIV наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2013". – Львів, 2013. – С. Д8.
5. Джамбек О.И., Джамбек А.А., Блайда И.А., Васильева Т.В. Потенциометрическое исследование процесса биовыщелачивания // Материалы II Междунар. конф. "Прикладная физико-неорганическая химия". – Севастополь, 2013. – С. 293-294.
6. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И. Изучение кинетики выщелачивания отвалов углеобогащения методом циклической вольтамперометрии // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, вип. 1 (49). – С. 39-44.
7. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительных процессов, протекающих при химическом выщелачивании металлов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 1 (45). – С. 39-43.
8. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В. Определение pH и окислительно-восстановительного потенциала для процессов химического и бактериального выщелачивания // Тез. доп. XIX Української конф. з неорганічної хімії. – Одеса, 2014. – С. 159.

Стаття надійшла до редакції 08.03.15

**О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Т. В. Васильєва,
Л. І. Слюсаренко**

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Біотехнологічний науково-навчальний центр,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: odzhambek@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ ВІДВАЛУ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ В ПОТЕНЦІОСТАТИЧНОМУ РЕЖИМІ

Резюме

Проведено електрохімічне дослідження процесу вилугування металів з твердого техногенного субстрату в потенціостатичному режимі. Встановлено, що максимальне вилугування спостерігається при постійному потенціалі системи 0,25 В. Максимальна ємність, яка визначає швидкість вилугування, для потенціалу розряду 0,25 В спостерігається на 6-7 добу для всіх 4 площадок розрядної кривої. Процес вилугування закінчується на 13-14 добу.

Ключові слова: вилугування, відвал, потенціостатичний режим.

A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva, L. I. Slyusarenko
Odessa National University, Biotechnological Scientific – educational Centre,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine
e-mail: odzhambek@gmail.com

THE RESEARCH OF PROCESS OF LEACHING OF COALCONCENTRATING DUMPS IN POTENTIOSTATIC MODE

Determination of influence of potential value of discharge on process of leaching of dump of technogenic origin by mineral solution was the purpose of the research.

Object of the research was dump of technogenic origin with long term of natural storage. The electrochemical researches were carried out on the potentiostat ПИ 50.1. in a two-chamber three-electrode cell in mineral solution at a temperature 30°C during 14-15 days. I-E curves before and after the discharge at potential deployment from stationary to cathode or anode area in interval of $-0,05 \div 1,0$ V and speed of scanning of potential 20 mV/s were taken. The leaching in potentiostatic mode at potentials 0,65 and 0,25 V was carried.

It was established, that the process of leaching for system dump + nutritious environment at potential of discharge 0,65 V occurs only when in solution are present ions Fe^{2+} . At decrease of concentration of ions Fe^{2+} up to minimal, current of discharge decreases up to zero, and process is slowing down for 2 day. At potential of discharge 0,25 V the process of leaching lasts for all the time of experiment, because of electrochemical reduction of ions Fe^{3+} , and in solution is supporting necessary concentration of ions Fe^{2+} . The maximal capacitance, determining the speed of leaching, for potential 0,25 V is observed on 6-7 day for all 4 stages on a discharging curve.

Key words: leaching, dump, potentiostatic mode.

REFERENCES

1. Golovko Je.V., Rozental' A.K., Sedel'nikov V.A., Suhodeev V.M. Himicheskoe i bakterial'noe vyshhelachivanie medno-nikelevykh rud [Golovko E.V., Rozental A.K., Sedelnikov V.A., Suhodeev V.M. Chemical and bacterial leaching of copper-nickel ore]. Leningrad, Science, 1978 (in Russian).
2. Pashkov G.L. Natural coal ash – an unconventional raw materials source of rare elements. Soros educational journal, 2001, vol. 7, no. 11, pp. 67-72 (in Russian).
3. Abhakumari and Natarajan K.A. Electrobiorecovery of chalcopyrite. [XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings]. New Delhi (India), 2012, pp. 717 (in English).
4. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V., Slyusarenko L.I. Electrochemical research of leaching process of metals from firm anthropogenic waste. Zbirka naukovykh prac' 14 naukovoï konferencii' "Lviv's'ki himichni chytannja – 2013"[Collection research work 14th scientific conference "Lviv's chemical reading]. Lviv, 2013, p. D8 (In Ukraine).
5. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. Potentiometric research of bioleaching process. Materialy 2 Mezhdunarodnoj konferencii "Prikladnaja fiziko-neorganicheskaja himija"[Materials 2th International conference "Applied physical-inorganic chemistry]. Sevastopol, 2013, pp. 293-294 (In Russian).
6. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V., Slyusarenko L.I. The studying of kinetics of dumps leaching of coalconcentrating with method of cyclic voltammetry. Journal of Odessa National University Herald. Chemistry, 2014, vol. 19, no. 1(49), pp. 39-44 (in Russian).
7. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V., Slyusarenko L.I. Electrochemical research of the oxidation-reduction processes proceeding at chemical leaching of metals. Journal of Odessa National University Herald. Chemistry, 2013, vol. 18, pp. 39-43 (in Russian).
8. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. Determination of pH and oxidation-reduction potential for processes of chemical and bacterial leaching. Tezy dopovidej 19 Ukraïns'koi konferencii' z neorganichnoi' himii' [Theses of reports 19th Ukrainian conference on inorganic chemistry]. Odessa, 2014, p. 159 (in Russian).

УДК 667.637.4:699.81

Л. М. Вахігова¹, Н. А. Таран², В. Л. Дріжд², С. П. Придятько³

¹Інститут органічної хімії НАН України
вул. Мурманська, 5, м.Київ-94, 02660, Україна
e-mail: lu5005@mail.ru

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Харківське шосе, 50, м. Київ-160, 02160, Україна
e-mail: taran5005@mail.ru

³Красноармійський індустріальний інститут ДВНЗ «ДонНТУ»
пл. Шибанкова, 2, м. Красноармійськ, 85300, Україна
e-mail: kii_gior@ukr.net

ВОГНЕЗАХИСНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ З ДОМІШКАМИ НАНОДИСПЕРСНИХ РЕЧОВИН ЗА УМОВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО СТАРІННЯ

Показано, що домішки нанодисперсних речовин у вогнезахисну інтумесцентну композицію підвищують її вогнезахисну ефективність та стійкість до впливу агресивних атмосферних чинників. Встановлено, що руйнування покриття за умов гідротермального старіння розпочинається з вимивання пентаеритриту та поліфосфату амонію. Присутність органічних та нанодисперсного оксиду титану значно уповільнює цей процес. Показано, що інтумесцентна композиція з додаванням цетилтриметиламоній монтморилоніту має найбільшу вогнезахисну ефективність.

Ключові слова: вогнезахисна ефективність, антипірен, органічна, нанодисперсний оксид титану, співполімер етилену і вінілацетату, метод гідротермального старіння.

У сучасному будівництві широко застосовуються конструкції, які згідно до вимог пожежної безпеки потребують підвищення їх вогнестійкості. Для цього застосовуються реактивні засоби вогнезахисту, які в умовах пожежі створюють на поверхні теплозахисний екран та уповільнюють нагрівання поверхні із збереженням її функціональних властивостей протягом заданого періоду часу.

На сьогоднішній день серед розмаїття засобів вогнезахисту широкої популярності набули інтумесцентні фарби завдяки декоративності та економічності створюваного покриття [1, 2]. У загальному випадку інтумесцентна система складається з чотирьох основних компонентів:

- поліолі – сполуки з великим вмістом вуглецю (пентаеритрит (ПЕ), ді-, трипентаеритрит, крохмаль, декстрин і інше);
- неорганічні кислоти або речовини, що виділяють кислоту при 100 – 250 °С (фосфорна кислота, її ефіри та солі, солі амонію, меламін фосфат, поліфосфат амонію (ПФА));
- аміді або аміні (меламін (МА), сечовина, диціандіамід, гуанідин);
- полімер – плівкоутворювач.

Однією з сучасних «зелених» технологій підвищення пожежної ефективності та безпеки інтумесцентних вогнезахисних покриттів є застосування нанодисперсних речовин, які у вигляді домішок або у складі нанокомпозиту з полімерною матрицею суттєво покращують вогнезахисні та експлуатаційні властивості покриттів. Проблема підвищення нанодисперсними оксидами та органічними термостабільності та стійкості до впливу полум'я вогнезахисних матеріалів є інтен-

сивно досліджуваною, а опубліковані результати свідчать про позитивний ефект від використання цих сполук [3]. Незважаючи на те, що в літературі є достатньо даних з вивчення впливу нанодисперсних оксидів та нанодисперсних глин на вогнезахисні характеристики покриттів інтумесцентного типу, інформація з питання довговічності таких покриттів в різних експлуатаційних умовах та їх стійкості до впливу навколишнього середовища є обмеженою, тому дослідження в цій галузі є своєчасними і актуальними [4].

Збереження ефекту вогнезахисту покриттів в процесі тривалої експлуатації оброблених виробів важливо тому, що з часом він може бути частково або повністю, без помітних змін самого покриття, втрачений. В результаті знижується межа вогнестійкості конструкцій і порушується умова безпеки, згідно з якою фактична межа вогнестійкості конструкцій повинна бути не нижче необхідного (мінімально допустимого) рівня. У вітчизняних джерелах відсутні загальноприйняті методи випробувань з оцінки довговічності та атмосферостійкості застосовуваних вогнезахисних покриттів [5]. Це є однією з причин обмеженого проведення таких випробувань. Їх виконують окремі дослідники за допомогою вибраних ними методів, з урахуванням впливу атмосферних агресивних чинників, характерних для певних кліматичних регіонів [6, 7]. Тому для дослідження було використано розроблену авторами методику гідротермального старіння.

