

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 84
липень
2018

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Фізична хімія

- КУДЕЛКО К.О., ОГЕНКО В.М. Рідкі мембрани у процесах розділення та вилучення компонентів з розчинів 3
- ГОНЧАРУК В.В., ДУБРОВІНА Л.В., МАКАРОВА К.В., ДИМИТРЮК Т.М. Структурно-стійкі композиційні гідрогелі натрій-карбоксиметилцелюлози з неорганічними наповнювачами 18
- ТЕРЕБІЛЕНКО К.В., КЛИМИШИНА К.Є., БИЧКОВ К.Л., СЛОБОДЯНИК М.С. Кристалізація подвійних молібдатів церію (III) з молібдатно-фторидних розплавів 27
- ГРОМАДСЬКА Л.І., МЕЛЬНИК А.К., ЦИБА М.М., РОМАНОВА І.В., КИРИЛЛОВ С.О. Одержання та властивості силікагелю з нанесеними на поверхню сполуками заліза . . . 33
- РЕДЬКІНА А.В., КОНОВАЛОВА Н.Д., КРАВЧЕНКО Н.В., СТРЕЛКО В.В. Дегідрування пропану в пропілен на V_2O_5 , нанесеному на мікро-мезопорувату систему оксидів $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ 43
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., БЕВЗЮК К.В., РАХЛИЦЬКА О.М., СНИГУР Д.В. Особливості сорбційного вилучення деяких харчових барвників силікагелем, модифікованим хлоридом цетилпіридинію 60
- Інформація. Хроніка**
- VIII Український з'їзд з електрохімії 68

Содержание

Физическая химия

- КУДЕЛКО Е.О., ОГЕНКО В.М. Жидкие мембраны в процессах разделения и извлечения компонентов из растворов 3
- ГОНЧАРУК В.В., ДУБРОВИНА Л.В., МАКАРОВА Е.В., ДИМИТРЮК Т.Н. Структурно-устойчивые композиционные гидрогели натрий-карбоксиметилцеллюлозы с неорганическими наполнителями 18
- ТЕРЕБИЛЕНКО Е.В., КЛИМИШИНА Е.Е., БИЧКОВ К.Л., СЛОБОДЯНИК Н.С. Кристаллизация двойных молибдатов церия (III) из молибдатно-фторидных расплавов . . . 27
- ГРОМАДСКАЯ Л.И., МЕЛЬНИК А.К., ЦЫБА Н.Н., РОМАНОВА И.В., КИРИЛЛОВ С.А. Получение и свойства силикагеля с нанесенными на поверхность соединениями железа . . 33

РЕДЬКИНА А.В., КОНОВАЛОВА Н.Д., КРАВЧЕНКО Н.В., СТРЕЛКО В.В. Дегидрирование пропана в пропилен на V_2O_5 , нанесенном на микро-мезопористую систему оксидов $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$	43
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., БЕВЗЮК Е.В., РАХЛИЦКАЯ Е.М., СНИГУР Д.В. Особенности сорбционного извлечения некоторых пищевых красителей силикагелем, модифицированным хлоридом цетилпиридиния	60
Информация. Хроника	
VIII Украинский съезд по электрохимии	68

Contents

Physical Chemistry

KUDELKO K.O., OGENKO V.M. Liquid membranes for processes of separation and recovery of components from solutions	3
GONCHARUK V.V., DUBROVINA L.V., MAKAROVA E.V., DYMYTRIUK T.N. Structurally sustainable composite hydrogels of sodium carboxymethyl cellulose with inorganic fillers	18
TEREBILENKO K.V., KLYMYSHYNA K.E., BYCHKOV K.L., SLOBODYANIK M.S. Cerium (III) double molybdate crystallization from molybdate-fluoride melts	27
GROMADSKAYA L.I., MELNYK A.K., TSYBA N.N., ROMANOVA I.V., KIRILLOV S.A. Obtaining and properties of silica gel with ferric compounds supported on its surface . .	33
REDKINA A.V., KONOVALOVA N.D., KRAVCHENKO N.V., STRELKO V.V. Dehydrogenation of propane to propylene on V_2O_5 supported on the micro-mesoporous system of $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ oxides	43
CHEBOTAREV A.N., BEVZIUK K.V., RAKHLYTSKAYA E.M., SNIGUR D.V. Sorption extraction peculiarities of some food colorants by chloride cyetylpyridinium modified silica gel	60

Information. News Items

VIIIth Ukrainian Electrochemistry Congress	68
--	----

УДК 544.7

Е.О.Куделко*, В.М.Огенко

ЖИДКИЕ МЕМБРАНЫ В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

* e-mail: kathykudelko@gmail.com

Приведены некоторые научные исследования, посвященные технологии жидких мембран для извлечения или разделения компонентов, присутствующих в растворах. Традиционно эти технологии являются перспективным решением многих экологических и промышленных задач. Собраны важные данные об извлечении различных загрязнителей, в том числе тяжелых металлов, металлов платиновой группы, органических микрозагрязнителей, фармацевтических веществ и др. Рассмотрены преимущества применения растительных масел в качестве жидких мембран и возможность их использования в промышленных процессах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: жидкие мембраны, тяжелые металлы, D2ЕНРА, полуволоконная мембрана, нанофильтрация, диализ.

ВВЕДЕНИЕ. Методы мембранного разделения — микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос, диализ широко используются как для разделения компонентов, так и для извлечения ценных и токсичных компонентов [1]. Общим для этих процессов является применение в качестве барьера полупроницаемой перегородки — мембраны, которая способна одни компоненты пропускать, а другие задерживать [2]. Научный и коммерческий интерес к мембранным процессам обусловлен тем, что мембранное разделение характеризуется высокой энергетической эффективностью. Важное преимущество мембранных процессов в природоохранных технологиях, а также в пищевой, фармацевтической промышленности заключается в том, что сокращаются затраты на переработку сточных вод и отходов производства. Следует также отметить, что мембранные технологии экономичнее других разделительных процессов и практически исключают использование химических реагентов. Процессы отличаются технологической гибкостью, а именно, возможен подбор мембранных материалов, управление рабочими параметрами, оп-

тимизация дизайна оборудования, что позволяет решать сложные технические задачи с заданным результатом. Обычно мембраны — это твердые пористые подложки, которые могут обладать поверхностным зарядом [3–5]. Актуальны работы, посвященные методам синтеза и модифицированию мембран с целью придания им селективных свойств [6–8].

Классификация жидких мембран

Одним из перспективных технологических решений на сегодняшний день является применение жидких мембран [9]. Различают бесподложечные эмульсионные жидкие мембраны (ЭЖМ) и подложечные жидкие мембраны (ЖМ). Подложечные ЖМ представляют собой полупроницаемые мембраны (органический полимер или неорганический полимер, на поверхности которого находятся молекулы жидкостей (носители)) [10] (рис. 1). Принято выделять также иммобилизованные мембраны, в которых жидкости находятся в порах [9–11]. Отметим, что ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (D2-ЕНРА) нашла широкое применение в качестве переносчика частиц благодаря главному ее дос-

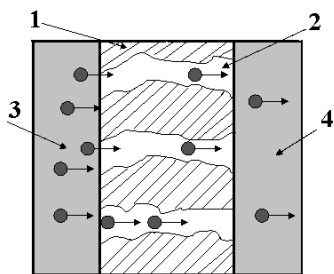


Рис. 1. Схема подложковой ЖМ: 1 — полимерная пористая подложка; 2 — фаза мембраны (растворитель + носитель); 3 — подающая фаза; 4 — принимающая фаза [11].

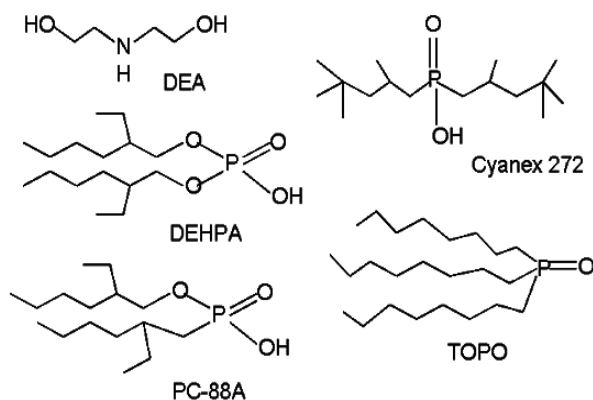


Рис. 2. Некоторые соединения, используемые в ЖМ.

тоинству, а именно, — низкой растворимости (ниже 10 ppm) как в кислых, так и в нейтральных средах. В технологии ЖМ используются также различные соединения, некоторые известны под коммерческой номенклатурой (рис. 2).

Общая классификация по типам ЖМ включает в себя: объемную, эмульсионную, подложечную или поддерживаемую и половолоконную мембраны. Обычно половолоконная мембрана [12–16] изготавливается из полимеров, таких как полипропилен, полиэтилен, политетрафторэтилен, поливинилиденфторид [16]. Эта мембрана выполнена в виде волокна с наружным диаметром менее 0.5 мм и селективным слоем на наружной или внутренней поверхности волокна.

Процесс массопереноса ЖМ состоит в основном из механизма растворения-диффузии ионов, частиц [17], таким образом, разделение ионов происходит по механизму диффузии растворенного вещества через мембрану, а движущей силой в этом случае выступает химичес-

кий (или электрохимический) градиент [18]. Анализ литературных источников показывает, что эффективность и селективность процесса разделения с помощью ЖМ могут быть улучшены за счет химических носителей. Вещества-носители также классифицируют по функциональности: катионообменные (D2EHPA, M2EHPA, PC-88A, Cyanex, Kelex), анионообменные (алифатические амины, триаприламин T235, Primene, Hostarex A327, Aliquat 336) или нейтральные (органические спирты, кетоны, эфиры, сульфоксиды, трибутил фосфаты). Селективность ЖМ определяется избирательностью комплексообразования или ионного обмена между мембраной и раствором. Следует отметить, что преимущества использования мембран в промышленных процессах включают их концептуальную простоту,

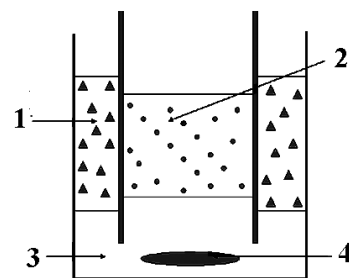


Рис. 3. Схема объемной ЖМ (U-тип): 1 — фаза 1 (исходная); 2 — фаза 2; 3 — мембрана, содержащая носитель; 4 — перемешивающее устройство [19].

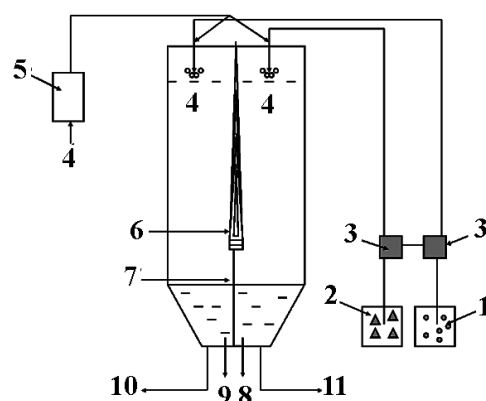


Рис. 4. Унифицированная схема установки ЖМ: 1 — фаза 1 (отгоняющая); 2 — фаза 2 (отгоняемая); 3 — насос; 4 — поток компрессионного воздуха; 5 — расходомер; 6 — перегородка; 7 — разделитель; 8 — экстракционный отстойник; 9 — отстойник отгонки; 10 — выход отгонки; 11 — выход потока [11].

экономически эффективную работу и низкое потребление энергии [19] (рис. 3, 4).

Применение жидких мембран

В литературе достаточно полно описаны результаты изучения и применения ЖМ. В научных исследованиях приведены примеры технологии жидких мембран для извлечения как органических, так и неорганических компонентов, удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод, использование в процессах биохимии и медицины, а также в качестве мембранных реакторов.

В 1966 году, более 50 лет тому, авторами [20] было запатентовано разделение углеводородов с помощью жидких мембран. Процессы переноса веществ через ЖМ и возможности высокоселективного разделения исследованы в работе [21].

ЖМ для промышленных сточных вод. Сравнительные результаты применения ЖМ различного вида при обеззараживании модельных и промышленных сточных вод, содержащих фосфорную кислоту, а также ионы цинка, кадмия и меди приведены в работе [22]. Описано также использование ЖМ для переработки стоков нефтеперерабатывающих заводов, содержащих ионы меди, никеля, цинка в хлоридных и нитратных средах [23]. Исследователями [24] изучено применение ЖМ для извлечения Cu(II) . Оказалось, что уже в течение 30 мин до 98 % меди удалялось при заданных технологических параметрах (соотношении исходных растворов/жидких мембран). В работе [25] авторами сделан вывод об оптимальных условиях (рН 2) для успешной реализации извлечения Cu(II) в промышленном масштабе.

Было предложено удаление Cr(III) из сточных вод методом эмульсионной ЖМ [26]. Определены и проанализированы физико-химические параметры, такие как скорость перемешивания, концентрация исходных растворов, рН непрерывной фазы, концентрация носителей, соотношение органических и водных фаз. Как показано в этих исследованиях, степень извлечения Cr(III) достигала 94 % в течение первых 5 мин.

Авторами [27] для гидрометаллургичес-

ких процессов предложен метод разделения Re(VII) из растворов, содержащих высокие концентрации Mo(VI) . Так, были разработаны ЖМ с ди-(изотридецил)амидом, благодаря чему степень извлечения Re на фоне Mo достигала 99 %. Эксперименты включали использование NaOH с концентрацией от 0.1 до 2.6 М. В результате этого получена более подробная кинетика извлечения ионов рения: после первой минуты процесса 73, 84, 90 и 97.5 %, на второй минуте — 98, 98.5, 98.5 и 99 %. В течение более длительного времени проведения процесса степень извлечения Re превышала 99 %.

Имеются данные [28] об эффективном удалении Cd(II) с помощью эмульсионной жидкой мембраны. Процесс проводили в контакторе при температуре 25 °С. ЖМ получали растворением D2ЕНРА в качестве экстрагента и Span-80 в качестве поверхностно-активного вещества в керосине. Установлено, что концентрация носителя в органической фазе существенно влияет как на степень извлечения металла, так и на начальную скорость процесса.

Описан метод эмульсионной ЖМ для удаления Cu(II) из разбавленных водных растворов [29]. Приведены данные процесса и схема аппарата для получения оптимальных рабочих параметров и извлечение Cu(II) достигает 99 %.

Авторами работы [30] изучен перенос Zn(II) через подложку, содержащую ЖМ (моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфорной кислоты (РС-88А) в керосине). Установлены оптимальные условия для разделения ионов Zn(II) , а также определено влияние рН среды (диапазон рН 1–6). На основании полученных данных разработана модель массопереноса для прогнозирования степени извлечения Zn(II) . Показано, что на степень извлечения ионов влияет скорость перемешивания, концентрация носителей и температура. Сделан вывод, что перенос Zn(II) через ЖМ в основном лимитируется гидродинамикой системы.

Рассмотрена модель переноса Cd(II) через объемную жидкую мембрану с использованием уравнений Нернста–Планка [31]. Приведены данные по диффузии Cd(II) через ЖМ (D2ЕНРА в керосине) в раствор 1 М H_2SO_4 . Предложена модель переноса Cd(II) через ЖМ. Основыва-

ясь на законе Фика, авторы показали, что диффузия Cd(II) коррелирует с константой равновесия на стороне подачи потока.

Приведен пример очистки промышленных сточных вод от Cd(II) с помощью половолоконной ЖМ [32]. Исследовано влияние параметров pH растворов и концентрации экстрагентов. Отмечается, что оптимальными условиями для извлечения Cd(II) является использование растворов 0.12 М D2ЕНРА при pH исходных и десорбционных растворов, равных 5.5 и 3.0. При этом степень извлечения Cd(II) составляет около 97.1 %.

Описан процесс эмульсионной ЖМ для удаления Cd(II) из водных растворов [33]. Установлены параметры для эмульсионной ЖМ (в том числе составы, время эмульгирования), оказывающие влияние на эффективность удаления Cd(II) и др. Авторы исследовали микроскопическое набухание эмульсионных глобул. Показано, что эффективность удаления Cd(II) достигает 98.2 %.

