

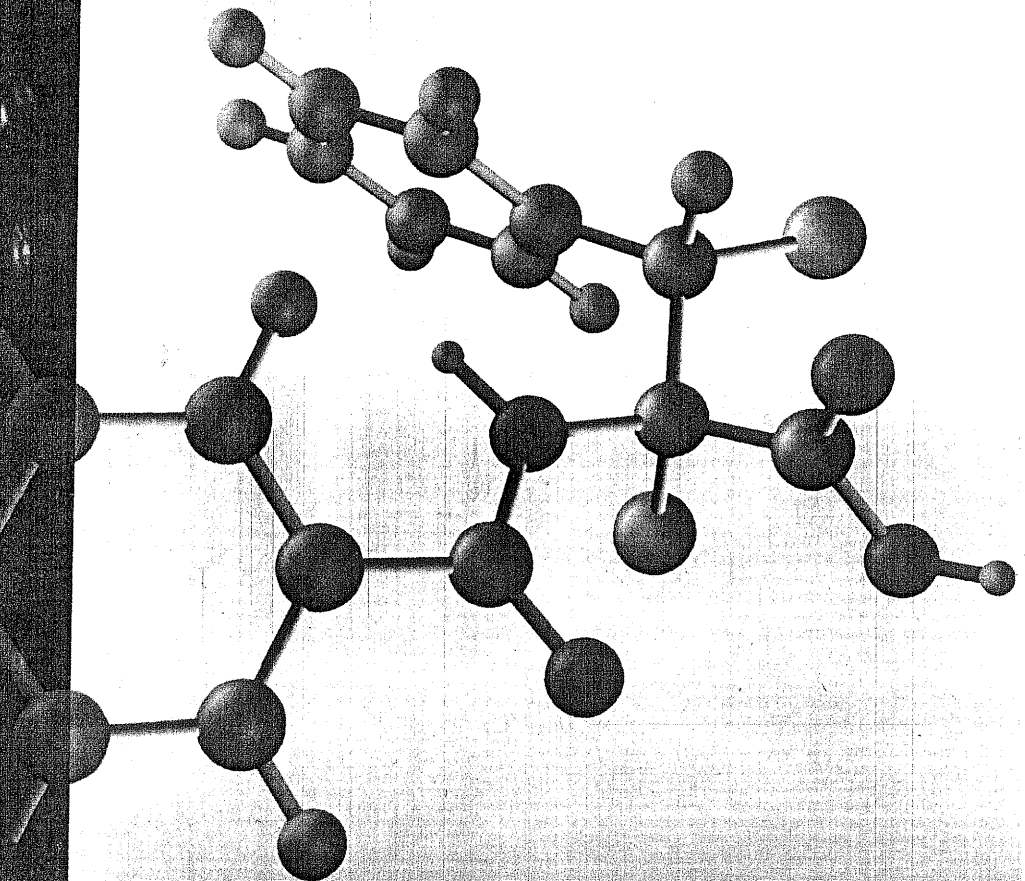
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ВОПРОСЫ

ХИМИИ

И ХИМИЧЕСКОЙ

ТЕХНОЛОГИИ



2010

№ 5

Р е д а к ц и я

Главный редактор

д.х.н., проф., ректор университета **М.В. БУРМИСТР**

Ответственный секретарь

д.х.н., проф. **Ю.Р. ЭБИЧ**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я

д.т.н., проф. А.П. АЛПАТОВ, д.э.н., проф. И.В. БАГРОВА,
д.т.н., проф. В.Д. БАРСКИЙ, д.т.н., проф. Я.И. БЕЛЫЙ,
д.х.н., проф. К.С. БУРМИСТРОВ, д.т.н., проф. А.И. БУРЯ,
д.х.н., проф. В.Ф. ВАРГАЛЮК, д.х.н., проф. А.Б. ВЕЛИЧЕНКО,
д.т.н., проф. Б.В. ВИНОГРАДОВ, д.х.н. В.С. ГЕВОД,
д.т.н., проф. О.Б. ГИРИН, д.т.н., проф. В.И. ГОЛЕУС,
д.х.н., проф. Ф.И. ДАНИЛОВ, д.т.н., проф. Н.М. ЕВДОКИМЕНКО,
д.т.н., проф. П.П. ЕРМАКОВ, д.т.н. Д.Г. ЗЕЛЕНЦОВ,
д.х.н., проф. А.М. КАРАТЕЕВ, к.т.н., доц. В.В. КРАВЕЦ,
д.т.н., проф. В.С. КУТЯНИНА, д.х.н., проф. Н.Д. КОШЕЛЬ,
д.х.н., проф. О.С. КСЕНЖЕК, д.х.н., проф. Н.Я. КУЗЬМЕНКО,
д.х.н., проф. В.П. КУПРИН, д.х.н., проф. В.И. МАРКОВ,
к.т.н., проф. Б.И. МЕЛЬНИКОВ, к.т.н., доц. О.П. МЫСОВ,
д.т.н., проф. В.М. НАБИВАЧ, д.х.н., проф. Н.В. НИКОЛЕНКО,
д.т.н., проф. В.Г. НЕФЕДОВ, д.х.н., проф. В.Б. ОБРАЗЦОВ,
д.х.н., проф. А.В. ПРОСЯНИК, д.т.н., проф. М.Ф. ПРЯЛИН,
д.биол.н., проф. Т.Н. САТАРОВА, д.т.н., проф. П.И. СОРОКА,
д.т.н., проф. Э.А. СПОРЯГИН, д.х.н., проф. В.И. СУПРУНОВИЧ,
д.х.н., проф. В.И. ТКАЧ, д.т.н., проф. Г.П. ТИЩЕНКО,
д.х.н., проф. Ф.М. ТУЛЮПА, д.х.н., проф. А.В. ХАРЧЕНКО,
д.т.н., проф. Г.Т. ЦЫГАНКОВ, д.х.н., проф. Л.П. ЦЫГАНOK,
к.х.н., доц. О.В. ЧЕРВАКОВ, д.физ.-мат.н., проф. И.М. ЧЕРНЕНКО,
д.х.н., В.Г. ШТАМБУРГ, д.х.н., проф. А.В. ШТЕМЕНКО, д.х.н., проф.,
чл.-кор. НАН Украины В.В. ШЕВЧЕНКО, д.т.н., проф. В.Л. ЮШКО