Експериментальна частина

В якості базового вогнезахисного складу було досліджено водну інтумесцентну композицію типової рецептури ІС-0 – ПФА/ПЕ/МА/співполімер етилену з вінілацетатом ЕВА при співвідношенні компонентів 2 : 1,0 : 1,0 : 1,5. Методику приготування інтумесцентної системи описано в [8]. До цієї полімерної композиції прибавляли 0,44 частин оксиду титану (зразок ІС-1) або суміші оксиду титану з нанодисперсними речовинами (зразки ІС-2 та ІС-3). В якості нанодисперсних речовин було досліджено оксид титану $n\text{-TiO}_2$ (50 – 100 нм) та цетилтриметиламоній-монтморилоніт ЦТА-ММТ, який отримували за методикою [9]. Склад інтумесцентних систем наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Склад інтумесцентних систем

Шифр зразку		Склад зразку, % мас.		
		ІС	TiO_2	Домішка
1	ІС-1	92	8	0
2	ІС-2	92	6	ЦТА-ММТ, 2 %
3	ІС-3	92	6	$n\text{-TiO}_2$, 2 %

Метод гідротермального старіння

Зразки інтумесцентних покриттів ІС-1 – ІС-3 виготовляли у вигляді плівок розміром 50 x 50 мм та товщиною $(1,0 \pm 0,2)$ мм для двох серій експерименту. Для цього фарбу наносили на поліетиленову основу, сушили протягом 21 доби, знімали з основи, вимірювали товщину за допомогою штангенциркуля та вирізали зразки

необхідного розміру. Виготовлені зразки плівок певної маси розміщували у кліматичній камері в вертикальному положенні: серія №1 – відносна вологість 75 ± 5 %; серія № 2 – відносна вологість 95 ± 5 %. Температура змінювалась через кожні 30 днів циклічно: (5 ± 3) °C та (40 ± 3) °C для кожної серії окремо.

Через визначені проміжки часу плівки виймали з кліматичної камери та досліджували зміну маси зразку, контролювали його хімічний склад методом ІЧ – спектроскопії та визначали коефіцієнт спучення.

Визначення коефіцієнта спучення інтумесцентних систем.

Об'ємний коефіцієнт спучення K ($\text{см}^3/\text{г}$) визначали при нагріванні інтумесцентної плівки на металевій пластині при температурі 400 °C протягом 10 хв. Значення K розраховували за формулою:

$$K = h S/m,$$

де S – площа зразка, що спучується; h – висота спученого шару; m – маса наважки зразку.

Результати досліджень та їх обговорення

Метод гідротермального старіння не дозволяє спрогнозувати термін служби покриття у роках, проте дає інформацію щодо хімічних перетворень та зберігання цілісності покриття у процесі його експлуатації за умов Z2 та частково Z1 (в умовах високої вологості) при сезонних коливаннях температури у приміщенні від 5 до 40 °C та відносній вологості повітря від 75 до 95 % відповідно до вимог європейському стандарту ETAG 018 [10].

В табл. 2 наведено дані зміни маси зразків IC-1 – IC-3 протягом 840 діб при відносній вологості (75 ± 5) %.

Таблиця 2

Зміна маси зразків (Δm , %) інтумесцентних покриттів після витримки при відносній вологості (75 ± 5) %

Кількість діб	IC-1	IC-2	IC-3
7	+1,85	+1,23	+1,85
14	-0,37	-0,94	-0,37
30	+0,29	+1,08	+0,29
60	-0,45	-0,32	-0,45
120	+0,61	-0,42	+0,61
240	-2,53	-1,42	-2,53
360	-4,06	-2,15	-4,06
540	-4,54	-2,84	-4,54
840	-5,73	-3,96	-5,73

Примітка. «+» додавання маси, «-» – втрата маси

Втрата маси покриттів ІС-1 – ІС-3 приблизно однакова і складає 4 – 6 % від початкової ваги. Протягом перших шести місяців спостерігається зміна маси в межах $\pm 1\%$ (що може бути похибкою вимірів або міграцією води). Стабільна втрата маси, яка може бути пов'язана з руйнуванням покриття, спостерігається після 200 діб витримки при вологості 75 %.

У більш жорстких умовах при вологості $95 \pm 5\%$ (табл. 3) втрата маси вогнезахисних фарб складає 6 – 8 %, що трохи вище, ніж при вологості 75 %.

Можна констатувати: більш ніж за 2 роки не відбулося руйнування покриття, а його міцність мало відрізняється від міцності вихідних зразків. Поверхня покриттів ІС-2 та ІС-3 залишається суцільною, гладкою, без тріщин і зморщок, на відміну від зразку ІС-1, що придбав крихкість та дрібні дефекти на поверхні.

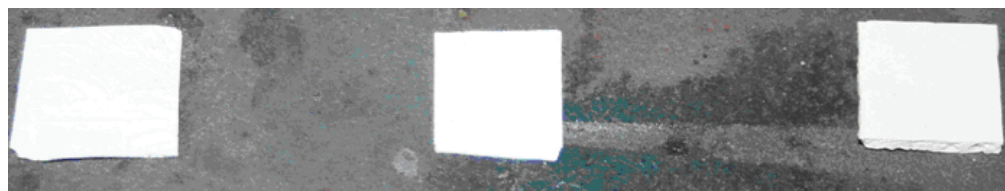
Таблиця 3

Зміна маси зразків (Dm , %) інтумесцентних покриттів після витримки при відносній вологості (95 ± 5) %

Кількість діб	ІС-2	ІС-3
30	+5	+2
120	+8	+5
360	-0,1	+2
540	-1,6	-2
720	-6,4	-8,4

Примітка. «+» додавання маси, «-» – втрата маси

На рис. 1 представлені зразки фарб ІС-1 – ІС-3 до та після спучення за умов витримки: вологість 75 % протягом 120 та 840 діб. Параметри спучення вогнезахисних фарб ІС-1 – ІС-3 наведено у табл. 4. Вони свідчать про те, що довгостроковий вплив вологи на інтумесцентні покриття знижує значення коефіцієнта спучення K на 20 – 21 % для ІС з нанодисперсними речовинами та на 31 % для ІС-1. При цьому слід зазначити, що підвищення вмісту вологи від 75 до 95 % негативно впливає на зразок ІС-2 з домішками $n\text{-TiO}_2$ більшою мірою: зниження параметру K досягає 31 % (див. табл.5). В той же час домішки ЦТА-ММТ зумовлюють втрату значення K лише на 20 %. На наш погляд, цей факт пояснюється тим, що після гідротермальної обробки композиції відбувається порушення оптимального узгодження хімічних компонентів в досліджених покриттях, які спучуються, за рахунок міграції гідрофільних компонентів на поверхню покриття, що підтверджує аналіз ІЧ-спектрів досліджуваних об'єктів. Проте, органічна і нанодисперсний оксид титану, приймаючи участь в хімічних перетвореннях інтумесцентної композиції, роблять свій внесок у зростання термічної стійкості системи за рахунок прискорення реакцій окислювального дегідрування, що призводить до формування сполучених подвійних зв'язків, участі в процесах міжмолекулярного зшивання, каталізу процесів дегідратації, етерифікації, а також реакцій, пов'язаних з впровадженням атомів металів в структуру полімерного коксового залишку [1, 5].



IC-1

IC-2

IC-3



Після витримки 120 діб

IC-1

IC-2

IC-3



Після витримки 840 діб

IC-2

IC-1

IC-3

Рис. 1. Спучення зразків інтумесцентних покриттів після витримки при відносній вологості $(75 \pm 5) \%$

Для вивчення впливу домішок (ЦТА-ММТ та $n\text{-TiO}_2$) на хімічні перетворення, що відбуваються в інтумесцентних системах за умов гідротермального старіння, було проаналізовано ІЧ-спектри інтумесцентних систем, одержаних після витримки протягом 840 діб при відносній вологості $(75 \pm 5) \%$.

Таблиця 4

**Зміна коефіцієнта спучення (K , $\text{см}^3/\text{г}$) інтумесцентних покриттів
після витримки при відносній вологості (75 ± 5) %**

Кількість діб	ІС-1	ІС-2	ІС-3
7	35	51	33
14	32	50	31
30	36	54	41
60	34	51	41
120	32	54	31
240	31	47	30
360	27	41	27
540	22	37	28
840	24	41	26
Зниження K , %	31	20	21

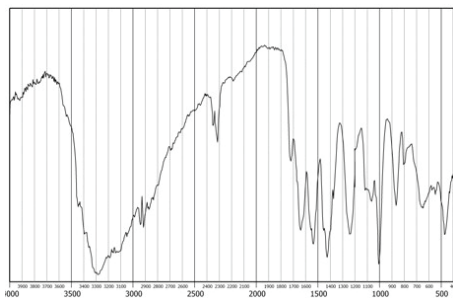
Таблиця 5

**Зміна коефіцієнта спучення (K , $\text{см}^3/\text{г}$) інтумесцентних покриттів після витримки при
відносній вологості (95 ± 5) %**

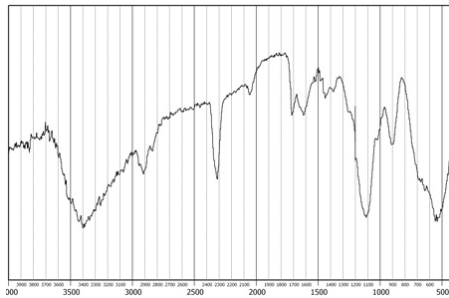
Кількість діб	ІС-2	ІС-3
30	59	49
120	55	41
360	52	37
540	51	38
720	48	34
Зниження K , %	19	31

На рис. 2 наведено ІЧ-спектри інтумесцентних композицій ІС-1 – ІС-3 до і після кліматичних випробувань. ІЧ-спектри інтумесцентних систем містять смуги поглинання, типові для суміші ПЕ, ПФА, МА і співполімера ЕВА.