Согласно данным работы [34], изучен перенос Ag(I) через ЖМ (хлороформ с носителем meloxicam) и обсужден возможный механизм такого переноса. Установлены оптимальные условия для переноса ионов серебра при pH 7. Кроме того, процесс селективности и переноса Ag(I) из водных растворов проводили на фоне других ионов, а именно: Co(II), Cr(III), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Cu(II), Pb(II), Ca(II), Mg(II) и Zn(II). Авторы работы определили, что, за исключением ионов Cr(III) и Pb(II), изученные катионы не мешают переносу Ag(I) даже при высоком фоновом солесодержании. Сделан вывод, что устранить мешающее влияние Cr(III) и Pb(II) возможно маскированием с ЭДТА. Приведенные данные подтверждают эффективность ЖМ и высокую селективность в процессе переноса Ag(I), демонстрируя ее возможное потенциальное применение к селективному разделению, а также очистку от Ag(I) при pH 6 для сложнокомпонентных растворов.

Рассмотрены актуальные проблемы извлечения тяжелых металлов Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Sr(II) Co(II) и органических микроразрыхнителей на примере удаления антибиотика широкого спектра действия Benzylpenicillin (penicil-

lin G) [35]. С помощью подложковой ЖМ удаляли пенициллин G из сырья, сконцентрировав его с 8840 до 41011 ppm. Уровень восстановления вещества составил 93 %. Также было синтезировано семейство экстрагентов на основе алкилфенилфосфоновых кислот для удаления Sr(II). Ученые показали, что с помощью подложковой ЖМ возможно удаление радиоактивного ⁹⁰Sr(II). Приведен пример удаления Co(II) из раствора с исходной концентрацией 525 ppm, изменяя ее до 0.7 ppm. Технология половолоконных ЖМ позволяет удалять Cr(VI) с диапазоном концентраций 100 ppm до менее 0.05 ppm. Все эксперименты подтверждают возможность восстановления хром-продукта при высокой концентрации около 20 %, например, с целью повторного использования.

ЖМ для биологических сред. Возможность применения подложковых ЖМ для биологических жидкостей показана авторами [36–38]. В работе [36] проведено исследование удаления органических соединений, содержащихся в биологических жидкостях (кровь, урина). Приведены данные о пептидных соединениях, а именно LeuPhe (leucylphenylalanine), PhePhe (phenylalanylphenylalanine), TyrGlu (tyrosylglutamic acid). Степень извлечения данных соединений достигает 80 % при pH 3.

ЖМ для извлечения мышьяка и ртути. В работе [39] описаны преимущества ЖМ (например, Celgard® microporous polypropylene) для удаления ионов мышьяка и ртути из водных растворов низких концентраций. Отмечается, что при обеззараживании техногенных вод нефте- и газодобычи представляют интерес технологии одновременного удаления мышьяка и ртути, которые находятся в воде, в процессе добычи углеводородов. В работе при использовании смеси 0.06 М Cyanex 471 и 0.22 М Aliquat 336 в качестве ЖМ наблюдается синергизм извлечения мышьяка и ртути. Степень извлечения ионов мышьяка составляет 50–70, а ртути — 95–100 %.

ЖМ для переработки трансурановых элементов. Исследовано удаление урана из водного раствора с использованием для этого процесса эмульсионной ЖМ [40]. Согласно приведенным данным, степень извлечения U(VI)

достигает 99.8 %, время полуобмена — 2.5 мин. Разделение ионов путем конкурентного переноса нитратов U(VI) и Th(IV) через поддерживаемую возобновляемую ЖМ, содержащую триоктилфосфин оксид (ТОРО) в качестве носителя, описано в работе [41]. Была использована мембрана Fluoropore из гидрофобного ПТФЭ на подложке из полиэтилена высокой плотности, размер пор 0.22 мкм, толщина 175 мкм, пористость 70 %. Исследования проводили при [ТОРО]: 0.016 М, [HNO₃]: 1 М, [Th(IV)]: 2.74 г/л, 4.73 мБар, которые привели к селективному извлечению U(VI). Коэффициент диффузии $D_a = 2.35 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{мин}$.

Авторы работы [42] исследовали ЖМ для разделения ионов тория. Метод основан на использовании объемной ЖМ (карбон тетрагидрофторид, содержащий 2-теноультрафлуороацетон), в результате ионы тория селективно были извлечены из водной фазы в HCl. Кроме того, селективность метода оценена по экспериментальным данным, когда рабочие растворы содержали Th(IV) на фоне конкурирующих Eu(III), Fe(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Cd(II). Представленный метод применяли для извлечения ионов тория из растворов с концентрацией 10^{-4} М. Установлено, что степень извлечения ионов тория достигает 97.2 и 96.5 %.

В ядерной промышленности метод ЖМ на основе полуволоконных мембран можно использовать для извлечения плутония. Так, в работе [43] приведены результаты по разработке данного метода для количественного разделения и извлечения Pu(IV) из кислых жидких отходов. Показано, что в присутствии различных продуктов деления селективный перенос Pu(IV) через мембранный модуль составил более 70 %. Рассчитаны коэффициент массопереноса мембраны (K_m), равный $5.85 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, и коэффициент диффузии (D_{eff}) — $23.40 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Кроме того, интересно отметить, что устойчивость мембраны к излучению определена воздействием на нее облучением в 1 рад.

ЖМ для металлов платиновой группы.

Известно, что технология ЖМ применима для процессов извлечения металлов платиновой группы, например, из рудных фильтратов и побочных водных отходов. Результаты разделения Pd

(II) с помощью полуволоконной поддерживаемой ЖМ представлены в работе [44]. Ученые показали, что извлечение и концентрирование Pd(II) могут быть 96 и 91 %, что наблюдалось при параметрах процесса: pH 2.5 (об./об., LIX84-I в керосине и смеси 0.8 М NH₂CSNH₂), в качестве отгоняющего раствора — 1 М HCl. Рассчитана энергия активации процесса (E_a) = 30 кДж/моль, что указывает на разделение Pd(II), контролируемое диффузией частиц и химической реакцией.

ЖМ для лантаноидов и актиноидов.

Авторы работы [45] рассматривают потенциал применения полуволоконных поддерживающих ЖМ для разделения металлов подгруппы лантаноидов и актиноидов. Установлена физическая стабильность предложенных мембран при разделении Am(III) и Ln(III), при этом ЖМ облучали дозой до 500 кГр. Показано, что количественный перенос Am(III) занимает 30 мин.

Разработана математическая модель и представлены экспериментальные данные модели переноса Nd(III), одного из наиболее широко применяемых металлов из группы лантаноидов [46]. Результаты теоретического расчета величин хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными. Коэффициенты диффузии Nd(III): $D_m = 6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D_{hm} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

В работе [47] показана перспектива переработки растворов ⁹⁰Sr—⁹⁰Y. Установлено, что концентрирование иттрия составляет 72 %. Авторы пришли к выводу, что описанная система может применяться и как генератор Y(III), который в дальнейшем может быть использован в радиомедицине в качестве полезного радиоизотопа.

ЖМ для растворов биогенного происхождения.

Следует отметить, что биотехнологии также проявляют интерес к процессам ЖМ, оценивая их большой потенциал для работы с разбавленными сложными растворами. Так, технология ЖМ может быть одним из способов для снижения влияния концентрации как металлов, так и органических веществ (например, аминокислот), находящихся в растворах биогенного происхождения [48–50]. Известно, что аминокислоты входят в комплекс жизненно необходимых веществ, без которых невоз-

возможен синтез белка в организме человека. Кроме того, недостаток аминокислоты L-лизина в питании человека может приводить к заболеваниям кроветворной функции.

Показано [51] применение раствора D2-ЕНРА (в *n*-декане) в качестве ЖМ, при этом установлено, что очистка разбавленного водного раствора L-лизина составила 97 %. Авторами указано, что скорость потока контролируется турбулентностью потока частиц донора и акцептора мембраны. Приведены экспериментальные данные [52] извлечения L-лизина моногидрата методом подложковой ЖМ с M2ЕНРА (mixture of mono-(2-ethylhexyl) ester of phosphoric acid) и D2ЕНРА в керосине (отгонка с 1 М HCl). Микропористая гидрофобная подложка на основе политетрафторэтилена была использована в системе ЖМ, установлены оптимальные параметры процесса разделения L-лизина моногидрата, а именно: концентрация 150 ppm, время 4 ч, концентрация носителя 35 % об., pH 3, 1 М HCl. Сделан вывод, что носители M2ЕНРА/D2ЕНРА являются подходящими для разделения L-лизина моногидрата и данный процесс характеризуется высокой стабильностью во времени (при 8-часовом эксперименте отмечено уменьшение степени очистки на 6,8 %).

В опубликованном ЮНЕСКО 2017 докладе о мировом развитии водных ресурсов за 2017 год [53], подчеркивается, что на сегодняшний день в мире остается актуальным управление сточными водами. Отмечается, что особенно важно сосредоточить научную деятельность ведущих специалистов в решениях задач, связанных с повторным использованием регенерированной воды, для извлечения ценных побочных продуктов. Европейскими экологическими экспертами сформулировано мнение о том, что такая политика приведет к социальным, экологическим и экономическим выгодам для всего общества и, соответственно, будет способствовать благополучию, здоровью, продовольственной безопасности и устойчивому развитию общества.

ЖМ для органических микрозагрязнителей и фармацевтических препаратов. Широко известен класс устойчивых микрозагрязнителей, обладающих особенно опасным кумулятивным

воздействием на окружающую среду. В частности, к таким веществам относится фенол, который попадает в сточные воды из химических, нефтехимических, углеперерабатывающих предприятий, целлюлозоперерабатывающих фабрик и др. Как известно, фенол включен в список опасных загрязнителей US Environmental Protection Agency (EPA) и ряд директив ЕС. Следует отметить, что в литературе встречаются работы по извлечению фенола с помощью эмульсионных ЖМ [54] и подложковых ЖМ [55] из водных растворов.

Специалисты “зеленой” химии и экологи обозначают острую проблему [56] накопления фармацевтических препаратов в воде и почве. Это приводит к заметному ухудшению состояния данных экосистем, тем самым негативно влияя на окружающую среду [57] и здоровье человека. Муниципальные сточные воды содержат ряд фармацевтических веществ, их концентрации особенно высоки в сточных водах медицинских учреждений [58]. Обнаруженные фармацевтические загрязнители — это, в первую очередь, противовоспалительные, гормональные, антигистаминные препараты, антибиотики, анальгетики, средства, влияющие на кровеносные сосуды и др. Примером может быть хлорфенамин, антигистаминный препарат, который находят в сточных водах, он даже количественно определяется в водах очистительных сооружений. В работе [59] приведен пример извлечения хлорфениламина из модельного раствора, с применением соевого лецитина в эмульсионной ЖМ. Наилучшие параметры извлечения хлорфениламина предложены авторами: 3 % об./об. соевый лецитин + 5 % об./об. Abil EM 90® + Parleam 4 или додекан, 0,1 М HCl. Степень очистки составила 100 (Parleam) и 75 % (додекан), время переноса — 10 мин.

Исследователи [60] применили эмульсионную ЖМ для удаления диклофенака из водных растворов (известно, например, что 15 % диклофенака выводится из организма без изменений). Проведено сравнение основных параметров процесса по извлечению фармпрепарата, а также рассмотрена оптимизация технологии его извлечения. Основные параметры процесса: концентрация 82 ppm, носитель тетрабутилаmmo-

ний бромид 98 %, 2 % об./об. Отмечено, что в изученных условиях удаление диклофенака достигает 99.7 %.

Использование растительных масел для технологии ЖМ

Активно развивается направление использования органических масел растительного происхождения в технологии жидких мембран для извлечения органики [61–63]. Эти работы приобретают актуальность в связи с тем, что, как правило, в жидких мембранах используют в качестве растворителей производные нефти, например, хлороформ, керосин, толуол, гексан. Преимуществом органических масляных мембран растительного происхождения является высокая эффективность восстановления (до 100 %) [64] и экологичность, что перспективно для направления “зеленой” химии.

Авторы работ [64, 65] приводят пример очистки модельных растворов, содержащих уксусную кислоту. Растительные масла, которые были применены в эксперименте, — подсолнечное, кокосовое, арахисовое, пальмовое. Было установлено, что 0.1 н. раствор NaOH оказался оптимальным для извлечения уксусной кислоты. Высказано мнение, что более высокие концентрации щелочи приводят к гидролизу триглицеридов и, следовательно, делают ЖМ неустойчивой. Из изученных растительных масел лучшие характеристики для извлечения уксусной кислоты имеет масло подсолнечника. Установлено, что растительные масла могут быть использованы для восстановления кислотных и щелочных органических веществ, например, аминов, фенолов и т.д.

Необходимо отметить важные преимущества растительных масел для ЖМ-технологии — это возобновляемый ресурс, не токсичный, может быть легко утилизирован путем биodeградации.

Комбинированные процессы с использованием ЖМ. Особого внимания заслуживают исследования, которые относятся к гибридным процессам ЖМ. Так, данные работ [66, 67] описывают процесс, основанный на сочетании объемной ЖМ и электродиализа. Авторы высказали мнение, что при наложении электрического поля повышается селективность ЖМ и, следовательно, облегчается экстракция частиц из орга-

нической фазы. В качестве примера приведен процесс электродиализного разделения ионов Co(II) и Ni(II) с помощью пятикамерной ячейки с объемной ЖМ толщиной 0.5–0.8 см, заключенной между вертикальными целлофановыми пленками. Кроме того, предложены в качестве метода селективного разделения Co(II) и Ni(II) жидкие мембраны, содержащие три-*n*-октиламин или триалкилбензиламмоний хлорид (в 1,2-дихлорэтаноле) при гальваностатическом режиме электродиализа. В заключение сделан вывод, что скорость переноса Co(II) повышается с увеличением плотности тока, концентрации соляной кислоты и начальной концентрации Co(II). Отмечено, что селективность разделения металлов возрастает при росте концентрации Co(II), Ni(II) в начальном растворе.

Перспектива развития процессов ЖМ в сочетании с новыми пористыми материалами

Проблемой, которая требует решения, является разработка твердофазной основы для жидких мембран, обеспечивающей закрепление инкорпорированного экстрагента, и высокую скорость разделения. Так, группа авторов Yale University [68] провела исследования, в которых использовала комбинированный молекулярный темплатный синтез, направленный на самоорганизацию частиц. В результате синтеза были получены полимерные материалы с параллельно упорядоченными вертикальными нанопорами. В качестве таких молекул был взят возобновляемый мономер — конъюгированная линолевая кислота. Исследователями установлено, что получены материалы с порами диаметром 1.2–1.5 нм и удельной площадью поверхности 670 м²/г.

В работе [69] предложена уникальная структура возобновляемого природного материала — древесины для очистки воды. Для наполнения деревянной мезопористой матрицы были выбраны наночастицы палладия. Благодаря свойствам объемно-разветвленных каналов и капилляров целлюлозных волокон такая модификация позволила получить трехмерный Pd/древесный фильтр (толщиной 1 см и диаметром 34 мм). Степень очистки водного модель-

ного раствора, содержащего метиленовый синий ($30 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) и борогидрид натрия ($100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$), составила 99.8 %.

Группа авторов в обзоре [70] охарактеризовала будущую “новую эру создания нанопористых цеолитных материалов”. По их мнению, прогнозирование структуры цеолитов до синтеза создает новые возможности для получения материалов с заданными свойствами. Таким образом, подчеркивается, что, зная структуру цеолитовых материалов, возможно спрогнозировать их функциональность и применимость. В связи с этим исследователи создали базу данных (ZEOBANK) о свойствах синтетических цеолитов. Ожидается, что будут собраны и описаны известные структуры цеолитов, а также знания о методах их получения, что в дальнейшем приведет к пониманию взаимосвязи функция—структура—синтез материалов. Очевидно, что материалы, обладая развитой поверхностью, пористостью и прочностью могут быть использованы в качестве наполнителя для подложек процессов жидких мембран [68–70].

Важным аспектом является регулирование гидрофильности и гидрофобности пористой основы: количество инкорпорированного экстрагента определяется гидрофобными порами, а одним из факторов, который влияет на скорость разделения, является гидрофильная пористость. Существуют два способа регулирования гидрофильно-гидрофобной пористости: гидрофобизация гидрофильных пор углеродными материалами (например, модифицирование неорганических мембран [71, 72]) или гидрофилизация гидрофобных пор (введение неорганической составляющей в полимерные мембраны [73]). Получение мембранной основы с определенным соотношением гидрофильных и гидрофобных пор следует рассматривать как важное направление разработки методов получения материалов для мембранной экстракции.