Редакторы:

д.х.н., проф. **Н.В. НИКОЛЕНКО**

к.т.н., доц. **П.И. БАШТАНИК**

к.т.н., доц. **И.И. НАЧОВНЫЙ**

Компьютерная верстка

Л.П. БУРМИСТР

Технический редактор

Л.М. ТОНКОШКУР

А д р е с р е д а к ц и и и и з д а т е л я ж у р н а л а :

Украина, 49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

тел. (0562) 47-35-27, факс (0562) 47-33-16, E-mail: ugxtu@dicht.dp.ua

journal@dicht.dp.ua

Перерегистрирован 20.10.1997 Министерством Украины по делам прессы и информации
(Свидетельство о государственной регистрации серия КВ, № 3038 от 20.10.1997 г.)

Печать номера журнала разрешена решением Ученого совета ГВУЗ УГХТУ
(протокол № 8 от 21.09.2010)

Оригинал-макет изготовлен издательско полиграфическим комплексом ГВУЗ УГХТУ.

Подписано к печати с готовых форм 20.01.2009. Формат 60×84 1/8. Бумага ксероксная.

Гарнитура Академическая. Печать реззограф. Условн.-печатн. лист. 29,87. Учетн.-изд. лист. 29,93.

Тираж 300 экз. Заказ № 199/5

Тираж отпечатан издательством «Новая идеология»,

г. Днепропетровск, пр. Кирова, 103, тел. (0562) 745-07-07

Свидетельство субъекта издательского дела ДК № 191 от 20.09.2000 г.

Днепропетровск 2010

Вопросы химии и химической технологии

5, 2010

общегосударственный
научно-технический
журнал

выходит
6 раз в год

Основан в 01.1965 г.

Основатель Днепропетровский химико-технологический институт

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	9
<i>Мустафаева Р.М., Салаева Э.Ч., Мамедалиев Г.А.</i> Поиск новых решений в способах получения стирола	9
ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, БИОТЕХНОЛОГИЯ	17
<i>Гармаш С.Н., Дудка Н.И.</i> Исследование эффективности применения экологически безопасного регулятора роста растений биогумата на зерновых культурах	17
<i>Гармаш С.Н., Сметанин В.Т., Ковальчук Л.Н.</i> Экологическая биотехнология переработки отходов животноводческих комплексов	20
<i>Мыколенко С.Ю., Пивоваров А.А.</i> Использование плазмохимически активированных растворов для интенсификации процесса газообразования в тестовых полуфабрикатах	22
СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	26
<i>Бурмистр О.М., Свердликовская О.С., Бурмистр М.В., Шапка В.Х.</i> Ионные жидкости на основе четвертичных аммониевых солей — производных оксирановых соединений в качестве компонентов жидких и полимерных электролитов для электрохимических устройств	26
<i>Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С.</i> Комплексообразование — способ синтеза макроинициаторов, содержащих в цепи фрагменты β -дикетоната кобальта	31
<i>Шевчук О.М.</i> Микрокапсулирование красителей функциональными олигопероксидами	35
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	39
<i>Бугрим М.В., Кузьменко Н.Я., Голововская М.А.</i> Прочность полиэпоксидных материалов с борсодержащими олигоэфирспиртами в составе композиций	39
<i>Будняк Т.М., Яновская Э.С., Тертых В.А., Кичкирук О.Ю.</i> Адсорбционные свойства природных минералов с <i>in situ</i> иммобилизованным полианилином по отношению к анионным формам Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As(V), V(V) и P(V)	43

	ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	120
48	<i>Нефедов В.Г., Гевод В.С., Ваганов В.Е., Захаров В.Д.</i> Влияние способа получения и обработки углеродных материалов на их дисперсионный состав в водных растворах	120
52		
57	ЭЛЕКТРОХИМИЯ	125
57	<i>Груздева Е.В., Гиренко Д.В., Величенко А.Б.</i> Электроосаждение PbO_2 из метансульфонатных электролитов	125
62	<i>Касьян О.И., Лукьяненко Т.В., Величенко А.Б.</i> Комплексообразование в системе $Cr(III)$ –карбамид в электролите хромирования	129
65	<i>Китык А.А., Данилов Ф.И., Проценко В.С.</i> Электровосстановление ионов трехвалентного хрома из метансульфонатного электролита на свинцовом электроде	133
71		
71	<i>Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М.</i> Регенерация ионита в электрическом поле в ионообменной колонке. Поперечное электрическое поле	137
76	<i>Криштон Ю.Г., Юрченко Н.П., Трофименко В.В.</i> Особенности стадии разряда при потенциостатическом образовании адатомов цинка на пироуглеродном электроде	139
80		
	ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ	143
84	<i>Русалин С.М., Юшко В.Л., Кузьмина В.В., Басырова В.А.</i> Методика исследования кавитационно-резонансного воздействия на жидкие углеводородные топлива	143
37		
	ТЕХНОЛОГИЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	147
91	<i>Стельмах А.У.</i> Экспериментальное исследование динамики течений граничных слоев смазки в трибоконтакте скольжения	147
6		
	ПАМЯТИ ЗАМЕЧАТЕЛЬНОГО ЧЕЛОВЕКА	156
6		
	РЕФЕРАТЫ	158
6		
2		
	СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	172

ЗМІСТ

	ОРГАНІЧНА ХІМІЯ	9
	<i>Мустафаєва Р.М., Салаєва З.Ч., Мамедалієв Г.А.</i> Пошук нових рішень у способах одержання стиролу	9
	ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ, БІОТЕХНОЛОГІЯ	17
	<i>Гармаш С.М., Дудка М.І.</i> Дослідження ефективності застосування екологічно безпечного регулятора росту рослин біогумату на зернових культурах	17
	<i>Гармаш С.М., Сметанін В.Т., Ковальчук Л.М.</i> Екологічна біотехнологія переробки відходів тваринницьких комплексів	20
	<i>Миколенко С.Ю., Півоваров О.А.</i> Застосування плазмохімічно активованих розчинів для інтенсифікації процесу газоутворення в тістових напівфабрикатах	22