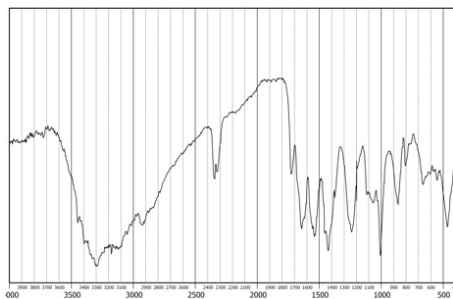
Абсорбційні максимуми при $2880 - 2950 \text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-$ груп, а смуга 1710 см^{-1} – карбонільній групі полімеру. Смуги 3321 см^{-1} , 3176 см^{-1} , 2957 см^{-1} і 1668 см^{-1} вказують на NH -групу, що міститься в ПФА, МА, OH -зв'язок в ПЕ. Поглинання при 1253 см^{-1} , 1078 см^{-1} , 1013 см^{-1} і 889 см^{-1} відносяться до $\text{P}=\text{O}$ зв'язку в ПФА, $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ -зв'язку в ПЕ, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -групи в співполімері ЕВА та триазинного кільця в МА відповідно.



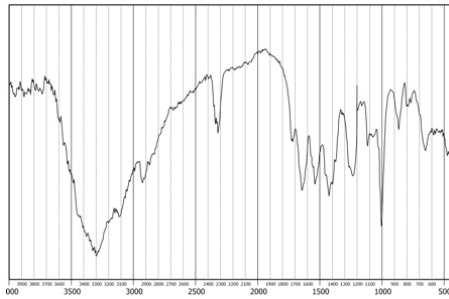
IC-1 (вихідний зразок)



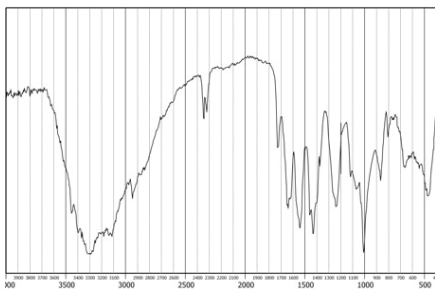
IC-1 (840 діб)



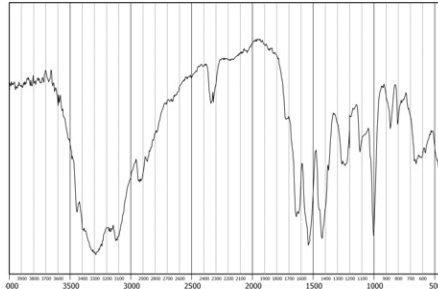
IC-2 (вихідний зразок)



IC-2 (840 діб)



IC-3 (вихідний зразок)



IC-3 (840 діб)

Рис. 2. ІЧ-спектри інтумесцентних покриттів після гідротермального впливу за умов 75 % вологості

Аналіз ІЧ-спектрів, що наведені на рис. 2, дозволяє зробити такі висновки:
– деградація покриття починається з міграції ПЕ та ПФА на поверхню покриття з наступним вимиванням цих компонентів, співполімер у свою чергу розкладається на мономери;

– додавання нанодисперсних речовин у склад інтумесцентних систем запобігає суттєвій зміні хімічного складу зразків в умовах гідротермального старіння, для зразка з нанодисперсним оксидом титану зміни хімічного складу наступають після 1 року старіння.

При збільшенні показника вологості до 95 % зміни хімічного складу для зразків ІС-2 та ІС-3 наступають після 2 років старіння.

Таким чином, в результаті проведених досліджень було показано, що добавки нанодисперсного оксиду титану та органоглини в класичну інтумесцентну композицію поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін/співполімер ЕВА підвищують її вогнезахисну ефективність та стійкість до впливу атмосферних агресивних чинників. Знайдено, що руйнування покриття за умов гідротермального старіння розпочинається з вимивання пентаеритриту та поліфосфату амонію. Присутність нанодисперсних сполук значно уповільнює цей процес. Встановлено, що інтумесцентна композиція з додаванням органоглини має більш високу вогнезахисну ефективність. Цей підхід може бути використаним при удосконаленні рецептур інтумесцентних матеріалів з підвищеними вогнезахисними та експлуатаційними характеристиками.

Література

1. Ненахов, С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19, № 8. – С.11 – 58.
2. Вахітова Л.М., Калафат К.В. Лапушкін М.П. Вогнезахисна ефективність інтумесцентних систем. Сумісна дія карбонізуючої сполуки та донора кислоти // Хім. пром-сть України. – 2007. – № 5. – С. 41 – 46.
3. Soares V.L.P., Nascimento R.S.V., Albinante S.R. Ester-additives as inhibitors of the gelification of soybean oil methyl esters in biodiesel // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – Vol. 97, № 2. – P. 621– 626. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-009-0079-3>
4. Fire Retardancy of Polymers New Applications of Mineral Filler / Edit. by M. Le Bras, Ch. A. Wilkie, S. Bourbigot, S. Duquesne, Ch. Jama. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 2005. – 664 p.
5. Андронов В.А., Данченко Ю.М., Бухман О.М. Подходы к определению сроков службы огнезащитных полимерных покрытий // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. – 2012. – Вып. 31. – С.10 – 18.
6. Ямщикова С.А. Повышение огнезащитной способности вспучивающихся покрытий для объектов нефтегазовой отрасли // Автореф. дис. канд. тех. наук / ГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». – Уфа, 2009.
7. Гайковая О.Н. Определение срока службы огнезащитных покрытий // Строительство и техногенная безопасность: сб. науч. тр. НАПКС. – Симферополь: НАПКС, 2008. – Вып. 24–25. – С. 36 – 40
8. Вахітова Л.Н., Таран Н.А., Лапушкін М.П. [и др.]. Твердофазный аминолиз в системе полифосфат амонія–пентаеритрит–амін // Теор. и эксперим. химия. $\frac{3}{4}$ 2012. $\frac{3}{4}$ №3. $\frac{3}{4}$ С.163-167
9. Вахітова Л.Н., Таран Н.А., Лапушкін М.П. [и др.]. Органомодифицированный монтмориллонит. Компонент огнезащитных интумесцентных систем // Хім. пром-сть України. – 2014. – №1. – С. 57 – 62.
10. ETAG 18-2 Fire protective products Part 2: Reactive coatings for fire protection of steel elements / Edition June 2006. – Brussels.: EOTA, 2006. – 35 p.

Стаття надійшла до редакції 03.06.15

Л. Н. Вахитова¹, Н. А. Таран², В. Л. Дрижд², С. П. Придятько³

¹Институт органической химии НАН Украины

ул. Мурманская, 5, г. Киев, 02660, Украина, e-mail: lu5005@mail.ru

²Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

НАН Украины, ул. Харьковское шоссе, 50, г. Киев-160, 02160, Украина,

e-mail: taran5005@mail.ru

³Красноармейский индустриальный институт ГВУЗ «ДонНТУ»

пл. Шибанкова, 2, г. Красноармейск, 85300, Украина, e-mail: kii_giopr@ukr.net

ОГНЕЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ С ДОБАВКАМИ НАНОСОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СТАРЕНИЯ

Показано, что добавки наноразмерных соединений в огнезащитную интумесцентную композицию повышают ее огнезащитную эффективность и устойчивость к воздействию агрессивных атмосферных факторов. Установлено, что разрушение покрытия в условиях гидротермального старения начинается с вымывания пентаэритрита и полифосфата аммония. Присутствие органоглины и наноксида титана значительно замедляет этот процесс. Установлено, что интумесцентная композиция с добавлением цетилтри-метиламмоний-монтмориллонита имеет более высокую огнезащитную эффективность.

Ключевые слова: огнезащитная эффективность, антипирен, органо-глина, наноксид титана, сополимер этилена и винилацетата, метод гидро-термального старения.

L. N. Vakhitova¹, N. A. Taran², V. L. Drizhd², S. P. Prydatko³

¹Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

Murmanskaya St., 5, Kyiv, 02660, Ukraine

²The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of National

Academy of Sciences of Ukraine

Kharkiv highway St., 50, Kyiv, 02160, Ukraine.

³Krasnoarmiysk industrial institut State Higher Educational Institution

“Donetsk National Technical University”

FIRE-RETARDANT EFFICIENCY OF INTUMESCENT COATING IN THE PRESENCE OF NANO-SIZED COMPOUNDS UNDER HYDROTHERMAL AGEING

The effects of the additives of nano-sized organoclay and titanium oxide on performance of intumescent system were studied. It is shown that the additives of nano-sized compounds in fire-retardant intumescent composition increase its fire-protective efficiency and resistance to aggressive atmospheric factors. It was also found, that the disruption of the coating under hydrothermal ageing begins with elution of pentaerythritol and ammonium polyphosphate. The presence of organoclay and titanium nano-oxide significantly retards the process of decomposition. It was determined that the fire-resistance efficiency of intumescent composition with cetyltrimethylammonium-montmorillonite additives is the highest among the tested systems.

Key words: fire-resistance efficiency, fire retardant, organoclay, titanium nanooxide, ethylene and vinylacetate copolymer, hydrothermal ageing method.