ВЫВОДЫ. Таким образом, анализ литературы показал, что интерес к технологии жидких мембран обоснован их практическим применением. Прежде всего, мембранная экстракция — это гибкая технология, предусматривающая управление и контроль параметров процесса (концентрации, носители, фазы, потоки), возможно-

сти которой расширяются за счет использования экологически чистых органических материалов (например, растительных масел), а комбинирование с электрохимическими процессами позволяет интенсифицировать разделение.

Среди мембранных технологий мембранная экстракция является безальтернативным методом для селективного извлечения из растворов ценных и токсичных неорганических и органических компонентов, в частности, радионуклидов и диклофенака, а также для разделения ионов металлов, например, Co(II) и Ni(II) . Следует подчеркнуть, что селективные мембраны для разделения в настоящее время не известны. Важным направлением разработки жидких мембран является придание им необходимых функциональных свойств: высокой скорости экстракции и реэкстракции в сочетании с устойчивостью экстрагента в твердой пористой основе. Предполагается, что этот комплекс свойств может быть достигнут для мембран с определенным соотношением гидрофильных и гидрофобных пор. Получение таких подложек является важной практической задачей.

По нашему мнению, использование технологии жидких мембран наиболее перспективно в биотехнологии, фармацевтической, энергетической, химической, пищевой промышленности, экологическом инжиниринге.

РІДКІ МЕМБРАНИ У ПРОЦЕСАХ РОЗДІЛЕННЯ ТА ВИЛУЧЕННЯ КОМПОНЕНТІВ З РОЗЧИНІВ

К.О.Куделко*, В.М.Огенко

*Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського, просп. Академіка Палладіна,
32/34, Київ, 03142, Україна*

** e-mail: kathykudelko@gmail.com*

Наведено деякі наукові дослідження, присвячені вивченню технології рідких мембран для вилучення компонентів. Традиційно мембранні технології є перспективним рішенням багатьох екологічних та промислових задач. Зібрані важливі дані про видалення різноманітних забруднювачів, в тому числі важких металів, металів платинової групи, органічних забруднень, мікрозабруднювачів, фармацевтичних речовин та ін. Розглянуто переваги застосування рослинних масел у якості рідких мембран, можливість їх використання в майбутньому в промислових процесах.

К л ю ч о в і с л о в а: рідкі мембрани, важкі метали, D2EHPA, порожниста мембрана.

К e y w o r d s: liquid membranes, heavy metals, pharmaceuticals, D2EHPA, hollow fiber membrane.

LIQUID MEMBRANES FOR PROCESSES OF SEPARATION AND RECOVERY OF COMPONENTS FROM SOLUTIONS

K.O.Kudelko*, V.M.Ogenko

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: kathykudelko@gmail.com

In the review, some scientific studies are devoted to the study of liquid membrane technology for the extraction/separation of components. Traditionally, membrane technologies are a promising solution for many environmental and industrial tasks. The review contains important data on the removing of various pollutants, including heavy metals, metals of platinum group, organic micro pollutants, pharmaceutical substances, etc. The advantages of using vegetable oils as liquid membranes are discussed, and the prospects for their usage in industrial processes.

Analysis of literature showed that interest at the technology of liquid membranes is determined by their practical application both ecologically and economically. First of all, membrane extraction is a flexible technology that provides to monitor and control of process parameters (concentrations, carriers, phases, streams). It's possible to use environmentally friendly organic materials, for example vegetable oils. The combination liquid membrane with electrochemical processes makes to intensify the separation. Among membrane technologies, membrane extraction is a non-alternative method for the selective recovery of valuable and toxic inorganic and organic components, in particular radionuclides and diclofenac, as well as for the separation of metal ions, for example, Co (II) and Ni (II). It should be emphasized that selective membranes for separation are not currently known. An important direction in the development of liquid membranes is to give them the necessary functional properties: high extraction and reextraction rates in combination with the stability of the extractant in a solid porous base. It is assumed that such a complex of properties can be achieved for membranes with a certain ratio of hydrophilic and hydrophobic pores. Obtaining such substrates is an important practical task.

In our opinion, the technology of liquid membranes is most promising in such areas as biotechnology, pharmaceutical, energy, chemical, food industry, environmental engineering.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kaushik N.* Membrane separation process. -Delhi: PHI Learning Private Limited, 2017. -P. 360.
2. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications. -Newark: John Wiley & Sons, 2004.
3. *Tsuru T., Urairi M., Nakao Sh., Kimura Sh.* Reverse Osmosis of Single and Mixed Electrolytes with Charged Membranes: Experiment and Analysis // J. Chem Eng. Jap. -1991. -**24**, № 4. -P. 518–524.
4. *Bhushan S., Etzel M.* Charged ultrafiltration membranes increase the selectivity of whey protein separations // J. Food Sci. -2009. -**74**, № 3. -P. 131–139.
5. *Босак В. З., Вакулюк П.В., Бурбан А.Ф. та ін.* Отримання заряджених полісульфонієвих ультрафільтраційних мембран та вивчення їх властивостей // Доп. НАН України. -2007. -**8**. -С. 127–132.
6. *Rozhdestvenskaya L.M., Dzyazko Yu.S., Kudelko E.O. et al.* Desalination of glycerol water solutions by electrodialysis using the organo inorganic membranes // J. of Water Chem. and Techn. -2017. -**39**, № 1. -P. 26–32.
7. *Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M. et al.* Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electrodialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution // Desalination. -2014. -**342**. -P. 52–60.
8. *Zhua Y., Gupta K.M., Liu Q. et al.* Synthesis and seawater desalination of molecular sieving zeolitic imidazolate framework membranes// Desalination. -2016. -**385**. -P. 75–82.
9. *Кестинг Р.Е.* Синтетические полимерные мембраны. -М.: Химия, 1991.
10. *Bringas E., Ibacez R., Ortiz I.* Liquid membrane technology: Fundamentals and review of its applications // J. Chem. Tech. & Biotech. -2010. -**85**, № 1. -P. 2–10.
11. *Kislik V.S.* Liquid membranes Principles and applications in chemical separations & wastewater treatment. -Oxford: Elsevier, 2010.
12. *Rodriguez-Morales E., Rodriguez de San Miguel, de Gyves.* Evaluation of the measurement of Cu (II) bioavailability in complex aqueous media using a hollow-fiber supported liquid membrane device (HFSLM) and two microalgae species // Environ. Pollut. -2015. -**206**. -P. 712–719.
13. *Basudev S., Chinm M., Jinki J. et al.* Separation of Co(II) and Li(I) with Cyanex 272 using hollow fiber supported liquid membrane: A comparison with flat sheet supported liquid membrane and dispersive

- solvent extraction process // Chem. Eng. J. -2015. -**271**. -P. 61–70.
14. *Gupta S., Chakraborty M., Murthy Z.V.P.* Performance study of hollow fiber supported liquid membrane system for the separation of bisphenol A from aqueous solutions // J. Ind. Eng. Chem. -2014. -**20**, № 4. -P. 2138–2145.
15. *Wongkaewa K., Mohdee V., Pancharoen U. et al.* Separation of platinum(IV) across hollow fiber supported liquid membrane using non-toxic diluents: Mass transfer and thermodynamics // J. Ind. Eng. Chem. -2017. -**54**. -P. 278–289
16. *Pabby A.K., Sastre A.M.* State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes // J. Membr. Sci. -2013. -**430**. -P. 263–303.
17. *Pabby A.K., Syed Rizvi S.H., Sastre A.M.* Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. -CRC Press, 2008.
18. *Figoli A., Sager W.F.C., Mulder M.H.V.* Facilitated oxygen transport in liquid membranes review and new concepts // J. Memb. Sci. -2001. -**181**, № 1. -P. 97–110.
19. *Araki T., Tsukube H.* Liquid membranes: chemical applications. -CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990.
20. U.S.Patent 3,410,794. Separating hydrocarbons with liquid membranes / Norman N. Li, Somerset, N.J. -Publ. 1966.
21. *Halwachs W., Flaschel E., Schugerl K.* Liquid Membrane Transport A Highly Selective Separation Process for Organic Solutes // J. Memb. Sci. -1980. -**6**. -P. 33–44.
22. *Kislik V., Eyal A.* Comparison of hybrid liquid membrane (HLM) and aqueous hybrid liquid membrane (AHLM) technologies in separation of heavy metals from wastewaters // Euromembrane Conf., Jerusalem. Tel Aviv. 2000.
23. *Esenboga A., Kilic Y., Kartal L.* Recovery of Copper, Nickel and Zinc from Wastewater via Solvent Extraction // TMMOB Metalurji ve Malzeme Kongresi | IMMC Servet Timur Istanbul Technical University. -Turkiy, 2016.
24. *Volkel W., Halwachs W., Schugerl K.* Copper extraction by means of a liquid surfactant membrane process // J. Membr. Sci. -1980. -**6**. -P. 19–31.
25. *Sengupta B., Sengupta R., Subrahmanyam N.* Process intensification of copper extraction using emulsion liquid membranes: Experimental search for optimal conditions // Hydrometallurgy. -2006. -**84**. -P. 43–53.
26. *Garcia M.G., Acosta A.O., Marchese J.* Emulsion liquid membrane pertraction of Cr(III) from aqueous solutions using PC-88A as carrier // Desalination. -2013. -**318**. -P. 88–96.
27. *Strzelbicki J., Dedener W., Schugerl K.* Separation of Rhenium and Molybdenum by Liquid Surfactant Membranes // Process Metallurgy. -1992. -**7**. Pt B. -P. 1561–1566.
28. *Basualto C., Poblete M., Marchese J. et al.* Extraction of cadmium from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using a stirred transfer cell contactor // J. Braz. Chem. Soc. -2006. -**17**, № 7. -P. 1347–1354. .
29. *Ma H., Kokkilic O., Waters K.E.* The use of the emulsion liquid membrane technique to remove copper ions from aqueous systems using statistical experimental design // Minerals Eng. -2017. -**107**. -P. 88–99.
30. *Tarditi A. M., Marchese J., Campderry M.E.* Modeling of zinc (II) transport through a PC-88A supported liquid membrane // Desalination. -2008. -**228**, № 1–3. -P. 226–236.
31. *Koter S., Szczepanski P., Mateescu M. et al.* Modeling of the cadmium transport through a bulk liquid membrane // Sep. Pur. Tech. -2013. -**107**. -P. 135–143.
32. *Sribudda D., Sunsandee N., Ramakulc P. et al.* Separation of Cd(II) from industrial wastewater via HFSLM: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation // J. Ind. Eng. Chem. -2015. -**25**. -P. 22–28.
33. *Ahmad A.L., Shah Buddin M.M.H., Ooi B.S., Kusumastuti A.* Cadmium removal from aqueous solution by emulsion liquid membrane (ELM): influence of emulsion formulation on cadmium removal and emulsion swelling // J. Des. and Water Treat. -2016. -**57**, № 58. -P. 1–10.
34. *Farhadi K., Bahar S., Maleki R.* Separation study of silver(I) ion through a bulk liquid membrane containing meloxicam // J. Braz. Chem. Soc. -2007. -**18**, № 3. -P. 28.
35. *Ho W.S.* Removal and recovery of metals and other materials by supported liquid membranes with strip dispersion // Annals NY Acad. Sci. -2003. -**984**. -P. 97–122.
36. *Drapala A., Wieczorek P.* Facilitated SLM extraction of peptides with D2EHPA as a carrier // Desalination. -2004. -**163**, № 1–3. -P. 47–53.
37. *Trocewicz J.* Urine sample preparation of tricyclic antidepressants by means of a supported liquid membrane technique for high-performance liquid chromatographic analysis // J. Chromatogr. -2004. -**801**. -P. 213–220.
38. *Souchon I., Athes V., Pierre F.-X., Marin M.* Liquid-liquid extraction and air stripping in membrane contactor: application to aroma compounds recovery // Desalination. -2004. -**163**, № 1–3. -P. 39–46.

39. *Pancharoen U., Lothongkum A.W., Chaturabul S.* Mass Transfer in Hollow Fiber Supported Liquid Membrane for As and Hg Removal from Produced Water in Upstream Petroleum Operation in the Gulf of Thailand // *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications* Mohamed El-Amin. -Intech Open, 2011.
40. *Zaheri P., Davarkhah R.* Rapid removal of uranium from aqueous solution by emulsion liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone // *J. Env. Chem. Eng.* -2017. -**5**, № 4. -P. 4064–4068.
41. *Kedari C.S., Pandit S.S., Gandhi P.M.* Separation by competitive transport of uranium (VI) and thorium (IV) nitrates across supported renewable liquid membrane containing trioctylphosphine oxide as metal carrier // *J. Membr. Sci.* -2013. -**430**. -P. 188–195.
42. *Yaftian M.R., Zamani A.A., Rostamnia S.* Thorium (IV) ion-selective transport through a bulk liquid membrane containing 2-thenoyltrifluoroacetone as extractant-carrier // *Sep. Pur. Techn.* -2006. -**49**. -P. 71–75.
43. *Rathore N.S., Sonawane J.V., Kumar A. et al.* Hollow fiber supported liquid membrane: A novel technique for separation and recovery of plutonium from aqueous acidic waste // *J. Membr. Sci.* -2001. -**189**, № 1. -P. 119–128.
44. *Wongkaew K., Pancharoena U., Phatanasria S. et al.* Effect of diluent polarity on membrane stability in the separation of trace Pd(II) from wastewater by HFSLM // *J. Ind. Eng. Chem.* -2015. -**21**. -P. 212–220.
45. *Ansari S. A., Bhattacharyya A., Raut D. et al.* Separation of actinides using hollow fiber supported liquid membranes // *Radiochem. Acta.* -2009. -**97**, № 3. -P. 149–153.
46. *Vernekar P.V., Patwardhan A W., Patwardhan A.V. et al.* Mathematical model for the extraction of neodymium from nitrate media using hollow fiber supported liquid membrane operated in a recycling mode // *Sep. Sci. Techn.* -2013. -**48**, № 7. -P. 1003–1014.
47. *Petrovic D.Z., Trtjic-Petrovic T.M., Vladislavljevic G.T. et al.* Novel ^{90}Sr – ^{90}Y generator system based on a pertraction through supported liquid membrane in hollow fiber contactor // *Chem. eng. research and design.* -2015. -**97**. -P. 57–67.
48. *Devulapalli R., Jones F.* Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes // *J. Hazard. Mater.* -1999. -**70**, № 3. -P. 157–70.
49. *Boyadzhiev L., Atanassova I.* Recovery of L-lysine from dilute water solutions by liquid pertraction // *Biotech. and Bioeng.* -1991. -**38**, № 9. -P. 1059–1064.
50. *Sekhar M., Kamal M., Bhatluri K.K. et al.* Transportation of bioactive (+) catechin from its aqueous solution using flat sheet supported liquid membrane // *J. Membr. Sci.* -2013. -**447**. -P. 322–334.
51. *Kaghazchi T., Kargari A., Yegani R., Zare A.* Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier // *Desalination.* -2006. -**190**. -P. 161–171.
52. *Mahdavi H.R., Arzani M., Peydayesh M., Mohammadi T.* Pertraction of L-lysine by supported liquid membrane using D2EHPA/M2EHPA // *Chem. Eng. Process: Process Intens.* -2016. -**106**. -P. 50–58.
53. *WWAP (United Nations World Water Assessment Programme).* 2017. The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource Paris, UNESCO.
54. *Panchal B., Pandya J.* Extraction of phenol from aqueous stream into emulsion liquid membrane // *Int. J. Cur. Trends Eng. & Res.* -2016. -**2**, № 4. -P. 145–153.
55. *Urutiaga A., Ortiz I., Salazar E., Irabien A.* Supported liquid membranes for the separation-concentration of phenol. 1. Viability and mass-transfer evaluation // *Ind. Eng. Chem. Res.* -**31**, № 3. -P. 877–886.
56. *Jones A.L., Dargan P.I.* Poisoning: Overview and statistics national poisons information service. -London: UK Encyclopedia of Forensic and Legal Medicine (Second Ed.), 2016.
57. *Grenni P., Ancona V., Caracciolo A.B.* Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: a review // *Microchem. J.* -2018. -**136**. -P. 25–39.
58. *Єрмакович І.А.* Підвищення екологічної безпеки водних об'єктів шляхом запобігання забруднення фармацевтичними речовинами: автореф. дис. канд. техн. наук. -Харків, 2016.
59. *Razo-Lazcano T.A., Gonzalez-Munoz M. del P., Stambouli M. et al.* Chlorpheniramine recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using soy lecithin as carrier // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* -2018. -**24**. -P. 1–27.
60. *Seifollahi Z., Rahbar-Kelisham A.* Diclofenac extraction from aqueous solution by an emulsion liquid membrane: Parameter study and optimization using the response surface methodology // *J. Mol. Liq.* -2017. -**231**. -P. 1–10.
61. *Muthuraman G., Palanivelu K.* Transport of textile dye in vegetable oils based supported liquid membrane // *Dyes and Pigm.* -2006. -**70**, № 2. -P. 99–104.
62. *Chang S.H.* Vegetable oil as organic solvent for wastewater treatment in liquid membrane processes // *Des. and water treat.* -**52**, № 1–3. -P. 88–101.
63. *Kazemi P., Peydayesh M., Bandegi A. et al.* Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane // *Chem. Eng. Res. Des.* -2014. -**92**, № 2. -P. 375–383.
64. *Narayanan J., Palanivelu K.* Recovery of acetic