СИНТЕЗ І ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК	26
<i>Бурмістр О.М., Сverdліковська О.С., Бурмістр М.В., Шапка В.Х.</i> Іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей — похідних оксиданових сполук в якості компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв	26
<i>Шевченко О.В., Буренкова К.В., Волошановський І.С.</i> Комплексоутворення — спосіб синтезу макроініціаторів, які містять у ланцюзі фрагменти β-дикетонату кобальту	31
<i>Шевчук О.М.</i> Мікрокапсулювання барвників функціональними олігопероксидами	35
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	39
<i>Бугрим М.В., Кузьменко М.Я., Голосовська М.А.</i> Міцність поліепоксидних матеріалів з боровмісними олігоестероспиртами у складі композицій	39
<i>Будняк Т.М., Яновська Е.С., Тьортих В.А., Кичкирук О.Ю.</i> Адсорбційні властивості природних мінералів з <i>in situ</i> іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Мо(VI), W(VI), Cr(VI), As (V), V(V) та P(V)	43
<i>Григоренко М.О., Григоренко Т.І., Кочергін Ю.С., Лойко Д.П.</i> Регулювання властивостей епоксидних полімерів за допомогою тіоколів	48
<i>Рибалко О.Ю., Гузій Н.О., Спорядін Е.О.</i> Течія неньютонівських рідин в осисиметричних каналах	52
ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ПАЛИВНИХ КОПАЛИН	57
<i>Дедовець Д.І., Папаяніна О.С., Тамаркіна Ю.В.</i> Рідкі продукти термолізу бурого вугілля, імпрегнованого гідроксидом калію	57
<i>Руднев В.А.</i> Дослідження етаноловмісних бензинів методом діелектрометрії	62
<i>Шевкопляс В.М., Бутузова Л.Ф.</i> Експериментально-статистичне дослідження зв'язку між складом вугілля та первинних смол їх піролізу	65
АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ	71
<i>Бойко М.Я., Коркуна О.Я., Врублевська Т.Я.</i> Спектрофотометричне вивчення взаємодії казеїну з азобарвником тропеоліном О	71
<i>Волнянська О.В., Лабяк О.В., Ткач В.І.</i> Іонометричне визначення уротропіну в субстанції харчової добавки Е-239	76
<i>Михалина Г.М., Врублевська Т.Я.</i> Спектрофотометричне дослідження взаємодії морину з іонами родію(III)	80
<i>Толстенко Ю.В., Смірнова Л.В., Ткач В.І.</i> Визначення вмісту окситетрацикліну гідрохлориду в молочних продуктах електрохімічними методами	84
<i>Холмовой Ю.П.</i> Іонні рівноваги у системі трилон Б — 1-гідроксиетилідендифосфонова кислота — Mg^{2+}	87
<i>Чмиленко Т.С., Сергеева Т.Ю., Бохан Ю.В., Чмиленко Ф.О.</i> Спектральні та протолітичні властивості барвника арсеназо I та його модифікованих систем НПАВ	91
ЗАГАЛЬНА І НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ	96
<i>Погірко В.М., Приседський В.В., Верещак В.Г.</i> Механізм термічного розкладу оксалатного прекурсора $BaZrO_3$	96

радикале КБОУС алифатических дикарбоновых кислот с наименьшей длиной алифатического радикала или заменой ее на ароматический радикал, а также с увеличением в карбофункциональном радикале до определенной длины алифатического радикала диольной компоненты).

Л.: Химия, 1980. — 304 с.

2. Благодравова А.А., Непомнящий А.И. Лакокрасочные эпоксидные смолы. — М.: Химия, 1970. — 248 с.

3. Петрова А.П. Термостойкие клеи. — М.: Химия, 1977. — 200 с.

4. Кузьменко Н.Я., Бугрим М.В., Голосовская М.А. Использование карбофункциональных борсодержащих олигоспиртов в качестве пластификаторов эпоксидных композиций // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2010. — № 3. — С.95-99.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Справочник по клеям* / Ред. Г.В. Мовсисяна. —

Поступила в редакцию 7.07.2010

УДК 544.723.21

Т.М. Будняк, Е.С. Яновська, В.А. Тьортих, О.Ю. Кичкирук

АДСОРБІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ З *IN SITU* ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІАНІЛІНОМ ЩОДО АНІОННИХ ФОРМ Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As(V), V(V) ТА P(V)

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ
Державний університет ім. Івана Франка, м. Житомир

Шляхом *in situ* окиснювальної полімеризації аніліну на поверхні частинок сапонітової глини українського Поділля та карельського шунгіту синтезовано нові композиційні матеріали. Виявлено адсорбційну активність, високу швидкість вилучення та значну сорбційну ємність одержаних композитів щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V) та As(V). Показано можливість використання композитів природний мінерал-поліанілін для вилучення і передконцентрування аніонів Cr(VI) у кислотному середовищі та йонів As(V) і P(V) з нейтральних водних розчинів.

Вступ

Зростання рівня антропогенного забруднення природного навколишнього середовища вимагає пошуку дешевих, ефективних та екологічно безпечних методів переробки відходів та очищення стічних вод промислових підприємств. До екологічно безпечних промислових адсорбентів-очисників відносяться дисперсні природні мінерали, зокрема подільський сапоніт (сапонітова глина), закарпатські кліноптілоліти сокирницького та тушинського родовищ, карельський шунгіт (Росія), що характеризуються не тільки своїми задовільними адсорбційними характеристиками, але й дікувальними властивостями [1–5]. Функціональні можливості природних мінеральних адсорбентів можна суттєво розширити за рахунок створення відповідних органічних композитів.

Композитні матеріали на основі неорганічних оксидних матриць та поліаніліну відрізняються відносною простотою синтезу, порівняно низькою собівартістю та цікавими структурними особливостями [6–8].

Такі композити можуть мати широке застосування у різноманітних сучасних технологіях, зокрема як адсорбенти-очисники води [9], носії активних речовин і каталізаторів [10], стаціонарні фази в хроматографії тощо [11–13].