REFERENCES

1. Nenakhov S.A., Pimenova V.P. Physico-Chemical Foaming Fire-Retardant Coatings Based on Ammonium Polyphosphate (Review of the Literature) // Fire & Explosion safety. – 2010. – Vol.19. – P. 11-58.
2. Vakhitova L.M., Kalafat K.V., Lapushkin M.P. Fire-resistant effectivity of the intumescent systems. Joint effect of carbonizing agent and acid donor // Khimichna promyslovist' Ukrainy. – 2007. – Vol.5. – P. 41-46.
3. Soares V.L.P., Nascimento R.S.V., Albinante S.R. Ester-additives as inhibitors of the gelification of soybean oil methyl esters in biodiesel // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – Vol. 97, № 2. – P. 621– 626. 626. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-009-0079-3>
4. Le Bras M., Wilkie C.A., Bourbigot S., Duquesne S., Jama C. Fire Retardancy of Polymers New Applications of Mineral Filler. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 2005. – 664p.
5. Andronov V.A., Danchenko J.M., Buchman O.M. Methods to determine durability of fire-resistant polymeric coatings // Problems of fire safety. – 2012. – Vol. 31. – P. 10-18.
6. **Yamschikova S.A. Povyshenie ognезashitnoy sposobnosti vspuchivayuschichsya pokritiy dlya objectov neftegazovoy otrasly.** Diss. cand. tech. nauk. [Enhancing fire-resistant performance of intumescent coatings applied on the objects of oil and gas industry. Cand. tech. sci. Diss.]. Ufa, 2009. 170p.
7. Gaikovskaya O.N. Determination of the durability of fire-resistant coatings // Constructions and technogenic safety. – 2008. – Vol. 24–25. – P. 36-40.
8. **Vakhitova L.N., Taran N.A., Lapushkin M.P., Drizhd V.L., Lakhtarenko N.V. and Popov A.F. Solid-phase aminolysis in the ammonium polyphosphate-pentaerythritol-amine system** // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2012. – Vol.48. №3 – P. 176-181.
9. **Vakhitova L.N., Taran N.A., Lapushkin M.P., Rybak V.V., Drizhd V.L., Popov A.F. Organo-modified montmorillonite as a component of the intumescent flame-retardant system** // Khimichna promyslovist' Ukrainy. – 2014. – Vol.1. – P. 57-62.
10. *ETAG 18-2* Fire protective products Part 2: Reactive coatings for fire protection of steel elements / Edition June 2006. – Brussels.: EOTA, 2006. – 35 p.

УДК 001.08

Ф. А. Тихомірова

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра філософії природничих факультетів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; farida2002@ukr.net

ЗЕЛЕНА ХІМІЯ: НОВА ХІМІЧНА ФІЛОСОФІЯ

В огляді розглянуто принципи та провідні напрямки «зеленої хімії» у порівнянні із філософією нанотехнологій. Наголошено на необхідності впровадження ідеології екологічно раціональної хімії у програми підготовки майбутніх спеціалістів.

Ключові слова: зелена хімія, нанотехнології, екологічно раціональна хімія, розвиток наукового знання, філософія науки.

У 1808 році англійським ученим Джоном Дальтоном було викладено основні положення атомістики у фундаментальній праці «Нова система хімічної філософії». Його атомістична теорія стала фундаментом класичної хімії, фундаментальної системи знань про довкілля, заснованої на багатому експериментальному матеріалі і надійних теоретичних положеннях. Сучасна хімія є складною, ієрархічною, багаторівневою та багатоаспектною системою. Розвиток наукового знання пов'язаний із зміною його структури, ущільненням зв'язків між науками та утворенням нових напрямків. Наукове знання перетворюється на розгалужену систему, і водночас в упорядковану цілісність. Сучасна філософія та методологія науки зосереджує увагу дослідників саме на процесах становлення наукового знання.

Основною задачею хімії традиційно вважали пошук та синтез корисних речовин і матеріалів із заданими властивостями. Хімічна промисловість у багатьох розвинутих країнах є провідною галуззю економіки. Фармацевтична індустрія стає лідером хімічної промисловості. Але синтези ліків є багатостадійними, потребують великої кількості енергії та супроводжуються великою кількістю викидів — до 100 кг на 1 кг кінцевого продукту. Зростає кількість речовин, що виробляються з вуглеводневої сировини.

Бурхливий розвиток хімічної науки та промисловості ставить людство перед низкою проблем: виснаження невідновлюваних ресурсів, проблеми безпеки та захворювання населення, пов'язані із хімічним виробництвом та токсичністю деяких його продуктів. Техногенні катастрофи ХХ ст. у Бхопалі, Севезо та Чорнобилі, щорічні витрати на запобігання забруднення довкілля у розмірі 10 млрд. доларів надали потужний імпульс для розробки інноваційного підходу до рішення екологічних проблем за допомогою хімії. Як цілком слушно зазначав український філософ С.Б. Кримський, «природнича екологія перетворюється на культурну онтологію людства» [12]. У зв'язку з цим відбувається актуалізація осмислення новітніх стандартів наукового знання, ініційованих екологічними проблемами. Саме ці обставини спонукають до гуманітаризації та екологізації наукового пізнання.

Екологічне знання стає впливовим фактором розвитку наукового знання. Зокрема як пише французький еколог Л. Мат'є, «екологія з її широким діапазоном діяльності не є розділом біологічної науки, а репрезентує новий етап у розвитку всіх наук. Відтепер прогрес у наукових дослідженнях може бути забезпечений

лише об'єднанням зусиль спеціалістів різних галузей знання. Використовуючи досягнення різних наук для розв'язання єдиної задачі, вони досягнуть загальні закони світу»[14]. Поза сумнівом, цією єдиною задачею стає виживання людства, коеволюція людини та природи, всі практичні задачі доцільно підпорядковувати її вирішенню.

Зараз в історії хімії відкривається нова сторінка, пов'язана із розвитком нового інтегративного наукового напрямку – «зеленої», або «екологічно раціональної хімії». Феномен «зеленої хімії» є міждисциплінарним за своєю сутністю: відбувається інтеграція синтетичної органічної хімії із аналітичною хімією, фізичною хімією, токсикологією, мікробіологією, біотехнологією та технічними науками. Це – суспільний рух та науковий напрямок, що впроваджує широкий спектр урядових наукових та експериментальних заходів серед різних організацій у всьому світі, результати досліджень яких мають спільні цілі. Однак, необхідно відзначити, що при всій наявній сукупності дослідницьких і публіцистичних матеріалів про «зелену хімію» сам феномен потребує філософсько-методологічного дослідження та послідовного впровадження у систему освіти. Специфіку «зеленої хімії» досліджували П. Анастас [16], І. Білецька [3], Л. Кустов [4], О. Велікородов [5], М. Полякофф [17] та інші.

При всій наявній сукупності філософських досліджень і публіцистичних матеріалів сам феномен «зеленої хімії» в повній мірі не вивчений. Філософських та методологічних досліджень у вітчизняній літературі, на жаль, поки недостатньо.

Мета статті полягає у філософському осмисленні феномену «зеленої хімії». Об'єктом дослідження є феномен «зеленої хімії», предметом – залежність її форми і змісту від сформульованих суспільством мети, завдань та прийнятої системи цінностей.

Зокрема у фокусі сучасних дискусій знаходяться принципи «зеленої хімії»[16]. Їх можна виразити за допомогою аббревіатури «PRODUCTIVELY»[17].

PRODUCTIVELY

P – prevent wastes (попередити витрати)

R – renewable materials (поновлювані матеріали та сировина)

O – omit derivatization steps (виключити побічні реакції)

D – degradable chemical products (хімічні продукти, що розкладаються у природі)

U – use safe synthetic methods (використовувати безпечні синтетичні методи)

C – catalytic reagents (використання каталізаторів)

T – temperature, pressure ambient (використання нормальних температури та тиску)

I – in process monitoring (моніторинг процесу)

V – very few auxiliary substances (мінімальна кількість допоміжних речовин та розчинників)

E – E-factor, maximize feed in product (максимальний вихід продукту)

L – low toxicity of chemical products (низька токсичність хімічних продуктів)

Y – yes, it is safe (так, процес безпечний)

У хімію введені нові межі досліджень та нові терміни: «атомна ефективність», «вроджена безпека», «аналіз життєвого циклу продукту», «йонна рідина», «відновлювані енергоресурси», «екологічна ефективність», «інтенсифікація процесу та інтеграція» тощо. [5].

У «зеленій хімії» користуються принципово новими конструктами «ідеальний процес», «ідеальний продукт» та «ідеальний споживач». Під ідеальним процесом

розуміють простий, одностадійний процес, екологічно безпечний, ефективний на молекулярному рівні, з використанням відновлюваної сировини та забезпечуючий максимальний вихід продукції. Ідеальний продукт потребує мінімум енергії та упаковки, безпечний, на 100% розкладається мікроорганізмами, може перероблятися.

Зазвичай основна увага зосереджена на процесі виробництва та кінцевому продукті, а споживач відсутній у цій схемі. У «зеленій хімії» створений образ «ідеального споживача» – він користується мінімальною кількістю товарів, розуміє необхідність збереження довкілля.

Метою «зеленої хімії» стає розвиток технологій, які є результатом більш ефективних хімічних реакцій. «Зелена хімія» робить акцент на запобіганні забруднень на самих початкових стадіях планування та здійснення хімічних процесів та охоплює всі типи та аспекти хімічних процесів, які мінімізують ризик негативного впливу на довкілля та здоров'я людини [5].

Існує розуміння «зеленої хімії» як мистецтва, «техне», що дозволяє отримати необхідну речовину найбільш безпечним шляхом. «Зелена хімія» припускає вдумливий відбір вихідних матеріалів і схем процесів, який взагалі виключає використання шкідливих речовин, відмову від використання токсичних та небезпечних хімічних речовин, орієнтація на промислові процеси, які не забруднюють довкілля та відповідальність науковця та виробника за продукти, що виробляються.

Один з фундаторів цього напрямку П. Анастас, висловив думку про те, що кращі хіміки світу займаються «зеленою хімією», тому що це просто частина заняття гарною хімією, процеси стають не тільки екологічними, але й високо економічними [16].

Як науковий напрямок «зелена хімія» з'явилася у США у 90-х роках ХХ ст. У 1995 році у США був оприлюднений Президентський проект, який включав науково-дослідницькі гранти, щорічні премії та фінансову підтримку компаніям та вченим, зацікавленим проблемами екологічної хімії, відповідні програми освіти. Шляхи, якими вже зараз рухається зелена хімія, можна розділити на три великі напрямки: нові шляхи синтезу (часто це реакції із застосуванням каталізатору); заміна традиційних органічних розчинників, поновлювані вихідні реагенти (тобто отримані не з нафти). Згодом у Великій Британії, Австралії, Німеччині та Італії також були створені організації з питань зеленої хімії. Багатьма впливовими міжнародними організаціями, зокрема «Міжнародним союзом чистої та прикладної хімії» (IUPAC), «Європейською радою з хімічної промисловості» (CEFIC), «Організацією з економічних відносин та розвитку» (OECD) було визнано зелену та екологічно раціональну хімію важливим напрямом діяльності.