- acid by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane // *Ind. J. Chem. Techn.* -2008. -**15**, № 3. -P. 266–270.
65. *Manzak A., Sonmezoglu M.* Extraction of acetic acid from aqueous solutions by emulsion type liquid membranes using Alamine 300 as a carrier // *Ibid.* -2010. -**17**. -P. 441–445.
 66. *Sadyrbaeva T.* Separation of cobalt (II) and nickel (II) by liquid membranes during electrodialysis // *Mat. Sci. Applied Chem.* -2013. ISSN 1407-7353 print / 2255-8713 online.
 67. *Sadyrbaeva T.Zh.* Separation of cobalt (II) from nickel (II) by a hybrid liquid membrane–electrodialysis process using anion exchange carriers // *Desalination.* -2015. -**365**, № 1. -P. 167–175.
 68. *Feng X., Kawabata K., Kaufman G. et al.* Highly selective vertically aligned nanopores in sustainably derived polymer membranes by molecular templating // *ACS Nano.* -2017. -**11**. -P. 3911–3921.
 69. *Chen F., Gong Amy S., Zhu M. et al.* Mesoporous, three-dimensional wood membrane decorated with nanoparticles for highly efficient water treatment // *ACS Nano.* -2017. -**11**. -P. 4275–4282.
 70. *Li Y., Cao H., Yu J.* Toward a new era of designed synthesis of nanoporous zeolitic materials // *Ibid.* -2018. -**12**. -P. 4096–4104.
 71. *Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Kucheruk D.D. et al.* Water Purification of Dyes and Hardness Salts by Ceramic Membranes Modified with Silica and Pyrocarbon // *J. Water Chem. Techn.* -2018. -**40**, № 2. -P. 91–94.
 72. *Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D., Samsoni-Todorov A.O.* Water purification of dyes by ceramic membrane modified by pyrocarbon from carbonized polymers // *Ibid.* -2016. -**38**, № 3. -P. 163–166.
 73. *Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L. et al.* Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol // *Nano Res. Let.* -**12**, № 1. -P. 438.
 5. *Bosak V.Z., Vakulyuk P.V., Burban A.F., Antonyuk N.G., Isayev S.D., Lavrik V.I.* Reception of charged polysulfone ultrafiltration membranes and study of their properties. *Rep. NAS of Ukraine.* 2007. **8**: 127.
 6. *Rozhdestvenskaya L.M., Dzyazko Yu.S., Kudelko E.O., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N.* Desalination of glycerol water solutions by electrodialysis using the organo inorganic membranes. *J. of Water Chem. and Techn.* 2017. **39** (1): 26.
 7. *Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M., Palchik A.V., Belyakov V.N.* Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electrodialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution. *Desalination.* 2014. **342**: 52.
 8. *Zhua Y., Gupta K. M., Liu Q., Jiang J., Caro J., Huang A.* Synthesis and seawater desalination of molecular sieving zeolitic imidazolate framework membranes. *Desalination.* 2016. **385**: 75.
 9. *Kesting R.E.* *Synthetic polymer membranes.* (Moscow: Khimiya, 1991). [in Russian].
 10. *Bringas E., Ibáñez R., Ortiz I.* Liquid membrane technology: Fundamentals and review of its applications. *J. Chem. Tech. & Biotech.* 2010. **85** (1): 2.
 11. *Kislik V.S.* *Liquid membranes Principles and applications in chemical separations & wastewater treatment.* (Oxford: Elsevier, 2010).
 12. *Rodriguez-Morales E., Rodriguez de San Miguel, de Gyves.* Evaluation of the measurement of Cu(II) bioavailability in complex aqueous media using a hollow-fiber supported liquid membrane device (HFSLM) and two microalgae species. *Environ. Pollut.* 2015. **206**: 712.
 13. *Basudev S., Chinm M., Jinki J., Le J-H., Hong S.H., Pandey B.D.* Separation of Co(II) and Li(I) with Cyanex 272 using hollow fiber supported liquid membrane: A comparison with flat sheet supported liquid membrane and dispersive solvent extraction process. *Chem. Eng. J.* 2015. **271**: 61.
 14. *Gupta S., Chakraborty M., Murthy Z.V.P.* Performance study of hollow fiber supported liquid membrane system for the separation of bisphenol A from aqueous solutions. *J. of Ind. and Eng. Chem.* 2014. **20** (4): 2138.
 15. *Wongkaewa K., Mohdee V., Pancharoen U., Arpornwichanop A., Lothongkum A.W.* Separation of platinum (IV) across hollow fiber supported liquid membrane using non-toxic diluents: Mass transfer and thermodynamics. *J. of Ind. and Eng. Chem.* 2017. **54**: 278.
 16. *Pabby A.K., Sastre A.M.* State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes *J. of Membr. Sci.* 2013. **430**. 263.

REFERENCES

17. Pabby A.K., Syed Rizvi S.H., Sastre A.M. Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications (CRC Press 2008).
18. Figoli A., Sager W.F.C., Mulder M.H.V. Facilitated oxygen transport in liquid membranes review and new concepts. *J. Membr. Sci.* 2001. **181** (1): 97.
19. Araki T., Tsukube H. Liquid membranes: chemical applications. (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990).
20. Patent US 3,410,794 Norman N. Li, Somerset N.J. Separating hydrocarbons with liquid membranes. 1966.
21. Halwachs, W., Flaschel E., Schugerl K. Liquid Membrane Transport A Highly Selective Separation Process for Organic Solutes. *J. Membr. Sci.* 1980. **6**: 33.
22. Kislik V., Eyal A. Comparison of hybrid liquid membrane (HLM) and aqueous hybrid liquid membrane (AHLM) technologies in separation of heavy metals from wastewaters. *Euromembrane Conf.* (Jerusalem, Tel Aviv, 2000).
23. Esenboga A., Kilic Y., Kartal L. *Recovery of Copper, Nickel and Zinc from Wastewater via Solvent Extraction: TMMOB Metalurji ve Malzeme Kongresi.* (IMMC Servet Timur Istanbul Technical University, Turkiy, 2016).
24. Volkel W., Halwachs W., Schugerl K. Copper extraction by means of a liquid surfactant membrane process. *J. Membr. Sci.* 1980. **6**: 19.
25. Sengupta B., Sengupta R., Subrahmanyam N. Process intensification of copper extraction using emulsion liquid membranes: Experimental search for optimal conditions. *Hydrometallurgy.* 2006. **84**: 43.
26. Garcia M.G., Acosta A.O., Marchese J. Emulsion liquid membrane pertraction of Cr(III) from aqueous solutions using PC-88A as carrier. *Desalination.* 2013. **318**: 88.
27. Strzelbicki J., Dedener W., Schugerl K. Separation of Rhenium and Molybdenum by Liquid Surfactant Membranes. *Process Metallurgy.* 1992. **7** (Part B): 1561.
28. Basualto C., Poblete M., Marchese J., Ochoa A., Acosta A., Sapag J., Valenzuela F. Extraction of cadmium from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using a stirred transfer cell contactor. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. **17** (7): 1347.
29. Ma H., Kokkilic O., Waters K.E. The use of the emulsion liquid membrane technique to remove copper ions from aqueous systems using statistical experimental design. *Minerals Eng.* 2017. **107**: 88.
30. Tarditi A.M., Marchese J., Campderry M.E. Modeling of zinc (II) transport through a PC-88A supported liquid membrane. *Desalination.* 2008. **228** (1–3): 226.
31. Koter S., Szczepanski P., Mateescu M., Nechifor G., Badalau L., Koter I. Modeling of the cadmium transport through a bulk liquid membrane. *Sep. Pur. Tech.* 2013. **107**: 135.
32. Sriubudda D., Sunsandee N., Ramakulc P., Pancharoena U., Phatanasri S. Separation of Cd(II) from industrial wastewater via HFSLM: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. **25**: 22.
33. Ahmad A.L., Shah Buddin M.M.H., Ooi B.S., Kusumastuti A. Cadmium removal from aqueous solution by emulsion liquid membrane (ELM): influence of emulsion formulation on cadmium removal and emulsion swelling. *J. Des. and Water Treat.* 2016. **57** (58): 1.
34. Farhadi K., Bahar S., Maleki R. Separation study of silver (I) ion through a bulk liquid membrane containing meloxicam. *J. Braz. Chem. Soc.* 2007. **18** (3): 28.
35. Ho W.S. Removal and recovery of metals and other materials by supported liquid membranes with strip dispersion. *Annals NY Acad. Sci.* 2003. **984**: 97.
36. Drapala A., Wiczorek P. Facilitated SLM extraction of peptides with D2EHPA as a carrier. *Desalination.* 2004. **163** (1–3): 47.
37. Trocewicz J. Urine sample preparation of tricyclic antidepressants by means of a supported liquid membrane technique for high-performance liquid chromatographic analysis. *J. Chromatogr.* 2004. **801**: 213.
38. Souchon I., Athes V., Pierre F.-X., Marin M. Liquid-liquid extraction and air stripping in membrane contactor: application to aroma compounds recovery. *Desalination.* 2004. **163** (1–3): 39.
39. Pancharoen U., Lothongkum A.W., Chaturabul S. Mass Transfer in Hollow Fiber Supported Liquid Membrane for As and Hg Removal from Produced Water in Upstream Petroleum Operation in the Gulf of Thailand. Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications Mohamed El-Amin (Intech-Open, 2011).
40. Zaheri P., Davarkhah R. Rapid removal of uranium from aqueous solution by emulsion liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone. *J. Env. Chem Eng.* 2017. **5** (4): 4064.
41. Kedari C.S., Pandit S.S., Gandhi P.M. Separation by competitive transport of uranium (VI) and thorium (IV) nitrates across supported renewable liquid membrane containing trioctylphosphine oxide as metal carrier. *J. Membr. Sci.* 2013. **430**: 188.
42. Yaftian M.R., Zamani A.A., Rostamnia S. Thorium (IV) ion-selective transport through a bulk liquid membrane containing 2-thenoyltrifluoroacetone as extractant-carrier. *Sep. and Pur. Techn.* 2006. **49**: 71.
43. Rathore N.S., Sonawane J.V., Kumar, A., Venugopalan A.K., Singh R.K., Bajpai D.D., Shukla J.P. Hollow fiber supported liquid membrane: A novel technique for separation and recovery of plutonium

- from aqueous acidic waste. *J. Membr. Sci.* 2001. **189** (1): 119.
44. Wongkaew K., Pancharoena U., Phatanasria S., Leepipatpiboon N., Lothongkum A.W. Effect of diluent polarity on membrane stability in the separation of trace Pd(II) from wastewater by HFSLM. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. **21**: 212.
45. Ansari S.A., Bhattacharyya A., Raut D.R., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Separation of actinides using hollow fiber supported liquid membranes. *Radiochem. Acta.* 2009. **97** (3):149.
46. Vernekar P.V., Patwardhan A.W., Patwardhan A.V., Ansari S.A., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Mathematical model for the extraction of neodymium from nitrate media using hollow fiber supported liquid membrane operated in a recycling mode. *Sep. Sci. and Techn.* 2013. **48** (7): 1003.
47. Petrovic D.Z., Trtic-Petrovic T.M., Vladislavljevic G.T., Milovan G.T., Stoilkovic M., Slavkovic-Bekoski L.J., Kumric K.R. Novel ^{90}Sr – ^{90}Y generator system based on a pertraction through supported liquid membrane in hollow fiber contactor. *Chem. Eng. Research and Design.* 2015. **97**: 57.
48. Devulapalli R., Jones F. Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes *J. Hazard Mater.* 1999. **70** (3): 157.
49. Boyadzhiev L., Atanassova I. Recovery of L-lysine from dilute water solutions by liquid pertraction. *Biotech. and Bioeng.* 1991. **38** (9): 1059.
50. Sekhar M., Kamal M., Bhatluri K.K., Saha P., Ghoshal A.K. Transportation of bioactive (+) catechin from its aqueous solution using flat sheet supported liquid membrane. *J. Membr. Sci.* 2013. **447**: 322.
51. Kaghazchi T., Kargari A., Yegani R., Zare A. Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier. *Desalination.* 2006. **190**: 161.
52. Mahdavi H.R., Arzani M., Peydayesh M., Mohammadi T. Pertraction of L-lysine by supported liquid membrane using D2EHPA/M2EHPA. *Chem. Eng. and Process: Process Intens.* 2016. **106**: 50.
53. WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2017. The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource Paris, UNESCO.
54. Panchal B., Pandya J. Extraction of phenol from aqueous stream into emulsion liquid membrane. *Int. J. Cur. Trends Eng. & Res.* 2016. **2** (4):145.
55. Urtiaga A., Ortiz I., Salazar E., Irabien A. Supported liquid membranes for the separation-concentration of phenol. Viability and mass-transfer evaluation. *Ind. & Eng Chem. Res.* **31** (3): 877.
56. Jones A.L., Dargan P.I. Poisoning: Overview and statistics national poisons information service. (London: UK Encyclopedia of Forensic and Legal Medicine. Second Edition, 2016).
57. Grenni P., Ancona V., Caracciolo A.B. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: a review. *Microchem. J.* 2018. **136**: 25.
58. Ermakovich I.A. Ph. D (Chem.) Tesis. (Kharkiv, 2016). [in Ukrainian].
59. Razo-Lazcano T.A., Gonzalez-Munoz M. del P., Stambouli M., Pareau D., Hernandez-Perales L., Avila-Rodriguez M. Chlorpheniramine recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using soy lecithin as carrier. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2018. **24**: 1.
60. Seifollahi Z., Rahbar-Kelisham A. Diclofenac extraction from aqueous solution by an emulsion liquid membrane: Parameter study and optimization using the response surface methodology. *J. Mol. Liq.* 2017. **231**: 1.
61. Muthuraman G., Palanivelu K. Transport of textile dye in vegetable oils based supported liquid membrane. *Dyes and Pigm.* 2006. **70** (2): 99.
62. Chang S.H. Vegetable oil as organic solvent for wastewater treatment in liquid membrane processes. *Des. and Water Treat.* **52** (1–3): 88.
63. Kazemi P., Peydayesh M., Bandegi A., Mohammadi T., Bakhtiari O. Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane. *Chem. Eng. Res. and Des.* 2014. **92** (2): 375.
64. Narayanan J., Palanivelu K. Recovery of acetic acid by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane. *Ind. J. Chem. Techn.* 2008. **15** (3): 266.
65. Manzak A., Sonmezoglu M. Extraction of acetic acid from aqueous solutions by emulsion type liquid membranes using Alamine 300 as a carrier. *Ind. J. Chem. Techn.* 2010. **17**: 441.
66. Sadyrbaeva T. Separation of cobalt (II) and nickel (II) by liquid membranes during electrodialysis. *Mat. Sci. and Applied Chem.* 2013. ISSN 1407-7353 print / 2255-8713 online.
67. Sadyrbaeva T.Zh. Separation of cobalt (II) from nickel (II) by a hybrid liquid membrane–electrodialysis process using anion exchange carriers. *Desalination.* 2015. **365** (1):167.
68. Feng X., Kawabata K., Kaufman G., Elimelech M., Osuji C.O. Highly selective vertically aligned nanopores in sustainably derived polymer membranes by molecular templating. *ACS Nano.* 2017. **11**: 3911.
69. Chen F., Gong Amy S., Zhu M., Chen G., Lacey S. D., Jiang F., Li Y., Wang Y., Dai J., Yao Y., Song J., Liu B., Fu K., Das S., Hu L. Mesoporous, three-di-

- mensional wood membrane decorated with nanoparticles for highly efficient water treatment. *ACS Nano*. 2017. **11**: 4275.
70. Li Y., Cao H., Yu J. Toward a new era of designed synthesis of nanoporous zeolitic materials. *ACS Nano*. 2018. **12**: 4096.
71. Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Kucheruk D.D., Dubrovina L.V., Dulneva T.Y. Water Purification of Dyes and Hardness Salts by Ceramic Membranes Modified with Silica and Pyrocarbon. *J. Water Chem. Techn.* 2018. **40** (2): 91.
72. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D., Samsoni-Todorov A.O. Water purification of dyes by ceramic membrane modified by pyrocarbon from carbonized polymers. *J. Water Chem. Techn.* 2016. **38** (3): 163.
73. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol. *Nano Res. Let.* **12** (1): 438.