Нітрогеномісні полімери, іммобілізовані на кремнеземі та інших носіях, зокрема йонени і полігексаметиленгуанідин [14,15], виявляють достатньо високу адсорбційну активність щодо іонів полівалентних металів: арсенат-, хромат-, молібдат-, вольфрамат-, ванадат- та фосфат-аніонів. В склад поліаніліну також входять різні форми нітрогену, що може впливати на адсорбційні властивості модифікованого цим полімером носія.

Метою даної роботи є дослідження адсорбційних властивостей подільського сапоніту та карельського шунгіту (Росія) з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонів хімічних елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва з метою створення нових екологічно безпечних методів очищення промислових стічних вод та інших відходів від надлишкових кількостей аніон-

них форм таких токсичних елементів, як Cr(IV), Mo(VI), W(VI), As(V) та V(V).

Експериментальна частина

Імобілізацію поліаніліну на поверхні подільського сапоніту та карельського шунгіту здійснювали шляхом окиснювальної полімеризації аніліну амоній пероксодисульфатом за наступною методикою [16]: у плоскодонну колбу об'ємом 500 мл вносили 100 г шунгіту чи сапоніту, 200 мл 1,2 М хлоридної кислоти та 3,2 г амоній пероксодисульфату, перемішували на магнітній мішалці ММ-5 до утворення гомогенної суміші. Потім при перемішуванні приливали 60 мл 1,2 М хлоридної кислоти та 2,48 г анілінхлориду. Синтез тривав 24 год за кімнатної температури (25°C). Одержану суспензію відмивали з багаторазовою декантацією та наступним центрифугуванням. Виходячи з використаних співвідношень компонентів, в реакції полімеризації приймає участь 0,019 моль аніліну на 100 г відповідного мінералу, тобто на поверхні модифікованого неорганічного носія в складі полімеру може міститися нітрогеновмісних груп до 0,19 ммоль/г.

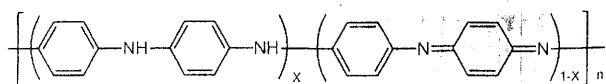
Основні характеристики шунгіту, який використано для дослідження: хімічний склад, мас. % — SiO₂ (57,0); TiO₂ (0,2); Al₂O₃ (4,0); FeO (2,5); MgO (1,2); H₂O_{кристал.} (4,2); K₂O (1,5); S (1,2); густина — 2,1–2,4 г/см³; пористість — до 5%; електропровідність — 1500 сим/м; внутрішня поверхня — до 20 м²/г.

Формулу сапоніту можна надати як Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, а хімічний склад, мас. %, наступним чином: SiO₂ (47,9–48,3), TiO₂ (1,3), Al₂O₃ (13,42–13,52), Fe_{зар.} (9,7–10,3), Fe₂O₃ (12,6–13,3), FeO (1,2–1,3), MgO (10,8), MnO (0,198–0,214), CaO (1,69–1,86), Na₂O (0,06–0,08), CO₂ (0,58–0,72), S (0,004), P₂O₅ (0,124).

Дослідження адсорбційних властивостей сапоніту та шунгіту з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V), As(V) та V(V) проводили у статичному режимі при періодичному ручному перемішуванні. Для цього зразки синтезованих адсорбентів масою 0,1 г приводили в контакт з 25 мл розчинів різної концентрації амонійних чи нейтральних солей обраних аніонів: (NH₄)₂MoO₄, (NH₄)₂CrO₄, Na₂WO₄·2H₂O, NH₄VO₃, KH₂PO₄·3H₂O, Na₃AsO₄. Рівноважні концентрації аніонів в одержаних розчинах контролювали спектрофотометрично [20]. Ступінь адсорбції відповідного елементу визначали аналогічно [14,15].

Результати та їх обговорення

Згідно з даними [17,18], за обраних умов синтезу та співвідношень концентрацій реагентів поліанілін на поверхні мінералів існує у вигляді емеральдинової основи (x=0,5):



Для підтвердження синтезу поліаніліну на поверхні мінералів були записані ІЧ-спектри композитів. ІЧ-спектр композиту поліанілін-сапоніт характеризується наявністю смуги при 1650 см⁻¹, що відповідає коливанням імінних груп, та смуги при 1400 см⁻¹, характерної для C=C зв'язків ароматичного кільця [19]. ІЧ-спектр композиту поліанілін-шунгіт не є інформативним внаслідок перебивання смуг поглинання полімеру і решітки мінералу.

З метою визначення концентрації поліаніліну, іммобілізованого на поверхні мінералів, був здійснений термографічний аналіз синтезованих композитів. З ТГ-кривої композиту поліанілін-шунгіт видно, що у температурному проміжку від 100 до 500°C втрата маси, що викликана руйнуванням органічної складової, складає близько 2,5%. Порівняння цього значення з масою аніліну, взятого для синтезу композиту, засвідчує практично повне використання мономеру в реакції полімеризації на поверхні частинок природного мінералу.

Залежності ступеня вилучення досліджених аніонів синтезованими адсорбентами від кислотності середовища надано в табл. 1–2.

Таблиця 1
Залежність ступеня адсорбції аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва подільським сапонітом з *in situ* іммобілізованим поліаніліном від кислотності середовища (умови досліді: початкова маса аніонівмірного хімічного елементу у розчині — 1 мг, маса адсорбенту 0,1 г, час контакту — 24 год)

pH	Ступінь адсорбції, %					
	W(VI)	Mo(VI)	Cr(VI)	P(V)	As(V)	V(V)
1,0	99,89	77,09	85,45	80,32	92,09	0
1,7	—	82,10	99,62	—	—	0
4,0	99,96	76,13	53,52	77,76	77,96	0
7,0	99,70	74,94	50,90	75,20	77,01	6,17
8,0	99,72	70,16	48,28	94,38	88,27	7,23
9,2	99,84	86,63	50,28	72,65	96,04	2,98