У європейських країнах впроваджуються найбільш прогресивні закони, стосовно «зелених» технологій. В останні роки у провідних університетах світу і наукових хімічних центрах розвивається новий підхід до розробки технологій хімічних процесів, заснований на принципах зеленої хімії. Розробляються нові схеми реакцій і процесів, покликані кардинально зменшити навантаження хімічних виробництв на навколишнє середовище, звести до мінімуму знищення і переробку небезпечних речовин та шкідливих побічних продуктів. Саме на них працюють хіміки, які визнані лідерами цього руху. Фундаментальні дослідження довели, що понадкритичні рідини можуть забезпечити такий рівень контролю і перетворення в хімічних реакціях і при обробці матеріалів, якого важко досягти традиційними методами.

Оскільки надкритичний CO_2 (scCO_2) інертний, то в ньому можливо проводити синтез органічних речовин, у тому числі комплексів металів, полімеризацію, з його допомогою можна екстрагувати необхідні речовини, наприклад, важких металів з розчинів солей. Більш того, можлива екстракція і з твердих речовин.

Надкритичний CO_2 має майже таку ж здатність, розчиняти, як гексан. Він в надкритичних умовах є найбільш широко використовуваним розчинником завдяки низькій критичній температурі він – ідеальна речовина для екстракції термічно нестійких речовин. Крім того, CO_2 нетоксичний, негорючий, доступний і недорогий. Його використовують для екстракції поліфенолів, хлорофілів, каротиноїдів [17]. Наприклад, в харчовій промисловості кофеїн із зерен зеленої кави вилучають саме за допомогою scCO_2 , у величезних масштабах. Вуглекислий газ екстрагує тільки кофеїн, залишаючи всі ароматні компоненти і не залишаючи після себе ніякого шкідливого сліду, на відміну від своїх органічних аналогів. Подібну технологію також використовують для екстракції хмелю при виробництві пива, нікотину з тютюну, а також різних речовин в парфумерній промисловості.

Фірма «Дюпон» обрала технологію із застосуванням цього розчинника для виробництва полімерів. У найближчому майбутньому буде впроваджено технологію виробництва фторполімерів, що припускає використання scCO_2 , який краще розчиняє фторовані вуглеводні. Вони дозволяють запобігти випаданню в осад цільового полімеру, наприклад, поліакрілату, за рахунок того, що зростаюча молекула полімеру утримується у розчині оточуючими її перфторованими групами приблизно так, як молекули поверхнево-активних речовин утримують в розчині частинки жиру і бруду при пранні. Нова технологія дозволить краще контролювати фізичні властивості фторполімеру і його хімічний склад. До речі, в пральнях-хімчистках Японії вже активно використовують scCO_2 .

Саме у Ноттінгемському університеті вперше в світі почали читати курс «зеленої хімії» для студентів-хіміків і хіміків-технологів останнього року навчання. Старшокурсників вчать розглядати хіміко-технологічний процес системно, а не фрагментарно.

Каталітичні реакції складають важливу частину процесів «зеленої хімії» [3]. У Нідерландах Роджер Шелдон з Технічного університету (Дельфт) впроваджує нові каталітичні технології у реакціях тонкого органічного синтезу, зокрема для фармацевтичної хімії. Використання каталітичних реакцій дозволить зменшити хімічний тиск на довкілля. Відносно новий напрямок використання каталізаторів – синтез полімерів, що розкладаються, замість використовуваних в даний час стійких марок. Застосування каталітичних процесів у майбутньому дозволить створювати матеріали (у тому числі полімери), які не потребують додавання пластифікаторів, інгібіторів горіння, тобто речовин, що створюють перешкоди повторному використанню матеріалів.

Ще Д. І. Менделєєв слушно зауважував: «Нафта — не паливо, топити можливо і асігнаціями». В умовах скорочення запасів нафти з біомаси можна отримувати продукти масового хімічного виробництва, а не тільки дорогі реактиви для фармакології. Саме на масових хімічних продуктах повинна зосередитися «зелена хімія».

Відомо, що тільки близько 95 % сирової нафти йде на паливо а решта – на виробництво хімічних продуктів. Треба переключити нафтову сировину з палива на хімічні продукти. Те ж саме справедливо і для біопалива, і хімічних продуктів з біомаси.

Водночас у світовій науці відбувається конвергентний розвиток нано-, біо-, інфо-, когнітивних (НБІК) наук та технологій. Впроваджуються широкомасштабні міждисциплінарні програми, спрямовані на рішення важливих соціальних задач [1]. Нанонаука та нанотехнологія визначаються як дві дисципліни, націлені на дослідження і використання наносвіту, які стануть базовими для економічного зростання в ХХІ столітті. Від інтеграції новітніх технологій очікується прорив у продуціюванні наукового знання. Впровадження новітніх технологій визначатиме лідерство країн у глобальній суспільній системі.

На думку більшості експертів, нанотехнологія для економіки ХХІ століття, заснованої не тільки на використанні природних ресурсів або їх переробці, а й на знаннях, буде системотворним фактором. Мова йде про формування «НБІК– суспільства», «суспільства знання» [2], «інформаційної цивілізації» [19]. Вітчизняний філософ В.С. Лук'янець, досліджуючи філософські проблеми нанотехнологій, дійшов висновку, що майбутнє людства постає як сурогатна онтологія, тобто як буття, що створюється людиною, озброєною все більш могутніми наукомісткими технологіями [13].

В умовах швидкого поширення нових технологій, що радикально змінюють не тільки життєдіяльність, але і природу людини, фундаментальні людські цінності: право людини на життя, автономію і свободу вибору необхідно враховувати у концептуальній складовій природничих наук, обґрунтовуючи їх етичними принципами благоговіння перед життям і моральної відповідальності. Орієнтирами в цьому виборі служать не тільки наукові знання, а й моральні принципи, що накладають заборони на небезпечні для людини способи експериментування з біосферою та її перетворенням. Виживання біосфери є своєрідною перевіркою системи людських цінностей.

Конвергентний розвиток нано-, біо-, інфо-, а також когнітивних наук і технологій здатний призвести до революційних змін у характері суспільства та природи людини. Цільові установки новітніх технологій корелюють із загальною стратегією постнекласичного наукового пізнання. Створення нових субстанцій, у тому числі гібридних, що складаються з органічних і неорганічних матеріалів, надскладних пристроїв, управління біологічними процесами на молекулярному рівні, розкриття таємниць роботи мозку, поява «сильного» штучного інтелекту сприятимуть формуванню нового соціально-технологічного укладу, що характеризується не тільки високим рівнем розвитку науки і техніки, але і новими формами соціальності, ціннісними орієнтирами, новим розумінням сутності і природи людини [11]. Філософія нанотехнологій значною мірою спирається на цінності сциєнтизму та ідею панування людини над природою, постає апологією антропогенного втручання в природу.

Проблеми, що знаходяться в компетенції «зеленої хімії», можливо розділити на два основних напрямки. Перший пов'язаний із переробкою, утилізацією та знищенням екологічно небезпечних побічних і відпрацьованих продуктів хімічної промисловості. Другий, більш перспективний, пов'язаний з розробкою нових промислових процесів, які дозволяють обійтися без шкідливих для навколишнього середовища продуктів (у тому числі побічних) або звести їх використання і утворення до мінімуму. Хімічні речовини та процеси у відповідності із принципами зеленої хімії розглядаються не тільки з точки зору виробництва речовин та матеріалів із заданими властивостями, але й з урахуванням наслідків для довкілля.

«Зелену хімію» вже називають «новим мисленням» хімії, філософією сучасних хімічних досліджень. Світоглядний орієнтир зеленої хімії — коеволюція людини та природи, збереження біосфери. У 2014 році дослідницю Анастасію Губіну з Києва було відзначено грантом ЮНЕСКО та ІЮПАК за дослідження «Мембрани на основі полівуглеводу для паливних комірок» під час Міжнародного симпозіуму «Зелена хімія для життя».

Ще В.І. Вернадський на початку ХХ століття передбачав, що дослідники в майбутньому будуть частіше спеціалізуватися не за науками, а за проблемами. У ХХ ст. провідною тенденцією вважалось утворення наук «на перетині» галузей знань. У сучасній науці подібні топологічні виміри втрачають актуальність, створюються проекти, які поєднані єдиною метою, та обмежені в часі. У зв'язку з постановкою сучасних глобальних, екологічних, соціально-етичних проблем складається новий тип наукового знання. На наш погляд, «зелену хімію» можливо розглядати як новітню хімічну філософію. Необхідно впроваджувати її принципи та ідеї в підготовку нового покоління дослідників.