Поступила 31.07.2018

УДК 544.773.422:532.135:547.458.82:666.322:678.046.3:546.284

В.В.Гончарук, Л.В.Дубровина*, Е.В.Макарова, Т.Н.Димитрюк

СТРУКТУРНО-УСТОЙЧИВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В.Думанского НАН Украины,
бульвар Академика Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина*

** e-mail: dubrovina@ua.fm*

Композиционные гидрогели с высоким содержанием воды получены смешиванием воды и натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с каолином, бентонитом или бентонитом с пирогенным кремнеземом. Реологическим методом изучены структурно-механические свойства гидрогелей с бентонитом и каолином. Изменяя концентрацию бентонита или полимера-гелеобразователя, можно получить практически одинаковые по реологическим свойствам гидрогели. Гидрогели с каолином нестабильны и быстро теряют воду. Установлено, что стабильность структуры гидрогелей с бентонитом повышается при дополнительном введении в композиционные гидрогели пирогенного кремнезема или борной кислоты.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гидрогели, На-карбоксиметилцеллюлоза, бентонит, каолин, пирогенный кремнезем, реологические свойства, стабильность структуры.

ВВЕДЕНИЕ. Композиционные полимерные гидрогели широко применяются в производстве пищевых продуктов, фармацевтических и косметических препаратов. Их используют для регулирования водно-воздушного режима при выращивании растений, в качестве теплоаккумулирующих материалов, изолирующих огнетушащих веществ. В настоящее время исследования по созданию композиционных полимерных гидрогелей на основе сшитых полимеров являются одним из активно развивающихся направлений полимерной науки. Вместе с тем не утратили своего значения полимерные гидрогели, получаемые смешиванием компонентов в общем растворителе, в которых гелеобразование происходит благодаря возникновению межмолекулярных взаимодействий (водородная связь, донорно-акцепторные, ионные, гидрофобные и другие взаимодействия функциональных групп). Неорганические компоненты в состав полимерных гидрогелей вводят с целью модификации их свойств (улучшение совместимости с биологическими тканями, изменение механических свойств, усиление чувствительности гидрогелей к термическим воздействиям, к изменению pH и т.д.). При смешивании

неорганических добавок в виде нано- или микрочастиц с раствором водорастворимого полимера, как правило, ковалентного сшивания полимерной системы не требуется, поскольку неорганические частицы служат центрами физических сшивок. Получение стабильных, структурно-устойчивых композиционных гидрогелей с определенными функциональными свойствами является наиболее сложной проблемой, так как требует решения задачи регулирования морфологии гидрогеля [1–6].

Для модификации полимерных композиций часто используют в качестве дисперсного наполнителя глинистые минералы. Глины представляют собой тонкодисперсные кристаллические алюмосиликаты. Основными строительными элементами глинистых минералов являются двумерные массивы кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров, способ сочленения этих структурных элементов и их количество в элементарной ячейке определяют кристаллический тип. Минералы первого типа (двухслойные) состоят из соединения слоев кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров в соотношении 1:1 (каолинит, галлузит). Минералы второго типа (трех-

© В.В.Гончарук, Л.В.Дубровина, Е.В.Макарова, Т.Н.Димитрюк, 2018

слои) состоят из тех же элементов в соотношении 2:1 (гидрослюда, монтмориллонит). В алюмокислородном слое каолинита значительная часть атомов кислорода замещена ОН-группами. Атомы кислорода и гидроксил-ионы смежных соприкасающихся пакетов находятся друг против друга и по всей площади довольно прочно связаны водородной связью, которая препятствует внутрикристаллическому разбуханию решетки. Молекулы воды и катионы не могут проникать в межпакетное пространство, поэтому каолинит трудно диспергируется и очень слабо набухает. У монтмориллонита верхние и нижние плоскости элементарных пакетов покрыты атомами кислорода, и связь между пакетами слабая (действуют лишь ван-дер-ваальсовы или межмолекулярные силы). Молекулы воды или других полярных жидкостей могут свободно проникать между пакетами монтмориллонита и раздвигать их [7–9].

Каолин — глина белого цвета, состоящая из минерала каолинита, основные свойства которого — высокая огнеупорность, низкие пластичность и связующая способность. Обычно его применяют как сырье в производстве керамики, косметических изделий, как наполнитель пластмасс и т.д. Бентонит на 80–90 % состоит из монтмориллонита и является наиболее часто используемым многослойным силикатом в нефтедобывающей и фармацевтической промышленности, поскольку это экологически безопасный и легкодоступный в больших количествах минерал с низкой стоимостью [7–9].

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) — природный полимер, она водорастворима, легко разлагается, нетоксична и широко используется как загуститель во многих отраслях промышленности — строительстве, нефте- и газодобыче, фармацевтической, пищевой (пищевая добавка E466) и др. Концентрированные водные растворы Na-КМЦ представляют собой гели, что позволяет применять их в качестве непрерывной фазы в композиционных гидрогелях, в том числе содержащих глинистые минералы [10–13].

Пирогенный наноразмерный кремнезем (аэросил) — это аморфный диоксид кремния. С водой аэросил, в зависимости от его концент-

рации, образует гели или практически твердые материалы. Он применяется как загуститель, антислеживатель, наполнитель для полимерных композиционных материалов и др. [14].

Цель работы — изучение влияния неорганических наполнителей (бентонит, каолин, аэросил) на реологические свойства и стабильность композиционных гидрогелей на основе Na-карбоксиметилцеллюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Объектами исследования были гидрогели на основе Na-КМЦ (пищевая, Нидерланды), содержащие в качестве неорганического наполнителя бентонит (дашуковский бентонит, Украина) и каолин (обогащенный гранулированный каолин для керамической промышленности, Украина). Технологические добавки — борная кислота и пирогенный кремнезем А-300 ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц 5–7 нм, Украина). На выбор наполнителя влияли его структурные особенности, природа поверхности, способность удерживать воду и адсорбировать макромолекулы полимера.

Состав полученных образцов гидрогелей приведен в таблице. Гидрогели получали смешиванием воды и Na-КМЦ с каолином, бентонитом или смесью бентонита с аэросилом. Для образца геля с борной кислотой ее добавляли в воду в количестве 0.1 % мас. В образце 6 аэросил домешивали в гидрогель из Na-КМЦ и бентонита, содержащий 10 % мас. бентонита. Концентрация Na-КМЦ в образцах 1–7 составляла 2, а в образцах 8–10 — 3 г/100 мл.

Для изучения реологических свойств применяли ротационный вискозиметр Rheotest RV2 с измерительной системой S/S₃ коаксиальных гладких цилиндров (соотношение радиусов цилиндров равно 1.24) в диапазоне скоростей сдвига $\gamma = 0.333\text{--}144.8 \text{ с}^{-1}$.

Потерю массы образцами при температурах 40 ± 5 и 105 ± 5 °С определяли гравиметрическим методом. Для выяснения возможности длительного хранения образцов при комнатной температуре использовали одностойные полиэтиленовые пакетики с застежкой “zip-lock”. Образцы для испытаний готовили в виде шариков диаметром 1 см.

Высокая способность Na-КМЦ к гелеоб-

Состав полученных образцов гидрогелей

NN п/п	Образец	Na- КМЦ, г/100 мл	Бен- тонит	Као- лин	Аэро- сил	H ₃ BO ₃
1	2КМЦ	2	—	—	—	—
2	2КМЦ/10бентонит	2	10	—	—	—
3	2КМЦ/12бентонит	2	12	—	—	—
4	2КМЦ/H ₃ BO ₃ /12бентонит	2	12	—	—	0.1
5	2КМЦ/10бентонит/1А-300	2	10	—	1	—
6	(2КМЦ/10бентонит)/1А-300	2	10	—	1	—
7	2КМЦ/15каолин	2	—	15	—	—
8	3КМЦ	3	—	—	—	—
9	3КМЦ/3бентонит	3	3	—	—	—
10	3КМЦ/7бентонит	3	7	—	—	—

разованию с водой обусловлена тем, что она является полиэлектролитом и самоструктурируется за счет образования водородных связей, донорно-акцепторных, ионных и гидрофобных взаимодействий функциональных групп, присутствующих в макромолекуле. В водном растворе макромолекулы Na-КМЦ приобретают спиральную конформацию за счет внутримолекулярных взаимодействий, но из-за высокой жесткости остаются практически выпрямленными. При высокой концентрации полимера образуется трехмерная сетка зацеплений, что обусловлено наличием в макромолекуле карбоксилатных ($-\text{COO}^-$) и гидроксильных групп, с которыми молекулы воды образуют водородные связи. За счет сил электростатического отталкивания $-\text{COO}^-$ -групп в макромолекулах КМЦ увеличивается концентрация воды между полимерными цепями. Кроме того, в растворе Na-КМЦ присутствуют гидратированные ионы Na^+ . Осмотическое давление, возникающее за их счет, также способствует увеличению концентрации воды в геле. Можно считать, что вся вода в водном растворе находится в связанном состоянии и локализуется как внутри спирали макромолекулы, так и в межмолекулярном пространстве, поэтому гидрогель Na-КМЦ является микрогетерогенной системой [10, 11].

Результаты изучения реологических свойств композиционных гидрогелей с Na-КМЦ представлены на рис. 1. У гидрогелей, состоя-

щих только из Na-КМЦ, при увеличении напряжения сдвига падает вязкость и увеличивается текучесть (кривые 5, 6), то есть они являются псевдопластичными неньютоновскими жидкостями и проявляют тиксотропные свойства, что полностью соответствует литературным данным [10, 11]. С ростом концентрации полимера возрастает межцепное взаимодействие его макромолекул, приводящее к увеличению размеров супрамолекулярных частиц и росту вязкости: предел текучести (τ_y) для растворов Na-КМЦ с концентраций 2 и 3 г/

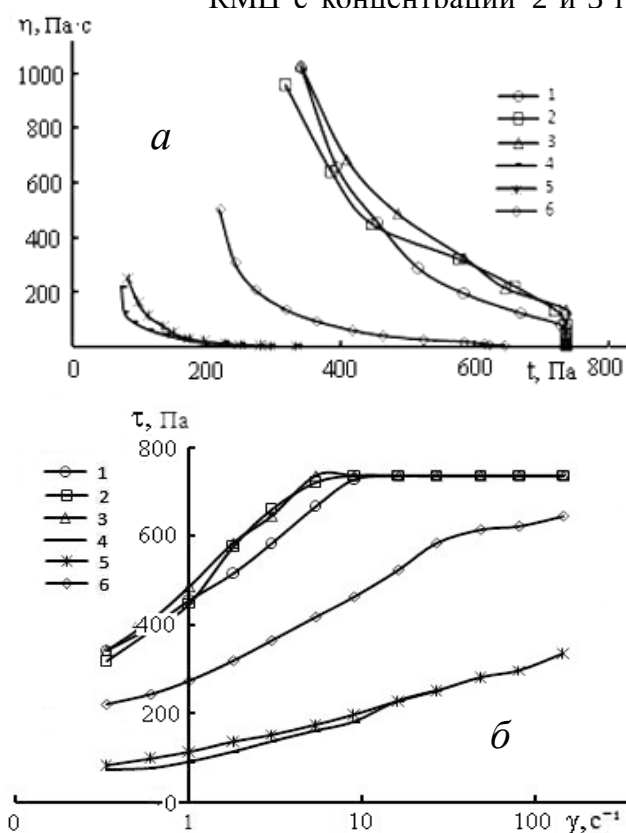


Рис. 1. Зависимости вязкости η от напряжения сдвига τ (а) и напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (б) гидрогелей на основе раствора Na-КМЦ для образцов 3КМЦ/3бентонит (1), 2КМЦ/H₃BO₃/12бентонит (2), 2КМЦ/12бентонит (3), 2КМЦ/15каолин (4), 2КМЦ (5) и 3КМЦ (6).

100 мл составляет ~83 и 220 Па соответственно.

Композиционные гидрогели, состоящие из Na-КМЦ и бентонита, включают в себя в качестве структурных составляющих раствор макромолекул и суспензию частиц бентонита в воде со всеми присущими им особенностями. При введении бентонита в воду молекулы воды, взаимодействуя с поверхностью бентонита и между собой, формируют на ней за счет водородных связей, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий гидратную пленку связанной воды. При достаточной концентрации частиц бентонита в смеси с водой происходит переход от свободнодисперсной системы к связнодисперсной, представляющей собой коагуляционную структуру, в которой частицы бентонита разделены прослойками связанной воды. В изучаемых гидрогелях дисперсионной средой для частиц наполнителя является структурированный водный раствор Na-КМЦ. На поверхности частиц бентонита происходит адсорбция не только молекул воды, но и макромолекул полимера, за счет которой изменяется их концентрация в дисперсионной среде и, соответственно, конформация макромолекул и структура гидрогеля. Кроме того, в результате ионного обмена с ионами Na^+ ионы Ca^{2+} из частиц бентонита переходят в раствор и образуют водонерастворимую Ca-КМЦ, а $-\text{COO}^-$ группы макромолекул полимера могут химически связываться с Me^{2+} или Me^{3+} , входящими в состав бентонита [7–12, 15].

На рис. 1 (кривые 1–3) представлены результаты исследования реологических свойств гидрогелей Na-КМЦ–бентонит. Кривые течения имеют вид, характерный для псевдопластичных неньютоновских жидкостей с тиксотропными свойствами, то есть эти гидрогели являются структурированными системами. При введении бентонита вязкость гидрогелей по сравнению с вязкостью исходных гидрогелей Na-КМЦ возрастает весьма существенно, что свидетельствует о высоком структурирующем действии частиц бентонита. Предел текучести для образцов 3КМЦ/3бентонит и 2КМЦ/12бентонит практически одинаков и составляет ~342 Па, а для образца 2КМЦ/ H_3BO_3 /12бентонит — 319 Па. По мере увеличения напряжения сдвига вязкость композицион-

ных гидрогелей падает на порядок. Скорее всего, разрушение гидрогелей происходит по границе между агрегатами из макромолекул Na-КМЦ, поскольку у образца 3КМЦ/3бентонит вязкость падает сильнее, чем у двух других, а напряжение сдвига при одинаковой скорости сдвига минимально, то есть наибольший вклад в изменение структуры образцов при деформации вносит разрушение сплошной структурной сетки в дисперсионной среде гидрогеля на отдельные микронеоднородности. Следовательно, регулировать структурно-механические свойства гидрогелей Na-КМЦ/бентонит можно изменением как концентрации полимера, так и бентонита. Резкое падение вязкости при напряжении сдвига >736 Па обусловлено появлением разрыва сплошности (рис. 1, а, кривые 1–3), который исключает распространение сдвига в объеме структуры за пределы зоны разрыва. Все последующие измерения при возрастающей скорости сдвига приводят к искаженным результатам измерений [15, 16].

Определенный вклад в структурирование гидрогеля вносит добавление борной кислоты (рис. 1, кривые 2). При растворении борной кислоты в воде образуются ионы $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ и H^+ . Эти анионы с ионами Me^{2+} или Me^{3+} , высвободившимися из бентонита при ионном обмене на ионы Na^+ , образуют нерастворимые соли полиборных кислот общей формулы $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [17]. Как видно из рис. 1, при увеличении напряжения сдвига до 450 Па значения на кривых течения образца 2КМЦ/ H_3BO_3 /12бентонит приближаются к результатам для образца 3КМЦ/3бентонит, а после 580 Па — для 2КМЦ/12бентонит. По-видимому, наблюдаемый эффект объясняется тем, что нерастворимые соли полиборных кислот ведут себя как частицы дополнительного структурирующего гидрогель дисперсного наполнителя.

Хотя введение каолина в гидрогель Na-КМЦ уменьшает его вязкость, вид кривых течения практически не меняется — с ростом напряжения сдвига вязкость композиционных гидрогелей падает, а напряжение сдвига увеличивается с повышением скорости сдвига. При напряжении сдвига >228 Па и скорости сдвига $>16 \text{ с}^{-1}$ кривые течения композиционных гид-

рогелей совпадают с кривыми течения для исходного геля Na-KMЦ с концентрацией 2 г/100 мл (рис. 1, кривые 4, 5). Каолин является двухслойным алюмосиликатом, в межслоевое пространство его частиц не могут проникнуть ни молекулы воды, ни тем более макромолекулы Na-KMЦ. Процессы структурирования гидрогеля при введении каолина обусловлены исключительно взаимодействием воды и Na-KMЦ с отрицательно заряженной поверхностью его частиц. По-видимому, происходящее с увеличением деформации гидрогеля уменьшение поверхностного заряда частиц каолина диффузным облаком ионов из раствора Na-KMЦ влияет на отталкивающие взаимодействия между равномерно заряженными частицами наполнителя и нивелирует эффект их влияния на структуру раствора полимера [8].