Таблиця 2
Залежність ступеня адсорбції аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва карельським шунгітом з *in situ* іммобілізованим поліаніліном від кислотності середовища (умови досліді: початкова маса аніонівмірного хімічного елементу у розчині — 1 мг, маса адсорбенту — 0,1 г, час контакту — 24 год)

pH	Ступінь адсорбції, %					
	W(VI)	Mo(VI)	Cr(VI)	P(V)	As(V)	V(V)
1,0	99,94	74,46	57,83	82,87	92,09	7,23
1,7	—	75,83	94,75	—	—	0
4,0	99,96	64,19	47,67	80,32	96,80	5,11
7,0	99,70	64,19	49,98	76,48	96,80	15,74
8,0	99,58	62,21	46,44	84,15	79,56	0
9,2	99,67	77,52	49,21	77,76	76,54	5,11

Як видно з даних, наданих у табл. 1 та 2,

закономірності вилучення аніонних форм Cr(VI) є подібними для обох синтезованих адсорбентів. Максимальна адсорбція аніонів Cr(VI) поверхнею композитів поліанілін-сапоніт та поліанілін-шунгіт відбувається при значенні рН середовища, близького до 2, у вигляді дихромат-іонів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Максимальна адсорбція аніонів Mo(VI) поверхнею композитів сапоніт-поліанілін та шунгіт-поліанілін спостерігається у лужному середовищі (рН=9,2), тобто у вигляді $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [21]. Причому максимальний ступінь вилучення аніонів Mo(VI) поверхнею сапоніту з іммобілізованим полімером становить 86% і є вищим за такий для композиту шунгіт-поліанілін (77%). Аніони W(VI) кількісно сорбуються поверхнею композитів поліанілін-сапоніт та поліанілін-шунгіт незалежно від кислотності середовища. Як видно з одержаних даних, синтезовані композити не виявляють адсорбційної активності щодо аніонних форм V(V) у всьому діапазоні рН.

Найвищий ступінь адсорбції фосфат-іонів досягається при рН=8,0 та складає 94% на сапоніті з іммобілізованим полімером і 84% — для композиту шунгіт-поліанілін. Ступінь вилучення аніонів As(V) модифікованим сапонітом є досить високим у всьому проміжку рН, проте максимуми адсорбції припадають на сильнокислотну (рН=1; 92,1%) та лужну (рН=9,2; 96%) області. Залежність адсорбції аніонів As(V) модифікованим шунгітом від рН середовища має інший, дзеркально протилежний вигляд з максимумом у слабкокислотному середовищі (рН=4–7; 96,8%).

Таким чином, подільський сапоніт і карельський шунгіт з *in situ* іммобілізованим поліаніліном виявляють адсорбційну активність щодо мікрокількостей аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI), As(V) та P(V). При цьому залежності адсорбції всіх досліджених аніонів, за виключенням As(V), від кислотності середовища подібні для обох синтезованих композитних матеріалів, а отже, практично не залежать від складу та будови їх мінеральної основи і визначаються закономірностями взаємодії досліджених аніонів з нанесеним поліаніліном.

Дані з кінетики адсорбції аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI) As(V) та P(V) подільським сапонітом і карельським шунгітом з *in situ* іммобілізованим поліаніліном при оптимальних для кожного елемента значеннях рН середовища показано на рис. 1–2.

Аналіз одержаних даних свідчить, що максимальний ступінь адсорбції всіх досліджених аніонів, за винятком W(VI), який адсорбується поверхнею мінералів з іммобілізованим поліаніліном практично миттєво, досягається протягом доби. Перше значне підвищення адсорбційної активності синтезованих композитів спостерігається вже через декілька хвилин контакту з розчином, що може свідчити про іонообмінний механізм адсорбційних процесів. Далі при контакті адсорбентів з розчина-

ми у статичному режимі відбувається повільне встановлення міжфазової рівноваги з додатковою сорбцією протягом доби.

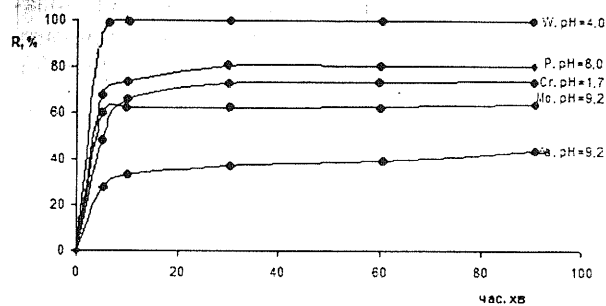


Рис. 1. Кінетичні характеристики подільського сапоніту з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо адсорбції аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва

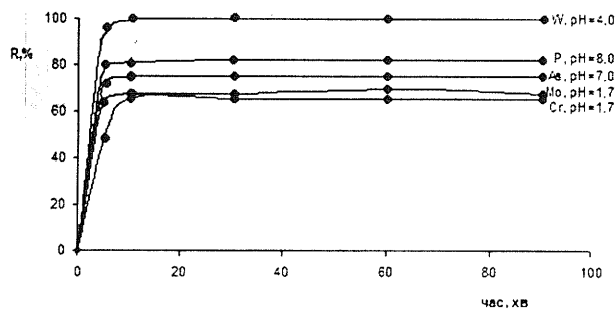


Рис. 2. Кінетичні характеристики карельського шунгіту з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва

Для встановлення адсорбційної ємності синтезованих адсорбентів щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI) As(V) та P(V) та виявлення ролі модифікуючого полімеру були досліджені ізотерми адсорбції кожного з іонів як на одержаних композитах, так і на вихідних немодифікованих мінералах.