Література

1. Андрощук Г.О. Програма інноваційного розвитку економіки Німеччини: стратегія високих технологій // Наука та інновації. – 2009. – № 3. – С. 72-88.
2. Аришинов В.И., Горохов В.Г. Социальное измерение НБИК-междисциплинарности // Философские науки. – 2010. – № 6. – С. 22-35.
3. Белецкая И.П., Кустов Л.М. «Green Chemistry» -новое мышление // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – С. 3-12.
4. Белецкая И.П., Кустов Л.М. Катализ – важнейший инструмент «зеленой» химии // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 6. 493–515.
5. Великородов А.В., Тырков А.Г. Зеленая химия. Методы, реагенты и инновационные технологии: монография. Федеральное агентство по образованию, Астраханский гос. ун-т. – Астрахань : Астраханский гос. ун-т, 2010. – 258 с.
6. Горбунов Н.П., Зеленская И.И., Зеленский О.И. Нанотехнологии – приоритетные направления инновационной деятельности Украины // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2010. – № 3. – С. 76-80.
7. Гороховатьська М., Левіна Д., Патрах Т. Європа на порозі нової рамкової програми наукових досліджень (2007-2013) // Вісник Національної академії наук України. – 2006. – № 11. – С. 7-18.
8. Жоаким К., Плевел Л. Нанонауки. Невидимая революция. Пер. с фр. А. Кавтаскина. – М.: КоЛибри, 2009. – 240 с.
9. Кайку М. Візії: як наука змінить ХХІ сторіччя. – Львів: Літопис, 2004. – 544 с.
10. Корсак К.В. Нано-, піко-, фемтонауки як єдиний засіб руху до ноосфери та сталого розвитку // Безпека життєдіяльності. – 2007. – № 5. – С. 23-26.
11. Корсак К. Формування філософії нанотехнології і освіта України // Філософія освіти. – 2005. – № 1. – С. 126-134.
12. Крымский С.Б. Научное знание и принципы его трансформации – Киев: Наукова думка, 1974. – 207 с.
13. Лукьянец В.С. Наукоемкое будущее. Философия нанотехнологии. Загадка Silentium Universi // Практична філософія. – 2003. – № 3. – С. 10-27.
14. Матье Л. Сбережем Землю: пер. с фр. Т.К. Черемухиной. – М.: Прогресс, 1985. – 173 с.
15. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали – К. : Наукова думка, 2008. – 423 с.
16. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. – New York: Oxford University Press, 1998. – P. 30.
17. Bourne R.A., Poliakov M. Green chemistry: what is the way forward? // Mendeleev communication. – 2011. – Vol. 21, No 5. – P. 235–238.
18. Graedel T.E. Green chemistry as systems science // Pure Appl. Sci. – 2001. – Vol. 73, No 8. – P. 1243–1246.
19. Larrère R. Questioning the Nano-Bio-Info-Convergence // Hyle – international journal for philosophy of chemistry. – 2009. – Vol. 15, No 1. – P. 15-20.
20. Tuck C.O., Perez E., Horvath I.T. et al. Valorization of Biomass: deriving more value from waste // Science. – 2012. – Vol. 337, No 6095. – P. 695-699.

Стаття надійшла до редакції 11.05.15

Ф. А. Тихомирова

Одесский национальный университет,
кафедра философии естественнонаучных факультетов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; farida2002@ukr.net

ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ: НОВАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЛОСОФИЯ

В обзоре рассмотрены принципы и основные направления зеленой химии в сравнении с философией нанотехнологий. Подчеркивается необходимость внедрения идеологии экологически рациональной химии в программы подготовки будущих специалистов.

Ключевые слова: зеленая химия, нанотехнологии, экологически рациональная химия, развитие научного знания, философия науки.

F. A. Tykhomirova

The Odessa National University, Department of Philosophy,
Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65082, Ukraine; farida2002@ukr.net

GREEN CHEMISTRY: NEW CHEMICAL PHILOSOPHY

The review deals with the principles and guidelines of “Green chemistry” in comparison with the philosophy of nanotechnology. Modern philosophy and methodology of science research focus is on the process of the growth of scientific knowledge. Modern chemistry is complex, hierarchical, multilevel and multidimensional system. Philosophy of nanotechnology relies heavily on the value of scientism and the idea of domination of man over nature, there is an apology of human intervention in nature. “Green chemistry” is called “new thinking” of chemistry, philosophy of modern chemical research. The chemicals and processes in accordance with the principles of “Green chemistry” are considered not only in terms of production of substances and materials with desired properties, but also taking into account the consequences for the environment. In the “Green chemistry” created image of the “ideal customer” – he uses a minimum number of products understands the need to preserve the environment.

Ideological landmark “Green chemistry” – co-evolution of man and nature, preservation of the biosphere. It emphasized the need to implement the ideology of “Green chemistry” in the training of future specialists.

Key words: “Green chemistry”, nanotechnology, environmentally sound chemistry, the development of scientific knowledge, philosophy of science.

REFERENCES

1. Androshuk G.O. Programa innovatsijnogo rozvitku ekonomiki. Nimechchini: strategiya visokih tehnologij. Nauka ta innovatsiyi, 2009, no 3, pp. 72-88.
2. Arshinov V.I., Gorohov V.G. Sotsial'noe izmerenie NBIK-mezhdistsiplinarnosti. Filosofskie nauki, 2010, no 6, pp. 22-35.
3. Beletskaya I.P., Kustov L.M. “Green Chemistry” – novoe myshlenie. Rossijskij himicheskij zhurnal, 2004, vol. XLVIII, no 6, pp. 3-12.
4. Beletskaya I.P., Kustov L.M. Kataliz – vazhnejshij instrument “zelenoj” himii Uspehi himii, 2010, vol. 79, no 6, pp. 493–515.
5. Velikorodov A.V., Tyrkov A.G. Zelenaya himiya. Metody, reagenty i innovatsionnye tehnologii: monografiya; Federal'noe agentstvo po obrazovaniyu, Astrahanskij gos. un-t. – Astrahan': Astrahanskij gos. un-t, 2010. 258 p.
6. Gorbunov N.P., Zelenskaya I.I., Zelenskij O.I. Nanotehnologii – prioritetnye napravlenniya innovatsionnoj deyatel'nosti Ukrainy. Energobezpechenie. Energetika. Energoaudit., 2010, no 3, pp. 76-80.

7. Gorohovat's'ka M., Levina D., Patrah T. Yevropa na porozi novoyi ramkovoyi programi naukovih doslidzhen' (2007-2013). Visnik Natsional'noyi akademiyi nauk Ukraini, 2006, no 11, pp. 7-18.
8. Zhoakim K., Plevier L. Nanonauki. Nevidimaya revolyutsiy. Per. s fr. A. Kavtashkina. M.: KoLibri, 2009, 240 p.
9. Kajku M. Viziyyi: yak nauka zminit' XXI storichchya. L'viv: Litopis, 2004, 544 p.
10. Korsak K.V. Nano-, piko-, femtonauki yak yedinij zasib ruhu do noosferi ta stalogo rozvitku. Bezpeka zhittiyediyal'nosti, 2007, no 5, pp. 23-26.
11. Korsak K. Formuvannya filosofiyi nanotehnologiyi i osvita Ukraini // Filosofiya osviti, 2005, no 1, pp. 126-134.
12. Krymskij S.B. Nauchnoe znanie i printsipy ego transformatsii / S.B. Krymskij.– Kiev: Naukova dumka, 1974, 207 p.
13. Luk'yanets B.C. Naukoyomkoe budushee. Filosofiya nanotehnologii. Zagadka Silentium Universi. Praktichna filosofiya, 2003, no 3, pp. 10-27.
14. Mat'e L. Sberezhem Zemlyu: per. s fr. T.K. Cheremuhinoy. M. : Progress, 1985, 173 p.
15. Volkov S.V., Koval'chuk Ye.P. , Ogenko V.M., Reshetnyak O.V. Nanohimiya. Nanosistemi. Nanomateriali. K. : Naukova dumka, 2008, 423 p.
16. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press, 1998, pp. 30.
17. Bourne R.A., Poliakov M. Green chemistry: what is the way forward? // Mendelev communication., 2011, vol. 21, no 5, pp. 235–238. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2011.09.001>
18. Graedel T.E. Green chemistry as systems science. Pure Appl. Sci., 2001, vol. 73, no 8, pp. 1243–1246. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200173081243>
19. Larrère R. Questioning the Nano-Bio-Info-Convergence. Hyle – international journal for philosophy of chemistry, 2009, vol. 15, no 1, pp. 15-20.
20. Tuck C.O., Perez E., Horvath I.T. et al. Valorization of Biomass: deriving more value from waste. Science, 2012, vol. 337, no 6095, pp. 695-699. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1218930>.

КРАТКИЙ ОЧЕРК НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ, НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННОЙ И ОБЩЕСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А. А.-А. ЭННАНА



В феврале исполнилось 80 лет Алиму Абдул-Амидовичу Эннану – директору-основателю Физико-химического института защиты окружающей среды и человека Министерства образования и науки Украины и Национальной академии наук Украины; известному ученому в области химии неорганических фторидов, продуктов взаимодействия тетрафторида кремния, фтороводорода и оксида серы (IV) с N- и O-содержащими основаниями, физики и химии аэрозолей, технической акустики, процессов и аппаратов хемосорбционного и низкотемпературного каталитического обезвреживания газообразных токсикантов, защиты окружающей и внутренней среды человека от воздействия вредных факторов, экологии и прогнозирования последствий антропогенного воздействия на окружающую среду; за-

служенному деятелю науки и техники Украины, доктору химических наук, кандидату технических наук, профессору, академику Нью-Йоркской академии наук и Международной академии наук экологии, безопасности человека и природы.

А. А. Эннан родился 25 февраля 1935 г. в г. Одесса в семье студентов Одесского морского техникума. Мать – Мери Александровна Эннан, урожденная Соколовская, впоследствии поменяла специальность и стала известным преподавателем английского языка, Заслуженным учителем. Вся жизнь отца Эннана Абдул-Амида Асановича – Почетного работника Министерства морского флота СССР осталась связанной с морем.

В 1952 г. А.А. Эннан закончил с серебряной медалью Одесскую среднюю мужскую школу № 43, в 1958 г. – с отличием Одесский политехнический институт по специальности “Приборы управления и контроля химических производств”. По окончании института был оставлен лекционным ассистентом на кафедре технологии и автоматизации химических производств (1958-1961 гг.), где выполнил кандидатскую диссертацию “Исследование акустической коагуляции аэрозолей при непрерывном и импульсном озвучивании применительно к производству гранулированного суперфосфата”, защищенную в 1964 г. (научный руководитель: заслуженный деятель науки и техники УССР, доктор технических наук, профессор М.Л. Варламов). На протяжении 1961-1962 гг. работал мастером цеха контрольно-измерительных приборов, начальником смены цехов гранулированного суперфосфата и медного купороса Одесского суперфосфатного завода.

Последующие 39 лет деятельности А.А. Эннана связаны с Одесским государственным университетом им. И.И. Мечникова, куда он был приглашен в сентябре 1962 г. на должность старшего преподавателя кафедры неорганической химии; в 1965-1973 гг. работал доцентом этой же кафедры, в 1964-1967 гг. – заместителем декана химического факультета, в 1970- 1978 гг. – деканом по работе с иностранными учащимися; в 1972 – исполнял обязанности заведующего кафедрой неорганической химии.