На рис. 2 представлена зависимость потери воды образцами гидрогелей при их высушивании. Образец гидрогеля с бентонитом 3KMЦ/3бентонит при 100 °C обезвоживается за 4 ч. При температуре 40 °C этот образец за 28 ч обезвоживается на 70 % (рис. 2, кривые 2, 5). Повышение концентрации бентонита до 7 % мас. замедляет высыхание гидрогеля, а уменьшение концентрации Na-KMЦ до 2 г/100 мл, несмотря на 12 %-е содержание бентонита, приводит к более быстрому обезвоживанию образцов (рис. 2, кривые 4, 6). По-видимому, с ростом концентрации полимера-гелеобразователя увеличивается доля межмолекулярных взаимодействий макромолекул с водой за счет их самоорганизации, что повышает степень фиксации воды в гидрогеле и уменьшает скорость ее испарения. Образцы гидрогеля с каолином очень быстро теряют воду — при 100 °C гидрогель полностью обезвоживается за 2 ч, а при 40 °C — за 28 ч (рис. 3, кривые 1, 3). Эти результаты подтверждают то, что в каолине, в отличие от бентонита, молекулы воды не могут проникнуть в межслоевое пространство его частиц, основная часть воды остается заключенной в дисперсионную среду, поэтому испаряется быстрее.

Из представленных на рис. 3 зависимостей потери воды образцами гидрогелей при их хранении при комнатной температуре в пакетиках с застежкой “zip-lock” видно, что за-

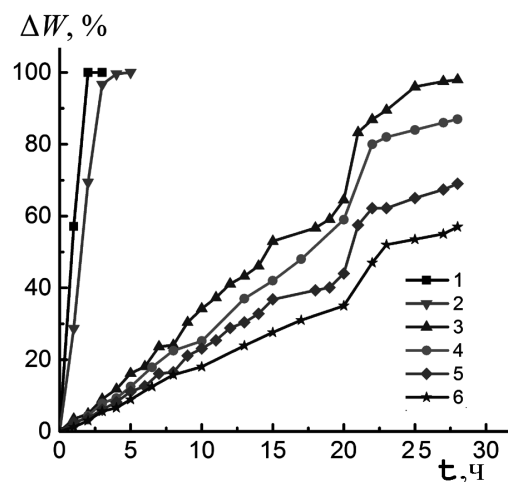


Рис. 2. Зависимость потери воды образцами гидрогелей от времени высушивания при 105 (1, 2) и 40 °C (3–6): 2KMЦ/15каолин (1, 3); 3KMЦ/3бентонит (2, 5); 2KMЦ/12бентонит (4); 3KMЦ/7бентонит (6).

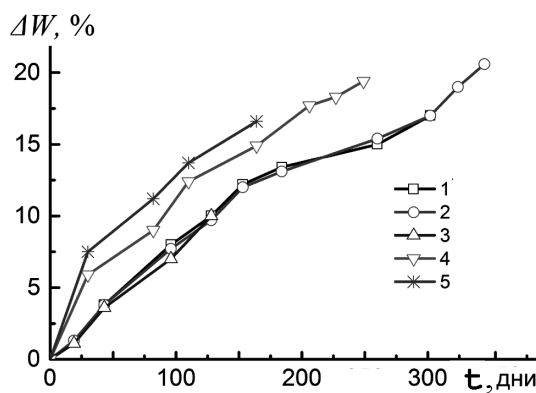


Рис. 3. Зависимость потери воды образцами гидрогелей от времени при хранении их в пакетиках с застежкой “zip-lock”: 2KMЦ/12бентонит (1); 2KMЦ/Н₂ВO₃/12бентонит (2); 2KMЦ/10бентонит (3); (2KMЦ/10бентонит)/1А-300 (4); 2KMЦ/10бентонит/1А-300 (5).

стежки не обеспечивают полной герметичности. Это следует учитывать при использовании заранее приговленных гидрогелей для тех или иных целей. В течение полугода–года образцы в зависимости от состава теряют от 12 до 20 % содержащейся в них воды. Больше всего воды испарилось у образцов с аэросилом (рис. 3, кривые 4, 5). Потеря воды образцами гидрогелей Na-KMЦ с бентонитом практически не зависит от их состава.

Данные рис. 3, кроме зависимости потери воды композиционными гидрогелями при хранении, позволяют получить информацию о стабильности их структуры во времени. Устойчивость гидрогелей как дисперсных систем определяется свойствами дисперсионной среды и характеристиками поверхности входящих в их состав дисперсных частиц. Это поверхностный заряд частиц и связанные с ним силы электростатического отталкивания, дисперсионные силы притяжения (силы ван-дер-ваальса), обусловленные свойствами компонентов гидрогеля и воды, а также немаловажные в случае присутствия полимерных макромолекул стерические взаимодействия. Основным фактором, влияющим на стабильность дисперсных систем, является адсорбция на поверхности твердых частиц ионов, молекул или макромолекул, входящих в состав гидрогеля, изменяющая взаимодействие между компонентами [18, 19].

Ранее нами было показано [20], что формирование структуры гидрогелей из Na-КМЦ и бентонита обусловлено процессами самоорганизации, протекающими в этих дисперсных системах и занимающими некоторый промежуток времени. Нестабильность гидрогелей на основе водорастворимых неспшитых полимеров и дисперсных наполнителей, обусловленная термодинамической неравновесностью системы, придает им такие специфические свойства, как синерезис и пептизацию.

Обрыв кривых 2, 4 на рис. 3 для композиционных гидрогелей соответствует времени прекращения наблюдения за образцами. Так, у образца 2КМЦ/ H_3BO_3 /12бентонит (рис. 3, кривая 2) видимых изменений не наблюдалось через 350, а у образца (2КМЦ/10бентонит)/1А-300 (рис. 3 кривая 4) — через 250 дней. Обрыв кривых 1, 3, 5 отвечает времени, за которое произошла пептизация образцов. Это явление наблюдалось для образцов 2КМЦ/10бентонит (3), 2КМЦ/10бентонит/1А-300 (5) и 2КМЦ/12бентонит (1) через 130, 160 и 300 дней соответственно.

Из приведенных данных следует, что увеличение концентрации бентонита от 10 до 12 % мас. замедляет наступление пептизации более чем вдвое (рис. 3, кривые 1, 3). Дополни-

тельное введение в самый нестабильный гель аэросила отодвигает наступление пептизации на месяц (кривые 3, 5). Стабильность гидрогеля повышается также при введении в него борной кислоты (кривые 1, 2) — образец не подвергся пептизации даже через 350 дней. Следовательно, увеличение концентрации активных дисперсных наполнителей повышает стабильность гидрогелей во времени. Борную кислоту можно считать латентным наполнителем — в процессе формирования геля образуются водонерастворимые соли полиборных кислот [17].

Аэросил вводили в систему в расчете на то, что он легко образует с водой устойчивые гидрогели, поэтому повышение вязкости гидрогелей при его введении должно привести к увеличению их стабильности. Это предположение подтвердилось. Если бентонит с аэросилом вводили в гель Na-КМС одновременно, то его пептизация происходила через 160 дней (рис. 3, кривая 5). При введении аэросила в гель Na-КМЦ/бентонит система осталась стабильной за все время наблюдения в течение 250 дней (кривая 4). На поверхности частиц аэросила адсорбция макромолекул предпочтительнее, чем на поверхности бентонита, а с молекулами воды ситуация противоположная [7, 10, 15]. Повидимому, в дисперсионной среде при одновременном введении обоих наполнителей концентрация полимера уменьшается сильнее, поэтому гидрогель и пептизируется.

При хранении приготовленных образцов гидрогелей Na-КМЦ с каолином (образец 2КМЦ/15каолин) уже через 10 дней частицы каолина коагулируют и образуется отдельная жидкая фаза над осадком каолина с адсорбированными молекулами полимера и воды.

ВЫВОДЫ. Изучение реологических свойств композиционных гидрогелей Na-КМЦ с каолином и бентонитом показало, что их структурно-механические характеристики зависят от структуры, природы поверхности и способности адсорбировать воду глинистыми наполнителями — бентонит повышает, а каолин снижает устойчивость гидрогелей. Регулировать реологические свойства и водоудерживающую способность гидрогелей с бентонитом можно изменением концентрации как наполнителя, так и по-

лимера. Устойчивость бентонитсодержащих гидрогелей к пептизации повышается при введении технологических добавок (борная кислота, пирогенный кремнезем). Использование каолина не улучшает ни структурно-механические, ни водоудерживающие свойства гидрогелей, ни их стабильность — уже через 10 дней происходит расслоение геля на твердый осадок и жидкую фазу над ним.

СТРУКТУРНО-СТІЙКІ КОМПОЗИЦІЙНІ ГІДРОГЕЛІ НАТРІЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗИ З НЕОРГАНІЧНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

В.В.Гончарук, Л.В.Дубровина*, К.В.Макарова, Т.М.Димитрюк

*Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В.Думанського НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна
* e-mail: dubrovina@ua.fm*

Композиційні гідрогелі з високим вмістом води отримані змішуванням води та Na-КМЦ з каоліном, бентонітом або бентонітом з пирогенним кремнеземом. Реологічним методом вивчені структурно-механічні властивості гідрогелів з бентонітом і каоліном. Змінюючи концентрацію бентоніту або полімеру-гелеутворювача, можна одержати практично однакові за реологічними властивостями гідрогелі. Гідрогелі з каоліном нестабільні і швидко втрачають воду. Встановлено, що стабільність структури гідрогелів з бентонітом підвищується при додатковому введенні в композиційні гідрогелі пирогенного кремнезему або борної кислоти.

К л ю ч о в і с л о в а: гідрогелі, Na-карбоксиметилцелюлоза, бентоніт, каолін, пирогенний кремнезем, реологічні властивості, стабільність структури.

STRUCTURALLY SUSTAINABLE COMPOSITE HYDROGELS OF SODIUM CARBOXYMETHYL CELLULOSE WITH INORGANIC FILLERS

V.V.Goncharuk, L.V.Dubrovina*, E.V.Makarova, T.N.Dymytriuk

*Dumanskii Institute of Colloid Chemistry
and the Chemistry of Water of the National
Academy of Sciences of Ukraine, 42 Akademik
Vernadsky boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine
* e-mail: dubrovina@ua.fm*

By mixing of water and sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) with kaolin, bentonite or bentoni-

te with fumed silica produced composite hydrogels with a high water content. The structural-mechanical properties of hydrogels with bentonite and kaolin have been studied by a rheological method. The structural stability of hydrogels depends on the concentration of polymer and filler and its structure and composition. Hydrogels of Na-CMC (aqueous solutions) and Na-CMC with bentonite and kaolin are pseudo-plastic non-Newtonian fluids and exhibit thixotropic properties. The yield stress (τ_y) for solutions of Na-CMC at concentrations of 2 and 3 g/100 ml is ~83 and 220 Pa, respectively. When bentonite is introduced into the Na-CMC solution, the yield stress for the samples of 3 % Na-CMC/3 % bentonite/94 % H₂O and 2 % Na-CMC/12 % bentonite/85 % H₂O is practically the same and is ~342 Pa. As the shear stress increases, the viscosity of the composite hydrogels falls by an order of magnitude. At the shear stress >736 Pa appears a break in continuity. The introduction of kaolin into the Na-CMC hydrogel reduces its viscosity. At the shear stress >228 Pa and the shear rate >16 s⁻¹, the flow curves of the composite hydrogels coincide with the flow curves of the initial Na-CMC gel at the concentration of 2 g/100 ml. The temperature stability of hydrogels depends on their composition. An increase in the concentration of bentonite and Na-CMC in hydrogels slows down their drying at 40 and 105 °C. Samples of hydrogel with kaolin lose water approximately 2 times faster. The thermodynamic nonequilibrium of hydrogels causes their syneresis and peptization. In hydrogels with bentonite, peptization occurred 130–300 days, depending on the concentration of bentonite. The stability of the structure of hydrogels with bentonite is enhanced by the addition of fumed silica or boric acid to the composite hydrogels. Peptization in a fixed period of time in such hydrogels was not observed. When storing samples of Na-CMC hydrogels with kaolin (2 % Na-CMC/15 % kaolin), after 10 days coagulation of kaolin particles occurred and a liquid phase formed above the precipitate.

K e y w o r d s: hydrogels, sodium carboxymethyl cellulose, bentonite, kaolin, fumed silica, rheological properties, stability of structure.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолекуляр. соединения. А. -2009. -**51**, № 7. -С. 1075–1095.
2. Крамаренко Е.Ю., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. Полиэлектrolитные сетки как высокочувствительные полимеры // Там же. С. -2006. -**48**, № 7. -С. 1216–1241.
3. Hu Z., Chen G. Novel nanocomposite hydrogels

- consisting of layered double hydroxide with ultra-high tensibility and hierarchical porous structure at low inorganic content // *Adv. Mater.* -2014. -**26**, № 34. -P. 5950–5956.
4. Haraguchi K. Synthesis and properties of soft nanocomposite materials with novel organic/inorganic network structures // *Polym. J.* -2011. -**43**, № 3. - P. 223–241.
5. Бабеев Б.Д. Принципы теплового аккумулярования и используемые теплоаккумулирующие материалы // *Теплофизика высоких температур*. -2014. -**52**, № 5. -С. 760–776.
6. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтехимической промышленности. -М.: Химия, 1979.
7. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцев Н.А. Микроструктура глинистых пород. -М.: Недра, 1989.
8. Tombacz E., Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite // *Appl. Clay Sci.* -2006. -**34**, № 1. -P. 105–124.
9. Уоррел У. Глины и керамическое сырье. -М.: Мир, 1978.
10. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично-замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. -Л.: Наука, 1988.
11. Lopez C.G., Rogers S.E., Colby R.H. et al. Structure of Sodium Carboxymethyl Cellulose Aqueous Solutions: A SANS and Rheology Study // *J. Polymer Sci. B.* -2015. -**53**, № 7. -P. 492–501.
12. Гончарук В.В., Дубровина Л.В., Макарова Е.В. Аккумуляция воды полимер-минеральными гидрогелями // *Химия и технол. воды*. -2017. -**39**, № 5. -С. 459–469.
13. Salmawi K.M.El, Ibrahim S.M. Characterization of Superabsorbent carboxymethylcellulose / Clay Hydrogel Prepared by Electron Beam Irradiation // *Macromol. Res.* -2011. -**19**, № 10. -P. 1029–1034.
14. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982. Ч. 2.
15. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // *Успехи химии*. -2004. -**73**, № 1. -С. 39–62.
16. Ильин С.О., Пупченков Г.С., Крашенинников А.И. и др. Реология водных растворов полиэтиленоксида, армированных бентонитовой глиной // *Коллоид. журн.* -2013. -**75**, № 3. -С. 295–302.
17. Ткачев К.В., Плышевский Ю.С. Технология неорганических соединений бора. -Л.: Химия, 1983.
18. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. -Л.: Химия, 1973.
19. Палков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. -М.: Химия, 1974.
20. Гончарук В.В., Дубровина Л.В., Макарова Е.В. Влияние самоорганизации в водосодержащих коллоидных системах с минеральными дисперсными частицами на их структурно-механические характеристики // *Химия и технол. воды*. -2017. -**39**, № 6. -С. 624–633.