Порівняння ізотерм адсорбції дихромат- (рис. 3, 4), фосфат- (рис. 5, 6) та арсенат-іонів (рис. 7, 8) на вихідних мінералах та мінералах з *in situ* іммобілізованим поліаніліном показує, що застосований метод іммобілізації поліаніліна активує поверхню мінералів, значно підвищуючи її адсорб-

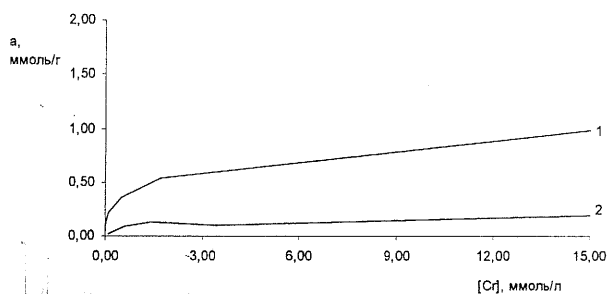


Рис. 3. Ізотерми адсорбції аніонів Cr(VI) композитом поліанілін-сапоніт (1) та немодифікованому сапоніті (2) у кислотному середовищі (рН 1,7)

закономірності вилучення аніонних форм Cr(VI) є подібними для обох синтезованих адсорбентів. Максимальна адсорбція аніонів Cr(VI) поверхнею композитів поліанілін-сапоніт та поліанілін-шунгіт відбувається при значенні рН середовища, близького до 2, у вигляді дихромат-іонів ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Максимальна адсорбція аніонів Mo(VI) поверхнею композитів сапоніт-поліанілін та шунгіт-поліанілін спостерігається у лужному середовищі (рН=9,2), тобто у вигляді $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [21]. Причому максимальний ступінь вилучення аніонів Mo(VI) поверхнею сапоніту з іммобілізованим полімером становить 86% і є вищим за такий для композиту шунгіт-поліанілін (77%). Аніони W(VI) кількісно сорбуються поверхнею композитів поліанілін-сапоніт та поліанілін-шунгіт незалежно від кислотності середовища. Як видно з одержаних даних, синтезовані композити не виявляють адсорбційної активності щодо аніонних форм V(V) у всьому діапазоні рН.

Найвищий ступінь адсорбції фосфат-іонів досягається при рН=8,0 та складає 94% на сапоніті з іммобілізованим полімером і 84% – для композиту шунгіт-поліанілін. Ступінь вилучення аніонів As(V) модифікованим сапонітом є досить високим у всьому проміжку рН, проте максимуми адсорбції припадають на сильнокислотну (рН=1; 92,1%) та лужну (рН=9,2; 96%) області. Залежність адсорбції аніонів As(V) модифікованим шунгітом від рН середовища має інший, дзеркально протилежний вигляд з максимумом у слабкокислотному середовищі (рН=4–7; 96,8%).

Таким чином, подільський сапоніт і карельський шунгіт з *in situ* іммобілізованим поліаніліном виявляють адсорбційну активність щодо мікрокількостей аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI), As(V) та P(V). При цьому залежності адсорбції всіх досліджених аніонів, за виключенням As(V), від кислотності середовища подібні для обох синтезованих композитних матеріалів, а отже, практично не залежать від складу та будови їх мінеральної основи і визначаються закономірностями взаємодії досліджених аніонів з нанесеним поліаніліном.

Дані з кінетики адсорбції аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI), As(V) та P(V) подільським сапонітом і карельським шунгітом з *in situ* іммобілізованим поліаніліном при оптимальних для кожного елемента значеннях рН середовища показано на рис. 1–2.

Аналіз одержаних даних свідчить, що максимальний ступінь адсорбції всіх досліджених аніонів, за винятком W(VI), який адсорбується поверхнею мінералів з іммобілізованим поліаніліном практично миттєво, досягається протягом доби. Перше значне підвищення адсорбційної активності синтезованих композитів спостерігається вже через декілька хвилин контакту з розчином, що може свідчити про іонообмінний механізм адсорбційних процесів. Далі при контакті адсорбентів з розчина-

ми у статичному режимі відбувається повільне встановлення міжфазової рівноваги з додатковою сорбцією протягом доби.

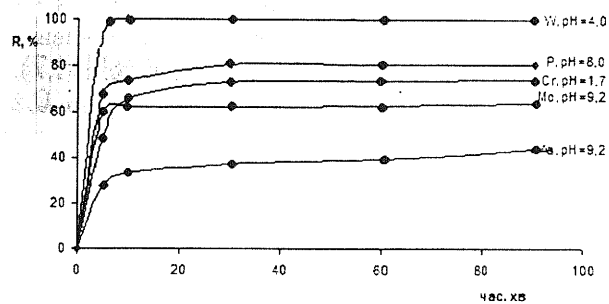


Рис. 1. Кінетичні характеристики подільського сапоніту з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо адсорбції аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва

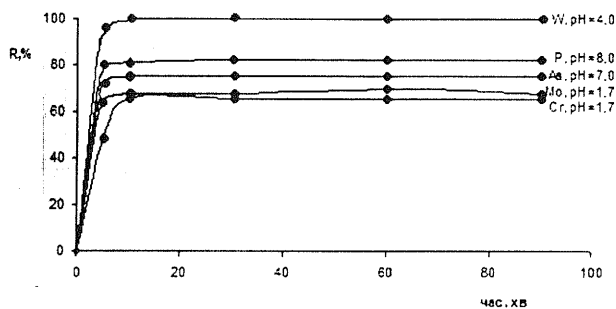


Рис. 2. Кінетичні характеристики карельського шунгіту з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва

Для встановлення адсорбційної ємності синтезованих адсорбентів щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI), As(V) та P(V) та в'яснення ролі модифікуючого полімеру були досліджені ізотерми адсорбції кожного з йонів як на одержаних композитах, так і на вихідних немодифікованих мінералах.

Порівняння ізотерм адсорбції дихромат- (рис. 3, 4), фосфат- (рис. 5, 6) та арсенат-йонів (рис. 7, 8) на вихідних мінералах та мінералах з *in situ* іммобілізованим поліаніліном показує, що застосований метод іммобілізації поліаніліна активує поверхню мінералів, значно підвищуючи її адсорб-

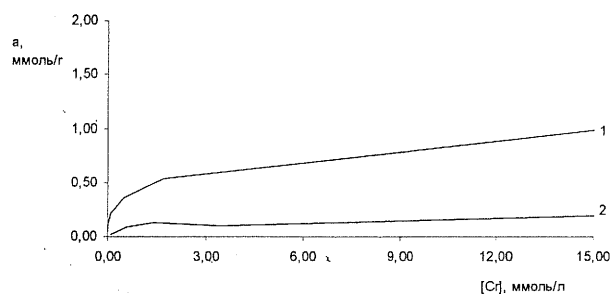


Рис. 3. Ізотерми адсорбції аніонів Cr(VI) композитом поліанілін-сапоніт (1) та немодифікованому сапоніті (2) у кислотному середовищі (рН 1,7)

ційну здатність. Так, згідно з даними рис. 3, 4, вихідні мінерали не адсорбують дихромат-йони у кислотному середовищі. У той же час адсорбційна ємність сапоніту та шунгіту з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо дихромат-іонів становить 1 і 3 ммоль/г у кислотному середовищі (рН=1,7), а у нейтральному розчині знаходиться на рівні 0,2 і 0,4 ммоль/г, відповідно.