В 1973 г. по инициативе А.А. Эннана впервые в СССР была открыта кафедра химических методов защиты окружающей среды, которую он возглавлял до 1986 г. С 1986 по 1993 гг. руководил объединенной кафедрой неорганической химии и химической экологии.

В 1985 г. А.А. Эннан был назначен научным руководителем Межведомственного центра “Защиты окружающей среды в сварочном производстве” Академии наук УССР и Минвуза УССР, созданным в составе:

- научно-исследовательская лаборатория химической экологии и систем жизнеобеспечения Одесского государственного университета им. И.И. Мечникова Минвуза УССР;
- отдел физико-химических основ улавливания аэрозолей и токсичных веществ Физико-химического института им. А.В. Богатского АН УССР;
- лаборатория гигиены труда в сварочном производстве Института электросварки им. Е.О. Патона АН УССР;
- экспериментальное производство средств защиты окружающей среды и органов дыхания сварщиков, приборов контроля воздушной среды в сварочном производстве Опытного завода НТК “ФХИ АН ССР”.

В 1988 ÷ 1992 гг. А.А. Эннан – директор Инженерного центра “Экология в сварочном производстве” Минвуза УССР – проректор Одесского государственного университета им. И.И. Мечникова; с 1992 г. по настоящее время – директор Физико-химического института защиты окружающей среды и человека Министерства образования и науки Украины и Национальной академии наук Украины (ФХИЗОСИЧ).

Оба названных центра также, как и их правопреемник ФХИЗОСИЧ, создавались по указанию Президента Национальной академии наук Украины Б.Е. Патона с целью координации и интенсификации НИИОКР, выполняемых в СССР и Украине в области экологии, гигиены и безопасности труда в сварочном производстве.

Столбовой вехой на жизненном пути А. А. Эннана является 1962 г. (ученый многократно высказывался по этому поводу прилюдно), когда он был принят на работу в Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова в качестве старшего преподавателя кафедры неорганической химии: на химическом факультете, где в то время работали выдающиеся ученые профессора Аганес Карапетович Давтян, Александр Иванович Юрженко, Алексей Всеволодович Богатский и Александр Александрович Морозов, он приобщился к фундаментальным химическим наукам, здесь ему открылись до этого неизвестные возможности координационной химии и родилась идея продолжить начатые в Одесском политехническом институте исследования на новом теоретическом уровне, здесь он многому научился и обучил своих учеников.

Научной школой А.А. Эннана были выполнены систематические исследования комплексообразования тетрафторида кремния, кремнефтороводородной и фтороводородной кислот с различными классами азот- и кислородсодержащих органических оснований; изучены структурные и термодинамические характеристики, реакционная способность аддуктов; выявлены корреляционные зависимости между основностью лигандов и физико-химическими свойствами аддуктов. В частности, экспериментально установлена и теоретически обоснована тенденция к стабилизации транс-изомеров гексакоординационных тетрафторокомплексов кремния; определены особенности структурной реорганизации указанных комплексов в ходе реакций дегидрофторирования, которые приводят к образованию мономерных и полимерных фторорганических производных тетраэдрического кремния с ковалентными связями кремний-азот и кремний-кислород.

Результаты исследований в области химии неорганических фторидов были обобщены в докторской диссертации А.А. Эннана «Координационные соединения четырехфтористого кремния и гидрофториды азотсодержащих оснований. Синтез, свойства, строение, некоторые аспекты применения» (1975 г., официальные оппоненты: докт. хим. наук В.А. Легасов, докт. техн. наук, проф. Н.П. Галкин, докт. хим. наук, проф. А.А. Опаловский), где представлены сформулированные впервые в мире концептуальные принципы априорного выбора органических азот- и кислородсодержащих хемосорбентов кислых газов, продемонстрированы возможности воплощения идей автора при разработке методов и средств защиты окружающей и внутренней среды человека от воздействия токсичных веществ, технологий утилизации фторорганических соединений – сырья для получения продукции хозяйственного и производственного назначения. Начатые А.А. Эннаном исследования были продолжены его учениками, которые обобщили полученные результаты в девяти кандидатских и докторской диссертации.

Наиболее полно способности А. А. Эннана – идеолога, организатора и координатора крупномасштабных разноплановых НИИОКР, прагматически мыслящего ученого, для которого фундаментальные исследования – самый короткий путь к достижению практических результатов, проявились при выполнении сформулированных академиком Б.Е. Патonom заданий (1975 г.), направленных на разработку эффективных методов и средств защиты окружающей среды и производственного персонала от воздействия твердой (ТССА) и газовой (ГССА) составляющих сварочных аэрозолей, энерго- и ресурсосбережение в сварочном производстве. Это легко проследить как по библиографии трудов, где достаточно полно отражены интересы ученого в различных областях науки и техники, так и перечням докторских и кандидатских диссертаций, научным консультантом и руководителем которых был А.А. Эннан, важнейших НИИОКР, выполненных под его научным руководством, научным отчетам по хоздоговорам с ведущими предприятиями Минцветмета СССР, Минэнерго СССР, Минхимпрома СССР, Минсредмаша СССР и др..

Сотрудничество с авторитетными научными организациями (Институт электросварки им. Е.О. Патона АН УССР, НИФХИ им. Л.Я. Карпова АН СССР, Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова АН СССР, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР, Институт биофизики Минздрава СССР, Института медицины труда АМН Украины, Институт физической химии АН БССР, ВАМИ, ВНИИОТ ВЦСПС, ВИАМ, ВНИИНТМ, МТИ им. А.Н. Косыгина, НИИОГАЗ, УНИХИМ и др.), участие в начинаниях и советы их выдающихся представителей – ученых с мировым именем: академиков АН СССР Б.Е. Патона, И.В. Петрянова-Соколова, В.А. Легасова, Я.М. Колотыркина, И.В. Тананаева и Ю.А. Буслаева, академиков АН УССР и НАН Украины А.В. Богатского, И.К. Походни, Ю.И. Кундиева, Л.М. Лобанова и К.А. Ющенко, профессоров Н.С. Николаева, Н.П. Галкина, З.А. Роговина, П.И. Басманова; заинтересованность во внедрении новой техники руководителей крупнейших предприятий: В.П. Афанасьева (директора Уварского химкомбината, РФ), Д.В. Ильинкова (директора Запорожского алюминиевого комбината, Украина), И.Н. Среднего (директора завода “Зоря Востока”, Таджикистан), Л.И. Агасиева (главного инженера Канакерского алюминиевого завода, Армения), Э.Е. Андреева (главного инженера ПО “Молдсельмаш”, Молдова), Г.А. Бажунашвили (главного инженера завода “Бытмаш”, Грузия), В.И. Баймуратова (гл. инженера Чимкентского ПО “Фосфор”, Казахстан), М.И. Зайцева (главного инженера ВПО “Союзалюминий”, РФ), В.И. Савина (главного инженера Красноярского алюминиевого завода, РФ), А.В. Скориченко (главного инженера Одесского суперфосфатного за-

вода, Украина), М.К. Татарникова (главного инженера Волгоградского завода “Союзволокно”, РФ); личное участие в производственных испытаниях начальников служб ОТ и ТБ: М.М. Агабабяна (Канакерский алюминиевый завод, Армения), Л.Е. Мескина (ВПО “Союзалюминий”, РФ), Л.К. Шаповаловой (Красноярский алюминиевый завод, РФ) и главных сварщиков Ю.Г. Масенкиса (Киевский судостроительный завод “Ленинская кузница”, Украина), Е.А. Кириллова (завод “Уралмаш”, РФ); содействие в организации серийного производства новых материалов и оборудования начальника отдела экологии и рационального природопользования Госплана СССР В.А. Аникеева, Министра строительных материалов Армении Л.Э. Казаряна, Министра госресурсов Украины А.К. Минченко, начальников ВПО “Союзосновхим” А.М. Алешина, ВПО “Союзфосфор” С.Д. Пименова, ВПО “Союзалюминий” Б.Г. Злоказова; самоотверженный труд сотрудников ФХИЗОСИЧ, инженерно-технического персонала и сотен рабочих предприятий различных отраслей промышленности в период освоения производства, массовых производственных и приемочных испытаний разработанных материалов и изделий позволили получить поразительные результаты.

За относительно короткий срок (1980–1991 г.г.) была осуществлена разработка и организовано производство оригинальной импортозамещающей продукции: ионообменных волокон (Рязанский и Волгоградский заводы химического волокна, РФ; сорбционно-фильтрующих материалов (Балтмануфактура, г. Таллин, Эстония; Фабрика нетканых материалов, г. Рыбница, Молдавия; ОП Института легкой промышленности, г. Каунас, Литва) и низкотемпературных катализаторов, предназначенных для улавливания, разложения и окисления токсичных газов (НПО “Неорганика”, г. Электросталь, РФ); легких газопылезащитных респираторов «Снежок-ГП» (Завод “Заря Востока”, г. Табошары, Таджикистан; Кимрская фабрика им. М. Горького, г. Кимры, РФ; Электрохимический завод, г. Силамяэ, Эстония), установок для подачи кондиционированного воздуха в кабины крановщиков цехов электросварочного и алюминиевого производства (Канакерский алюминиевый завод, г. Канакер, Армения; Запорожский завод металлоконструкций, г. Запорожье, Украина), установок локализации и улавливания сварочных аэрозолей “Мрия” (Завод “Бытмаш”, г. Батуми, Грузия), комплексных средств индивидуальной защиты сварщиков (Одесский завод сельскохозяйственного машиностроения им. Октябрьской революции, г. Одесса, Украина), установок централизованной очистки воздуха в сборочно-сварочных цехах (Киевский судостроительный завод “Ленинская кузница”, г. Киев, Украина; ПО “Молдсельмаш”, Молдова), респираторов различного функционального назначения, газоанализаторов фтористого водорода «Фторинг», аспираторов и сварочных горелок со встроенными отсосами (Опытное производство ФХИЗОСИЧ, г. Одесса, Украина).