REFERENCES

1. Pavlyuchenko V.N., Ivanchev S.S. Composite Polymer Hydrogels. *Polym. Sci. A.* 2009. **51** (7): 743.
2. Kramarenko E.Y., Philippova O.E., Khokhlov A.R. Polyelectrolyte networks as highly sensitive polymers. *Polym. Sci. C.* 2006. **48**: 1.
3. Hu Z., Chen G. Novel nanocomposite hydrogels consisting of layered double hydroxide with ultra-high tensibility and hierarchical porous structure at low inorganic content. *Adv. Mater.* 2014. **26** (34): 5950.
4. Haraguchi K. Synthesis and properties of soft nanocomposite materials with novel organic/inorganic network structures. *Polym. J.* 2011. **43** (3): 223.
5. Babaev B.D. Principles of heat accumulation and heat-accumulating materials in use. *High Temper.* 2014. **52** (5): 736.
6. Baratov A.N., Ivanov E.N. *Fire extinguishing at the enterprises of the chemical and petrochemical industry*. (Moscow: Himiya, 1989). [in Russian].
7. Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumyantseva N.A. *Microstructure of clay rocks*. (Moscow: Nedra, 1989). [in Russian].
8. Tombacz E., Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2006. **34** (1): 105.
9. Worrall W.E. *Clays and ceramic raw materials*. (London: Applied science Publishers Ltd., 1975).
10. Petropavlovskii G.A. *Hydrophilic partially substituted cellulose ethers and their modification by chemical crosslinking*. (Leningrad: Nauka, 1988). [in Russian].
11. Lopez C.G., Rogers S.E., Colby R.H., Graham P., Cabral J.T. Structure of Sodium Carboxymethyl Cellulose Aqueous Solutions: A SANS and Rheology Study. *J. Polymer Sci. B.* 2015. **53** (7): 492.
12. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Makarova E.V. Accumulation of Water by Polymer/Mineral Hydrogels. *J. Water Chem. Technol.* 2017. **39** (5): 257.
13. Salmawi K.M.El, Ibrahim S.M. Characterization of Superabsorbent carboxymethylcellulose / Clay Hydrogel Prepared by Electron Beam Irradiation. *Macromol. Res.* 2011. **19** (10): 1029.
14. Iler R. *Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Bioche-*

- mistry of Silica*. (New York: J. Wiley, 1979).
15. Uriev N.B. Physicochemical dynamics of disperse systems. *Russ. Chem. Rev.* 2004. **73** (1): 37.
 16. Ilyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya., Pupchenkov G.S., Krashennnikov A.I. Rheology of aqueous poly(ethylene oxide) solutions reinforced with bentonite clay. *Colloid J.* 2013. **75** (3): 267.
 17. Tkachev KV, Plyshevsky Yu.S. *Technology of inorganic boron compounds*. (Leningrad: Chemistry, 1983). [in Russian].
 18. Zonntag H., Strenge K. *Koagulation und Stabilität disperser Systeme*. (Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1970).
 19. Papkov S.P. *Gelatinous condition of polymers*. (Moskva: Himiya, 1974). [in Russian].
 20. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Makarova E.V. Effect of self-assembly in water-containing colloid systems with dispersed mineral particles on their structural mechanical characteristics. *J. Water Chem. Technol.* 2017. **39** (6): 346.

Поступила 5.07.2018

УДК 546.655 + 546.776

К.В.Теребіленко*, К.Є.Климишина, К.Л.Бичков, М.С.Слободяник

КРИСТАЛІЗАЦІЯ ПОДВІЙНИХ МОЛІБДАТІВ ЦЕРІЮ (III) З МОЛІБДАТНО-ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: kterebilenko@gmail.com

Розглянуто особливості кристалізації $\text{MCe}(\text{MoO}_4)_2$, де $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$, з молібдатно-фторидних розплавів та вперше встановлено області індивідуальної кристалізації подвійних молібдатів церію (III). Кристалічна структура $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ вирішена методом рентгеноструктурного аналізу монокристалу і індексована в тетрагональній сингонії, пр.гр. $I41/a$, $a = 5.4158(6)$, $c = 12.095(3) \text{ \AA}$, $V = 354.76(11) \text{ \AA}^3$. Встановлено, що напрямок окисно-відновних перетворень $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ за участю кисню повітря можна контролювати співвідношенням M/Mo в розплаві. Визначено коло синтетичних та кристалохімічних підходів до цілеспрямованого дизайну складнооксидних сполук церію (III) з формуванням твердих розчинів по катіонній позиції.

К л ю ч о в і с л о в а: подвійний молібдат, шееліт, кристалізація, церій, рентгеноструктурний аналіз, монокристал.

ВСТУП. Постійна потреба у вдосконаленні існуючих функціональних матеріалів стимулює пошук нових сполук перехідних та рідкісноземельних елементів з рядом необхідних фізико-хімічних характеристик. Серед розмаїття нових матеріалів на основі складнооксидних сполук особливим потенціалом володіють молібдати, фосфати, ванадати та вольфрамати, що кристалізуються у структурному типі шееліту або споріднені до нього за організацією кристалічного каркасу [1–2]. Сполуки, що відносяться до структурного типу шееліт, відомі як селективні катализатори фотокаталітичного розкладу води [2], ефективні люмінесцентні [3] та діелектричні [4] матеріали. На жаль, широке впровадження таких матеріалів у сучасні технології уповільнюється відсутністю загальних підходів до модифікування морфології, поверхні, розміру зерна, концентрації домішок та їх впливу на функціональні властивості. Особливо гостро постає питання щодо синтезу та модифікування сполук на основі церію (III) та (IV), оскільки висока стабільність оксиду церію (IV) стає на заваді як його перетворенням на складні сполуки функціонального призначення, так і зумовлює при-

сутність CeO_2 як небажаної домішки у складі кінцевих матеріалів.

Серед подвійних молібдатів лантанідів сполуки церію (III) на сьогодні залишаються мало вивченими в першу чергу у зв'язку зі складністю їх одержання. Однією з основних причин такої прогалини у хімії складнооксидних сполук є надзвичайно висока інертність вихідної речовини церій (IV) оксиду та схильність церію до окисно-відновних перетворень з формуванням CeO_2 як домішки. Так, для одержання чистого молібдату $\text{Ce}(\text{OH})_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з іонообмінними властивостями щодо торію, лужних та лужноземельних катіонів використовувався розчин з високою кислотністю $\text{pH } 0.15\text{--}0.80$ [5], а для вирощування кристалів шеелітоподібного $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ проводився гідротермальний синтез у присутності органічних поверхнево-активних речовин [6]. На противагу, для одержання монокристалів $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ автори [7] використали кристалізацію з розчину у розплаві з більш ніж 100-годинною витримкою при високій температурі для гомогенізації, але такий підхід не позбавив від домішки CeO_2 у складі кристалічних продуктів.

© К.В.Теребіленко, К.Є.Климишина, К.Л.Бичков, М.С.Слободяник, 2018

Зважаючи на високу термічну і хімічну стійкість, перспективність каркасів на основі молібдатів церію зі структурою шееліту як матриць для люмінесцентних матеріалів необхідним є пошук уніфікованого методу для одержання сполук Ce(III) у вигляді монокристалів та мікро/нанопорошків без домішок церій (IV) оксиду. Для цього необхідно не тільки оптимізувати склад вихідних речовин, умов проведення синтезу, але й встановити основні закономірності формування і областей стабільності подвійних молібдатів церію (III) у вигляді монокристалів, керамік та нанопорошків.

У представлений роботі розглядаються особливості кристалізації подвійних молібдатів калію та натрію з церієм (III) з молібдатних розплавів. Для встановлення області утворення вказаних сполук досліджено процеси формування оксидних сполук з калій/натрій молібдатних розплавів зі співвідношеннями K/Mo та Na/Mo, рівними 0.5–1.0, що містять 7 % мас. церій (III) фториду.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Монокристали сполук отримували у сольових розплавах системи складу M–Ce–Mo–O–F, де M = Na або K. Як вихідні речовини використовували: MoO₃ та CeF₃ (ч.д.а.), K₂MoO₄ або Na₂MoO₄ (х.ч.). Мольне співвідношення компонентів варіювали в широких межах M/Mo = 0.5–1.5, при постійному вмісті CeF₃ — 7 % мас.

Суміш молібдатів натрію/калію витримували в печі при 1000 °C протягом 30 хв, що супроводжувалося їх плавленням, а потім додавали розраховану кількість CeF₃ при постійному перемішуванні. Одержаний розплав охолоджували до 550 °C зі швидкістю 50 град/год. У розчині-розплаві при охолодженні утворювалися циліндричні монокристали (у випадку подвійних молібдатів) або кубічні монокристали (CeO₂). Чистота зразка підтверджена ІЧ-спектроскопією та рентгенофазовим аналізом.

ІЧ-спектр сполуки записано на спектрометрі Perkin–Elmer–Spectrum для запресованого в диски KBr. Рентгеноструктурні дослідження монокристалічного зразка (розміром 0.10×0.10×0.10 мм³) проводили на автоматичному дифрактометрі XCalibur-3 (Oxford Diffraction Ltd.) з використанням MoK_α-випромінювання (λ =

=0.7107344·10⁻¹ нм, графітовий монохроматор), обладнаного двокоординатним CCD-детектором (Sapphire-3), методом ω-сканування.

Дані кристалографічних досліджень та уточнення структури представлені в табл. 1. Структуру визначали прямими методами за допомогою програми SHELX-97 [8], положення атомів оксигену і калію — з різницевого аналізу Фур'є.

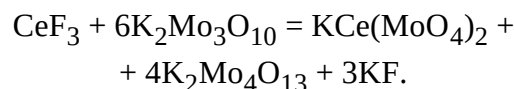
Т а б л и ц я 1

Склад кристалічних фаз та вихідних розчинів-розплавів систем M–Mo–O–F (M – Na, K)

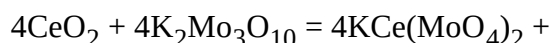
M/Mo	Отримані фази	
	M=Na	M=K
0.5	NaCe(MoO ₄) ₂	KCe(MoO ₄) ₂ + K ₂ Mo ₂ O ₇
0.8	NaCe(MoO ₄) ₂	KCe(MoO ₄) ₂
1.0	NaCe(MoO ₄) ₂	CeO ₂
1.2	NaCe(MoO ₄) ₂ + CeO ₂	CeO ₂
1.3	CeO ₂	CeO ₂

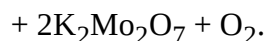
Для встановлення особливостей формування подвійного молібдату калію/натрію та церію детальні дослідження проводили для таких співвідношень: Na/Mo та K/Mo = 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.3.

Варто відмітити, що при зростанні співвідношення K/Mo та Na/Mo у розплаві розчинність фториду церію (III) знижується, тому було обрано 7 % мас. як найбільш оптимальний вміст у кожному з розглянутих розплавів. У випадку натрійвмісних систем область кристалізації подвійного молібдату досить широка: Na/Mo = 0.5 – 1.0 (табл. 1). На противагу, KCe(MoO₄)₂ отримано у чистому вигляді лише у випадку K/Mo = 0.8. Для досліджених систем формування подвійного молібдату може бути представлено схемою взаємодії:

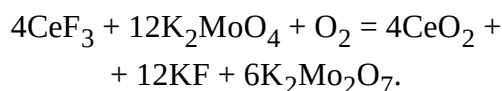


Для дослідженої системи було встановлено, що цільова сполука формується і у випадку використання CeO₂ в якості вихідної сполуки:





В останньому випадку час гомогенізації вихідних розплавів збільшується до 12 год, як це було відмічено авторами [7]. Однак одержаний подвійний молібдат містить домішку CeO_2 , що, очевидно, пов'язано з високою термічною і термодинамічною стабільністю кубічної модифікації церій (IV) оксиду. Кількісне перетворення сполуки церію (IV) на (III) спостерігається тільки у випадку розплавів зі співвідношенням K/Mo та $Na/Mo < 1.0$. При зростанні цього співвідношення рівновага у розплаві зміщується в бік окисного перетворення сполук церію (III):



Таким чином, вперше встановлено роль кислотності молібдатних розплавів на стійкість сполук церію у різних ступенях окиснення: у більш кислих розплавах, що відповідають солям $K_2Mo_3O_{10}$ та $K_2Mo_2O_7$ і співвідношенням K/Mo та $Na/Mo = 0.5-0.8$, спостерігається стабілізація нижчого ступеня окиснення церію (III). І навпаки, при збільшенні вмісту лужного елементу у солях відбувається формування високого ступеня окиснення у вигляді CeO_2 . Встановлена закономірність може бути використана для одержання більшого кола неорганічних сполук на основі церію (III).

На першому етапі дослідження ідентифікацію фаз було проведено за допомогою ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-спектрах $MCe(MoO_4)_2$ ($M = Na, K$) (рис. 1) присутній набір смуг поглинання, який є характерним для ізольованого молібдатного аніона високої симетрії. Смуги в області $700-935\text{ cm}^{-1}$ віднесені до коливань MoO_4^{2-} , а симетричні та асиметричні коливання групи MoO_3 виділено для натрієвої сполуки при 403 cm^{-1} , а калієвмісної — 419 cm^{-1} .

Отримані сполуки $MCe(MoO_4)_2$ ($M = Na, K$) ідентифіковано методом рентгенографії порошку, обидві фази індексовано в тетрагональній сингонії $I4_1/a$ (рис. 2). Оскільки до початку дослідження вирішення кристалічної структури $KCe(MoO_4)_2$ мало сумнівний характер, тому що аналізувалося із суміші з CeO_2 [7], особливості кристалічної будови подвійного



Рис. 1. ІЧ-спектри $MCe(MoO_4)_2$, де $M = K$ (1), Na (2).

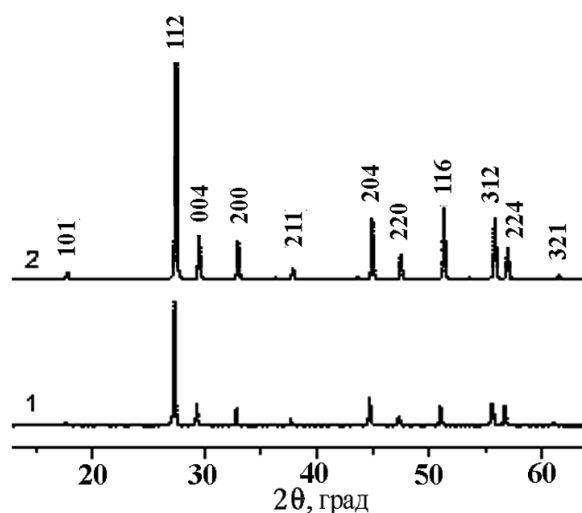


Рис. 2. Рентгенограми $MCe(MoO_4)_2$, де $M = K$ (1), Na

молібдату калію–церію (III) було уточнено методом монокристалу (табл. 2).

У структурі виявлено одну спеціальну позицію для катіонів Ce і K з координатою $4b$ та за-

Таблиця 2
Результати структурного експерименту
для $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$

Параметри	$\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$
Сингонія	Тетрагональна
Пр. гр., Z	$I41/a$, 2
Параметри комірки, Å	$a = 5.4158(6)$, $c = 12.095(3)$
V , Å ³	354.76 (11)
Незалежні рефлекси	338
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	662
h, k, l	$-4 \rightarrow 8$, $-8 \rightarrow 8$, $-19 \rightarrow 4$
$R_1(\text{all})$	0.039
wR_2	0.102

селеністю 0.5 для кожного металічного катіона. Атоми Мо і О розташовані в позиціях $4a$ та $16f$ відповідно. Поліедри $(\text{Ce/K})\text{O}_8$ з'єднуються між собою спільними ребрами таким чином, що кожен з них оточений чотирма аналогічними поліедрами, причому кожна вершина також з'єднана з молибдатним тетраедром (рис. 3, а). Для структури характерно шахове чергування катіонів та аніонів так, що в площинах, паралельних граням катіонного кубоктаедра, спостерігається чергування атомів Се/К та Мо (рис. 3, б). Геометрія кристалічного каркасу за принципами поєднання по-

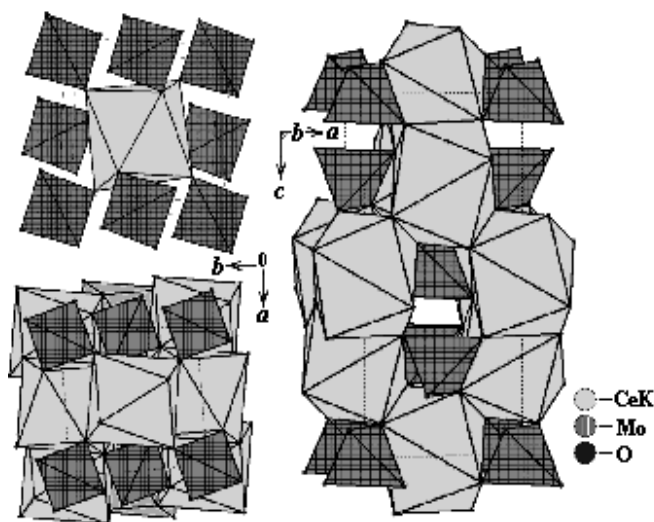


Рис. 3. Особливості координаційного оточення поліедру K/CeO_8 (а) та кристалічний мотив каркасу $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ вздовж осі c (б) та b (в).