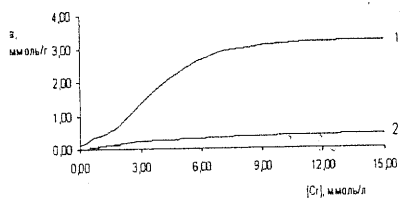


Рис. 4. Ізотерми адсорбції аніонів Cr(VI) композитом поліанілін-шунгіт (1) та немодифікованим шунгітом (2) у кислотному середовищі (рН 1,7)

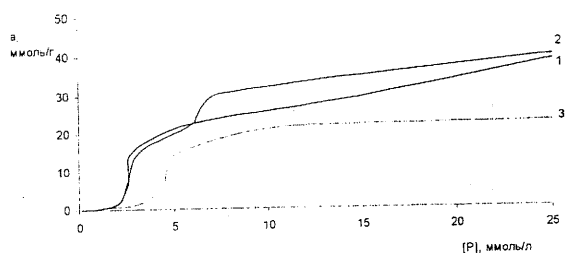


Рис. 5. Ізотерми адсорбції аніонів P(V) композитом поліанілін-сапоніт при рН 8,0 (1) і рН 7,0 (2) та немодифікованим сапонітом при рН 7,0 (3)

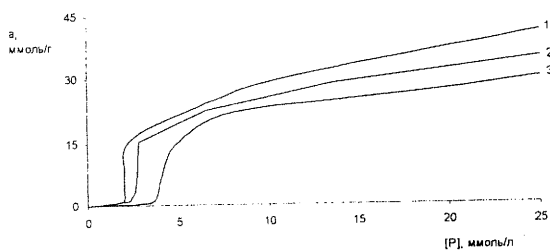


Рис. 6. Ізотерми адсорбції аніонів P(V) композитом поліанілін-шунгіт при рН 8,0 (1) і рН 7,0 (2) та немодифікованим шунгітом при рН 7,0 (3)

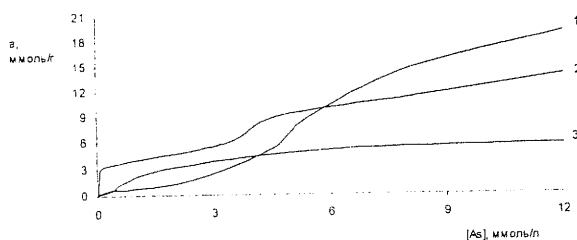


Рис. 7. Ізотерми адсорбції аніонів As(V) композитом поліанілін-сапоніт при рН 9,0 (1) і рН 7,0 (2) та немодифікованим сапонітом при рН 7,0 (3)
Адсорбційна ємність композиту поліанілін-сапоніт щодо іонів P(V) удвічі перевищує сорб-

ційну ємність вихідного мінералу (рис. 5) і досягає 40 ммоль/г у нейтральному середовищі. Таке ж підвищення сорбційної ємності щодо фосфат-іонів спостерігається і для композиту поліанілін-шунгіт (рис. 6). Проте, як видно з цього рисунка, сорбційна ємність даного композиту щодо фосфат-іонів є трохи вищою у лужному середовищі, ніж у нейтральному розчині. Сам вихідний шунгіт може адсорбувати до 30 ммоль фосфат-іонів у перерахунку на 1 г мінералу.

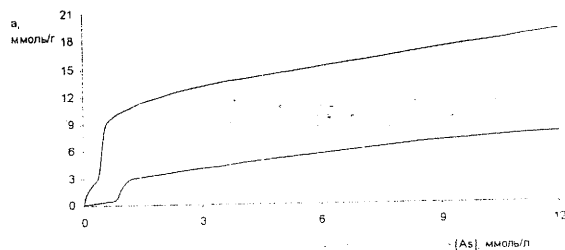


Рис. 8. Ізотерми адсорбції аніонів As(V) композитом поліанілін-шунгіт (1) та немодифікованим шунгітом (2) у нейтральному середовищі

Модифікація поліаніліном підвищує адсорбційну ємність сапоніту (з 4 до 12 ммоль/г) та шунгіту (з 5 до 15 ммоль/г) і щодо арсенат-іонів у нейтральному середовищі. Досліджені мінерали і їх композити з поліаніліном виявляють високу сорбційну активність щодо аніонних форм Mo(VI) в усьому дослідженому концентраційному інтервалі. Причому вилучення більш ніж на 95% відбувається в діапазоні вмісту в розчині від 5 до 50 мг молібдену. Проте адсорбційні характеристики композитів щодо аніонів Mo(VI) є гіршими за самі мінерали у нейтральних розчинах, а у лужному середовищі ізотерми адсорбції Mo(VI) вихідних мінералів та їх композитів з поліаніліном практично співпадають.

Сапоніт і шунгіт кількісно вилучають аніони W(VI) у нейтральному та слабкокислому середовищі при вмісті у вихідних розчинах від 1 до 100 мг вольфраму. Адсорбційна ємність сапоніту щодо аніонів W(VI) дорівнює 9,0 ммоль/г і є вищою за таку для синтезованого композиту (7,5 ммоль/г). Подібні адсорбційні залежності щодо аніонів W(VI) спостерігаються і для композиту шунгіту з поліаніліном.