Перечисленное было разработано и производилось в СССР впервые. К сожалению, большей части авторских свидетельств СССР изначально присваивался гриф “ДСП”, так что технические достижения коллектива ФХИЗОСИЧ и соисполнителей НИИОКР долгое время оставались недоступными широкой научной общественности.

По известным причинам финансирование НИОКР, выполняемых в соответствии с Постановлениями ГКНТ СССР от 20.10.88 г. № 370, от 10.03.89 № 132 и от 04.02.91 г. №100 в 1992 г. было прекращено. Тем не менее, и в новых условиях (разрыв традиционных связей с зарубежными партнерами и утрата кадрового состава) А.А. Эннан сумел сориентировать коллектив ФХИЗОСИЧ на решение актуальных для Украины и Одесского региона задач.

При государственной поддержке (МОН Украины) было выполнено задание Правительства Украины (Постановление КМ Украины от 25.10.1992 г. № 600):

разработаны, а Опытным производством института освоено изготовление импрегнированных хемосорбентов кислых и основных газов, низкотемпературных катализаторов (восстановления озона и окисления оксида углерода (II)), 18 наименований респираторов различного функционального назначения (50 модификаций), которые поставляются предприятиям практически всех отраслей экономики Украины, и, кроме того, самоспасателей – средств индивидуального спасения детей различных возрастных групп в условиях чрезвычайных ситуаций.

На основании данных комплексных исследований элементного, фазового и дисперсного составов частиц ТССА ($0,15 \div 10 \mu\text{м}$), образующихся при сжигании электродов с основным и рутиловым покрытиями, предсказана и продемонстрирована возможность использования ТССА в качестве пигментов, хемосорбентов кислых газов, низкотемпературных катализаторов разложения озона, адсорбентов нефтепродуктов, а также наполнителей красок, клеев, замазок и композиционных конструкционных полимерных материалов, используемых для изготовления продукции хозяйственного и технического назначения. Установлены закономерности фазовых переходов ^{137}Cs и ^{90}Sr с поверхности загрязненных радионуклидами металлоконструкций в ТССА, шлаковую корку и наплавленный металл.

Впервые в мире разработана физико-математическая зонная модель образования ТССА в ионизированной многокомпонентной парогазовой среде, использование которой позволяет рассчитать на основании данных об интенсивности выделения, элементном составе и температуре паров дисперсный и химический состав, а также морфологию частиц ТССА.

Исследован процесс зарядки частиц ТССА в коронном разряде, их осаждения и формирования в неоднородном электрическом поле на поверхности сетчатых проточных электродов (СПЭ) автофильтрующего слоя. Показана возможность управления фракционной эффективностью улавливания ТССА путем регулирования скорости газовой смеси, живого сечения и размера ячеек СПЭ, напряженности и полярности электрического поля. Разработан и изготовлен опытный образец нового поколения ФВУ, где на трех последовательно расположенных СПЭ осаждаются определенного дисперсного и химического составов фракции ТССА, а на последней ступени происходит автофльтрация субмикронных частиц ($0,1 \div 0,3 \mu\text{м}$), хемосорбция токсичных кислых газов и/или низкотемпературное разложение озона.

В 1998 – 2014 гг. обобщены и систематизированы результаты синхронно проведенных гидрологических, гидрохимических, гидробиологических, геобioхимических и ботанических сезонных исследований в акватории и на побережье всемирно известного своими уникальными рекреационно-бальнеологическими ресурсами Куяльницкого лимана (Кл), лишь пелоиды которого оцениваются в более чем 7 млрд дол. США. На основании полученных данных комплексного мониторинга геосистемы Кл разработаны рекомендации по стабилизации его экологического состояния, а также концепция эффективного использования ресурсов Кл, территорий Хаджибеевско-Куяльницкой пересыпи и межлимания (320 км^2) в интересах социально-экономического развития г. Одесса и Одесского региона.

Результаты научной деятельности А. А. Эннана отражены в 6 книгах, 442 статьях, 349 тезисах докладов, приоритет и оригинальность разработок защищены 105 авторскими свидетельствами СССР, 5 патентами СССР, 102 патентами Украины и 16 патентами других стран на изобретения.

Профессор А.А. Эннан отдает много сил и энергии подготовке и аттестации научных кадров высшей квалификации. Под его руководством подготовлены и защищены 22 диссертации, в том числе 3 докторские. В 1987 – 1994 гг. он воз-

главлял созданный впервые в Украине по его инициативе Специализированный совет Д.068.24.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук по специальностям 11.00.11 "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" (Химические и технические науки) и, кроме того, по специальности 02.00.01 "Неорганическая химия" (Химические науки); в 1994-1998 г.г. Специализированный совет Д 05.19.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук по специальностям 02.00.23 "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" (Химические и технические науки) и 05.26.04 "Технические средства защиты окружающей среды" (Технические науки); в 1998-2001 г.г. Специализированный совет СРД 41.221.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук по специальности 21.00.08 "Техногенная безопасность" (Химические и технические науки).

Многие годы А. А. Эннан выполняет большую общественную работу: 1985-1991 г.г. – член секции "Средства индивидуальной защиты" Научного совета «Охрана труда» ГКНТ СССР и ВЦСПС, 1987-1991 г.г. – председатель секции "Техника безопасности и гигиена сварочного производства" Координационного совета по сварке ГКНТ СССР, 1991-1992 г.г. – научный руководитель проекта "Экология сварочного производства" Единого плана МНТК "ИЭС им. Е.О. Патона АН Украины", 1992-2000 г.г. – заместитель председателя Экспертного совета по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов МОН Украины, 1994-1996 г.г. – председатель секции "Техника безопасности и гигиена труда в сварочном производстве" Межгосударственного научно-технического совета по сварке и родственных технологий стран СНГ, 1996-2002 г.г. – внештатный консультант Комитета Верховной рады Украины по вопросам экологической политики, природопользования и ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы, 2000–2002 г.г. – председатель секции «Охрана окружающей среды» Научного совета МОН Украины, с 2000 г. по настоящее время – заместитель председателя секции «Охрана окружающей среды» Экспертного совета по энергосбережению и природным ресурсам МОН Украины.

А. А. Эннан награжден медалью "За доблестный труд. В ознаменование 100-летия со дня рождения В.И. Ленина" (1970 г.), знаком "Победитель Социалистического соревнования 1973 года" (1974 г.), знаком "Ударник Девятой пятилетки" (1976 г.), серебряной медалью ВДНХ СССР (1977 г.), медалью "Ветеран труда" (1986 г.); серебряной медалью ВДНХ СССР (1987 г.), знаком Міністерства освіти і науки України "За наукові досягнення" (2005 г.), орденом князя Ярослава Мудрого V ступеня (2005 г.), знаком Національної академії наук України "За підготовку наукової зміни" (2006 г.), грамотою Верховної Ради України (2009 г.), Почесною грамотою Кабінету Міністрів України (2010 г.), Почесною відзнакою Одеського міського голови «Знак пошани» (2010 г.), Почесною відзнакою голови Одеської обласної державної адміністрації (2010 г.).

За большие достижения в научной, педагогической и общественной деятельности А.А. Эннану было присвоено в 1990 г. звание "Заслуженный діяч науки і техніки УРСР".

Т. Л. Ракитская
заведующая кафедрой неорганической химии и химической экологии
Одесского национального университета имени И.И. Мечникова,
заслуженный деятель науки и техники Украины

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографія,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 примірники (рисунки та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них)

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на дискеті у редакторі Word (кегель 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм), та два примірники «роздруковки» з неї.

2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПISУ. ОБСЯГ.

ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 8 сторінок, 4 рисунка, 4 таблиці, 10 джерел у списку літератури; листа в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) — нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).

4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail, телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.

5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Далі йде текст статті і список літератури,

9. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву наукової установи, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі аббревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер праці у «Списку літератури» (див. далі «Література»).

4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графі, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на дискеті – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підписуваних підписів.

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами знизу. Наприклад:



a



b

Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів – всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилалися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної праці. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування. Назви праць у списку літератури оформлюються за правилами ВАКу.

Приклади бібліографічних описань

Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка производственных сточных вод* / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // *Ж. общ. химии.* – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // *Химия и технология воды.* – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 1995. – Vol.90, N 4. – P.153-158.

Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // *Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ».* Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.
2. *Хома Р.Є., Гавриленко М.І., Нікітін В.І.* Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // *Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю.* – Київ, 2001. – С. 91.
3. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya.* Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // *International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts.* – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн

1. *Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00.* Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Опубл. 16.01.90.

Автореферати дисертацій

1. *Скороход Л.С.* Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // *Автореф. дис. ... канд. хим. наук.* – Одесса, 1991. 21 с.

Депоновані наукові роботи

1. *Чеботарев А.Н., Малахова Н.М.* Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ

Анотація (коротка стисла характеристика змісту праці) подається українською мовою, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацем) основному тексту статті.

Резюме (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

Колонтитул (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом з прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

Згідно додатку до постанови Президії ВАК України №1-05/3 від 08.07.2009 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування. Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з Хімія». Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Наукове видання

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія
Хімія

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Том 20 Випуск 2(54)

Українською, російською та англійською мовами

Адреса редколегії
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
Редакційна колегія «Вісника ОНУ. Хімія»
2, Дворянська, Одеса, 65082, Україна
Тел: (+380-48) 723-82-64
E-mail: heraldchem@onu.edu.ua
Сайт: heraldchem.onu.edu.ua
<http://www.lib.onu.edu.ua/ua/izdanONU/ua/elres/vischem>

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 21.08.2015 р. Формат 70×108/16.
Ум. друк. арк. 9,8. Тираж 100 прим. Зам. № 1255.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Свідцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39
e-mail: druk@onu.edu.ua