Аналіз наведених ізотерм адсорбції засвідчує, що *in situ* модифікація поверхні мінералів поліаніліном призводить до значного зростання адсорбційної ємності, що в деяких випадках може суттєво перевищувати вміст нітрогену в іммобілізованому полімері. Це дозволяє розглядати одержані матеріали як наноккомпозити з цікавими адсорбційними властивостями. Досліджені композити можна ефективно використовувати для вилучення і передконцентрування аніонів Cr(VI) у кислотному середовищі та іонів As(V) і P(V) — з нейтральних водних розчинів.

Висновки

Шляхом окиснюваної полімеризації аніліну амоній пероксодисульфатом здійснено іммобілізацію поліаніліну на поверхні частинок подільського сапоніту та карельського шунгіту. Сапоніт і шунгіт з *in situ* іммобілізованим поліаніліном виявляють підвищену адсорбційну активність щодо аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI), As(V) та P(V), поєднуючи властивості неорганічних та полімерних адсорбентів. Суттєве підвищення адсорбційної активності синтезованих композитів спостерігається вже за декілька хвилин контакту з розчином, що може свідчити про іонообмінний механізм адсорбційних процесів.

Залежності адсорбції всіх досліджених аніонів, за виключенням As(V), від кислотності середовища подібні для обох синтезованих композитних матеріалів, а отже, визначаються закономірностями взаємодії аніонів з нанесеним поліаніліном.

Аналіз ізотерм адсорбції Cr(VI), Mo(VI), W(VI), As(V) та P(V) засвідчує, що *in situ* модифікація поверхні мінералів поліаніліном призводить до значного зростання адсорбційної ємності, яка може суттєво перевищувати вміст нітрогену в іммобілізованому полімері.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Галла В.Ю., Гожик Н.Ф., Ершов Б.М. Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. — Ужгород, 1988. — 316 с.
2. Гирін В.М., Бойко І.І., Рудиченко В.Ф. Використання природного мінералу сапоніту для знезараження води. // Лікарська справа — 1995. — № 5-6. — С. 177-179.
3. Соколова В.А., Калинина Ю.К. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. — Петрозаводск: Карелия, 1975. — 240 с.
4. Іонообмінні та адсорбційні властивості українських мінералів за умов хімічного моделювання середовища шлунково-кишкового тракту людини / Слободяник М.С., Яновська Е.С., Затовський І.В., Марценюк О.Б., Дадашев А.Д. // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2007. — № 3. — С. 23-28.
5. Наукові основи безвідходної технології очищення відстійників промислових виробництв від сумішей йонів важких металів з використанням Сокирицького кліноптілоліту / Е.С. Яновська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник, О.В. Петренко // Проблеми збору, переробки та утилізації відходів: Збірник матер. Міжнар. науково-практичної конф. — Одеса. — 2007. — С. 172-176.
6. Electroactive polymer-SiO₂ nanocomposites for metal uptake / Neoha K.G., Tana K.K., Goha P.L., Huang S.W., Kanga E.T., Tan K.L. // Polymer. — 1999. — Vol. 40. — P.887-893.
7. Spectroscopic studies on the incorporation polypyrrole into zeolite channels / M. Nakayama, J. Yano, K. Nakaoka, K. Ogura // Synthetic Metals. — 2003. — Vol.138. — P.419-422.

8. Sinha Ray S., Biswas M. Water-dispersible conducting nanocomposites of polyaniline and poly-N-vinylcarbazole with nanodimensional zirconium dioxide. // Synthetic Metals. — 2000. — Vol.108. — P.231-236.
9. Композиционный материал на основе полианилина как эффективный гетерогенный сорбент / О.Ю. Юрченко, А.В. Орлов, Э.Д. Воронина, Г.П. Карпичева // Тезисы докладов Украинско-Российского Симпозиума по высокомолекулярным соединениям. — Донецк. — 2001. — С.23.
10. Physicochemical and catalytic properties of palladium deposited on polyaniline-coated silica gel / A. Drelinkiewicz, J. Stejskal, A. Waksmundzka, J.W. Sobczak // Synthetic Metals. — 2004. — Vol.140. — P.233-246.
11. Preparation of polyaniline coating on a stainless-steel wire using electroplating and its application to the determination of six aromatic amines using headspace solid-phase microextraction / H. Minjia, T. Chao, Z. Qunfang, J. Guibin // J. of Chromatography. Part A. — 2004. — Vol.50. — P.257-262.
12. The effect of dielectric properties on the electrorheology of suspensions of silica particles coated with polyaniline / Lengalova A., Pavlinek V., Saha P., Stejskal J., Kitano T., Quadrat O. // Physica. — 2003. — Vol.321. — P.411-424.
13. Construction and evaluation of an optical pH sensor based on polyaniline-porous Vycor glass nanocomposite / Sotomayor P.T., Raimundo I.M., Zarbin A.J.G., Rohwedder J.J.R., Alves O.L., Neto G.O. // Sensors and Actuators. — 2001. — Vol.74. — P.157-162.
14. Визначення аніонних форм Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As(V), V(V) та P(V) з використанням силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном / Поліщук Л.М., Яновська Е.С., Янишпольський В.В., Тьортих В.А., Сухий К.М., Бурмістр М.В., Бурмістр О.М. // Вопр. химии и хим. техн. — 2007. — № 6. — С.119-123.
15. Yanovska E.S., Dadashev A.D., Tertykh V.A. Inorganic anion exchanger based on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride // Functional Materials. — 2009. — Vol.16. — № 1. — P.105-109.
16. Нанокompозити кремнезем-поліанілін: спектроскопія видимої області / В.І. Вознюк, В.А. Тьортих, В.В. Янишпольський, Ю.К. Оніщенко // Хімія, фізика та технологія поверхні. — 2003. — Вип.9. — С.140-144.
17. Electrochemical preparation of chiral polyaniline nanocomposites / V. Aboutanos, J.N. Barisci, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace // Synthetic Metals. — 1999. — Vol. 106. — P.89-95.
18. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines / Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. // Synthetic Metals — 2000. — Vol.113. — P.19-22.
19. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
20. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 502 с.
21. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. — М.: Мир, 1972. — 871 с.

Надійшла до редакції 29.06.2010