ліедрів та кристалічним мотивом не відрізняється від такої в випадку CaWO_4 (рис. 3, в).

У порівнянні з іншими відомими похідними множини структурного типу шеєліту, що бере свій початок від CaWO_4 , кристалічна структура $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ відрізняється тим, що має високу тетрагональну симетрію. Серед більшості відомих подвійних молибдатів, що утворюються шляхом гетеровалентної заміни в катіонній позиції $2\text{Ca}^{2+} = \text{K}^+ + \text{M}^{3+}$, на Nd, Sm та Gd, симетрія каркасу знижується до моноклінної [9]. Представлений у статті підхід до синтезу нових представників родини шеєліту дозволить не тільки розширити коло складнозаміщених сполук на основі церію (III), але й встановити важелі впливу на симетрію кристалічного каркасу з метою дизайну нових катіон-заміщених представників складно-оксидних сполук та оптимізації їх фізико-хімічних властивостей.

КРИСТАЛЛИЗАЦІЯ ДВОЙНИХ МОЛИБДАТОВ ЦЕРІЯ (III) ИЗ МОЛИБДАТНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Е.В.Теребіленко*, Е.Е.Климишина, К.Л.Бычков, Н.С.Слободяник

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: kterebilenko@gmail.com

Рассмотрены особенности получения $\text{MCe}(\text{MoO}_4)_2$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$, из молибдатно-фторидных расплавов и впервые установлены области индивидуальной кристаллизации двойных молибдатов церия (III). Кристаллическая структура $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ решена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла и индексирована в тетрагональной сингонии пр.гр. $I41/g$, $a = 5.4158(6)$, $c = 12.095(3)$ Å, $V = 354.76(11)$ Å³. Показано, что направление окислительно-восстановительного процесса $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ с участием кислорода воздуха можно контролировать соотношением M/Mo в расплаве. Рассмотрен ряд синтетических и кристаллохимических подходов к целенаправленному дизайну сложнооксидных соединений церия (III), что сопровождается формированием твердых растворов по катионной позиции.

К л ю ч е в ы е с л о в а: двойной молибдат, шеєліт, церій, кристаллізація, рентгеноструктурний аналіз, монокристалл.

CERIUM (III) DOUBLE MOLYBDATE CRYSTALLIZATION FROM MOLYBDATE-FLUORIDE MELTS

K.V.Terebilenko*, K.E.Klymyshyna, K.L.Bychkov, M.S.Slobodyanik

Kyiv National Taras Shevchenko University,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: kterebilenko@gmail.com

The peculiarities of $\text{MCe}(\text{MoO}_4)_2$, where $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$, crystallization from molybdates-fluoride melts and its crystallization regions have been investigated by means of IR spectroscopy, X-Ray powder and single crystal diffraction. Applying high-temperature melt synthesis the crystallization fields of pure $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ and CeO_2 have been identified. The crystallization area for potassium-containing compound has been found to be narrower than for the sodium-containing one. The direction of redox process $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ with air oxygen participant can be controlled by M/Mo ratio in the melt. Crystal structure of $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ has been solved by single crystal X-Ray diffraction method and indexed in tetragonal system, space group $I4_1/a$, $a = 5.4158(6)$, $c = 12.095(3)$ Å, $V = 354.76(11)$ Å³. In the crystal structure one crystallographically unique K/Ce position with occupancy of 0.5 is present at Wyckoff position $4b$, showing a coordination sphere of eight oxygen atoms in the shape of a trigonal dodecahedron. The distances between the Ce^{3+} cations and their surrounding O^{2-} anions range between 2.55–2.35 Å. The Mo cations are also crystallographically unique and situated at the Wyckoff position $4a$. They are surrounded by four oxygen atoms with site symmetry 4 forming bisphenoidally distorted tetrahedra whose $\text{Mo}-\text{O}$ bond lengths, are typical for molybdate group in scheelite-related molybdates. The isolated MoO_4^{2-} tetrahedra are exclusively vertex-connected to the polyhedra around the K/Ce cations, therefore the crystallographically unique O^{2-} anions are surrounded by one molybdenum and two K/Ce cations. The set of synthetic and crystallochemical approaches to cerium(III) complex oxide compounds design with solid solutions formation in cationic sublattice has been discussed.

Keywords: double molybdates, scheelite, crystallization, cerium, X-Ray diffraction, single crystal.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gao Z., Hu Y., Sun W., Drelich J.W. Surface-charge anisotropy of scheelite crystals // *Langmuir*. -2016. -**32**, № 25. -P. 6282–6288.
2. Antony R.P., Zhang M., Zhou K. et al. Synergistic Effect of Porosity and Gradient Doping in Efficient Solar Water Oxidation of Catalyst-Free Gradient

$\text{Mo}: \text{BiVO}_4$ // *ACS Omega*. -2018. -**3**, № 3. -P. 2724–2734.

3. Jaganathan S.K. Synthesis and luminescence properties of $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4 : \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ and Sm^{3+}) phosphors // *J. Luminescence*. -2018. -**199**. -P. 53–59.
4. Wang Z., Yuan C., Li, Q. et al. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{BiVO}_4-x\text{Ln}_{2/3}\text{MoO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) ceramics with low sintering temperatures // *J. Electroceramics*. -2018. -**40**, № 2. -P. 99–106.
5. Nilchi A., Maalek B., Khanchi A. et al. Cerium (IV) molybdate cation exchanger: Synthesis, properties and ion separation capabilities // *Radiation Physics and Chemistry*. -2006. -**75**, № 2. -P. 301–308.
6. Moura J.V.B., Pinheiro G.S., Silveira J.V. et al. $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance // *J. Physics and Chemistry of Solids*. -2017. -**111**. -P. 258–265.
7. Zhang H.J., Fu L., Wang C.P. et al. Crystal structure of Scheelite-type potassium cerium bis (tetraoxomolybdate (VI)), $\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$ // *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*. -2014. -**229**, № 3. -P. 191–192.
8. Sheldrick G. SHELXL-97: Program for crystal structure refinement. -Univ. of Göttingen, 1997.
9. Yi L., Zhou L., Wang Z. et al. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ as a promising red phosphor for light-emitting diode application // *Current Appl. Physics*. -2010. -**10**, № 1. -P. 208–213.

REFERENCES

1. Gao Z., Hu Y., Sun W., Drelich J.W. Surface-charge anisotropy of scheelite crystals. *Langmuir*. 2016. **32** (25): 6282.
2. Antony R.P., Zhang M., Zhou K., Loo S.C.J., Barber J., Wong L.H. Synergistic Effect of Porosity and Gradient Doping in Efficient Solar Water Oxidation of Catalyst-Free Gradient $\text{Mo}: \text{BiVO}_4$. *ACS Omega*. 2018. **3** (3): 2724.
3. Jaganathan S.K. Synthesis and luminescence properties of $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4 : \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ and Sm^{3+}) phosphors. *Journal of Luminescence*. 2018. **199**: 53.
4. Wang Z., Yuan C., Li, Q., Feng Q., Liu F., Yang Y., Chen G. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{BiVO}_4-x\text{Ln}_{2/3}\text{MoO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) ceramics with low sintering temperatures. *Journal of Electroceramics*. 2018. **40** (2): 99.
5. Nilchi A., Maalek B., Khanchi A., Ghanadi Maragheh M., Bagheri A. Cerium (IV) molybdate cation exchanger: Synthesis, properties and ion separation capabilities. *Radiation Physics and Chemistry*. 2006. **75** (2): 301.

6. Moura J.V.B., Pinheiro G.S., Silveira J.V., Freire P.T.C., Viana B.C., Luz-Lima C. NaCe(MoO₄)₂ microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017. **111**. 258.
7. Zhang H.J., Fu L., Wang C.P., Fu H.F., Xie W.G. Crystal structure of Scheelite-type potassium cerium bis (tetraoxomolybdate (VI)), KCe(MoO₄)₂. *Zeitschrift fur Kristallographie-New Crystal Structures*. 2014. **229** (3): 191.
8. Sheldrick G. SHELXL-97: Program for crystal structure refinement. Univ. of Gottingen, 1997.
9. Yi L., Zhou L., Wang Z., Sun J., Gong F., Wan W., Wang W. KGd(MoO₄)₂: Eu³⁺ as a promising red phosphor for light-emitting diode application. *Current Applied Physics*. 2010. **10** (1): 208.

Надійшла 12.08.2018

УДК 544.7:546.18:549.517

Л.И.Громадская¹, А.К.Мельник¹, Н.Н.Цыба¹, И.В.Романова^{1*}, С.А.Кириллов²

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СИЛИКАГЕЛЯ С НАНЕСЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА

¹ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

² Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
бульвар Академика Вернадского, 38а, Киев, 03142, Украина

* e-mail: irom@bigmir.net

С использованием цитратного метода получены образцы модифицированного силикагеля, содержащие различное количество соединений железа на поверхности (0.6 и 1.25 % мас. в пересчете на Fe_2O_3). Пористая структура материалов исследована методом низкотемпературной десорбции азота. Модифицированные силикагели эффективно сорбируют фосфат-ионы, максимальные значения емкости 12.2–18.1 мг/г достигаются при pH 4. Соединения железа, образующиеся на поверхности силикагеля, охарактеризованы методом ЭПР.

К л ю ч е в ы е с л о в а: модифицированный силикагель, соединения железа на поверхности, сорбция фосфат-ионов.

ВВЕДЕНИЕ. Успешное использование силикагеля во многих областях науки и промышленности обусловлено удачным сочетанием его основных свойств — механической и химической прочности, развитой поверхности и реакционной способности силанольных групп [1]. Известно, что модифицирование органическими, неорганическими или металлокомплексными соединениями придает силикагелю большую гидролитическую и термическую устойчивость, а также селективность к нетипичным для него ионам [1–4].

Интерес к извлечению фосфат-ионов из растворов связан с тем, что фосфаты являются причиной одной из крупнейших экологических катастроф. Входя в состав многих синтетических поверхностно-активных веществ, применяемых в моющих средствах и удобрениях, и попадая со сточными водами в почвы, горные породы и подземные источники, они провоцируют развитие цианобактерий, то есть так называемое цветение водоемов [5]. Концентрация фосфатов, при которой начинается процесс цветения, составляет ≥ 0.01 мг/л.

В связи с высокой селективностью по от-

ношению к фосфат-ионам соединения железа часто используют для модифицирования силикагеля либо другого носителя для очистки воды [6–9], а также в медицине для борьбы с гиперфосфатемией [10]. Золь–гель метод позволяет получить материалы, содержащие до 32 % мас. оксида железа в составе композита [11–13]. Меньшие количества оксидов на поверхности получают при работе с уже готовым силикагелем, используя метод импрегнирования [4, 14, 15].

Ранее с использованием цитратного метода нами был получен ряд функциональных оксидных материалов [16–19], которые проявили высокую каталитическую и электрохимическую активность. Лимонная кислота была использована и в качестве хелатирующего агента для импрегнирования поверхности силикагеля оксидом железа [20]. Известно, что образование комплексных соединений в растворе препятствует реакции гидролиза и равномерно распределяет металл в объеме раствора, а значит, и на поверхности носителя. Присутствие комплекса повышает вязкость раствора и после термической обработки позволяет получить час-

тицы меньшего размера, чем при импрегнировании простыми солями железа [21, 22].

Цель данного исследования — выяснить особенности образования соединений железа на поверхности силикагеля в зависимости от температуры термообработки, что моделирует стадии получения оксидов цитратным методом [16–19], а также изучить основные физико-химические свойства полученных материалов и возможность их применения для очистки растворов от фосфат-ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве носителя использовали силикагель мелкопористый гранулированный (КСМГ, ГОСТ 3956-76, Макрохим), который предварительно отмывали, сушили 2 ч при 120 °С, а затем активировали 2 ч при 210 °С; значение удельной поверхности после подготовки — 480 м²/г. Известно [23], что технический силикагель может содержать примеси оксидов металлов, в том числе железа и алюминия. Действительно, после растворения навески в смеси серной и плавиковой кислот в изучаемом силикагеле найдено около 5 % оксида алюминия [24, 25].

Раствор для импрегнирования содержал эквимольные количества хлорида железа FeCl₃·6H₂O и лимонной кислоты (х.ч.). Концентрации компонентов определяли методами трилонометрического [26] и кислотно-основного титрования [27]. Для модифицирования использовали стандартную методику — 4 ч встряхивания навески с раствором (Т : Ж = 1:100) и сутки статического контакта.

Удельные поверхности и распределение пор по радиусам для исходного и модифицированного силикагелей устанавливали на приборе Quantachrom NOVA 2200e методом адсорбции–десорбции азота. Для расчетов использовали программу Nova Win 2.0. Удельную поверхность и общий объем пор определяли по методу BET, объем мезопор — по методу BJH, объем микро- и мезопор и распределение пор по размерам — в соответствии с теорией функционала плотности (DFT).

Количество железа на поверхности после спекания навески со щелочью и ее растворения [28] определяли колориметрическим методом с *o*-фенантролином [29].

Для изучения сорбционных свойств полученных нами материалов использовали раствор Na₂HPO₄·2H₂O (Т : Ж = 1:10). При необходимости pH раствора регулировали добавлением соляной кислоты либо щелочи. Через сутки контакта навески с раствором концентрацию фосфат-ионов в фильтрате определяли фотоколориметрически в виде ванадий-фосформолибденового комплекса [30].

Величины сорбционной емкости (*A*, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$A = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V / (m \cdot 1000),$$

где *C*_{исх} и *C*_{равн} — концентрации сорбата в исходном и равновесном растворах после сорбции соответственно, мг·л⁻¹; *V* — объем раствора, мл; *m* — масса сорбента, г. Для расчетов значений предельной сорбционной емкости *A*_∞ и константы адсорбционного равновесия *K* использовано уравнение Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} K C_{\text{равн}} / (1 + K C_{\text{равн}}).$$

Исследования ЭПР проводились при комнатной температуре на спектрометре Bruker Elexsys E580 FT/CW с рабочей частотой 9.34 ГГц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для модифицирования силикагеля использовали растворы с концентрациями компонентов, равными 0.03 (образец А) и 0.25 моль/л (образец В). После высушивания образцов было определено количество оксида железа на поверхности — 6.2 мг для первого образца и 12.5 мг для второго. Образцы именно с таким содержанием железа выбраны на основании изотерм сорбции в предыдущем исследовании [20]. Отфильтрованный и высушенный на воздухе силикагель после модифицирования проходил различную термообработку: 110 °С 10 ч для удаления физически адсорбированной воды и образования цитрата железа на поверхности и 400 °С 1 ч для полного разложения цитрата до оксида [16–20].

Результаты порометрических исследований исходного SiO₂ и модифицированных образцов, а также для образца С, модифицирование которого проводили только раствором лимонной кислоты концентрации 0.25 моль/л, как

для образца В, но без соли железа, приведены в табл. 1. Термообработка при 110 °С не повлияла на величины удельных поверхностей образцов и на общий объем пор.

Таблица 1

Характеристики пористости исходного и модифицированных силикагелей после термообработки при 400 °С

Образец	Модифицирующий раствор	$S^1_{уд}$, м ² /г	$V^1_{общ}$	$V^2_{мезо}$	$R^1_{ср}$, нм
			см ³ /г		
SiO ₂	—	480	0.4	0.34	1.5
A	0.03 M HCitr + + 0.03 M Fe	484	0.4	0.20	1.5
B	0.25 M HCitr + + 0.25 M Fe	536	0.4	0.23	1.6
C	0.25 M HCitr	492	0.4	0.20	1.5

Примечание. ¹ ВЕТ; ² ВЖН.

После термообработки при 400 °С удельная поверхность образца В увеличилась по сравнению с немодифицированным силикагелем на 11.7 %, у образца А практически не изменилась. Это связано с использованием для модифицирования образца А растворов с меньшими концентрациями компонентов (0.03 моль/л). Для сравнения, удельные поверхности образцов после импрегнирования раствором нитрата железа значительно уменьшились [15]. Общий объем пор у образцов А и В, а также образца С не поменялся, в то время как объем мезопор уменьшился почти вдвое по сравнению с немодифицированным силикагелем. Можно предположить, что в процессе модифицирования пористая структура материалов качественно меняется. Уменьшение количества мезопор связано с сорбцией цитрата железа, после термообработки образцов возникает некоторое количество новых пор, что сохраняет общее количество пор неизменным.

Для оценки изменений пористой структуры материалов был применен метод DFT (рис. 1, а, б). Образец В отличается от исходного силикагеля появлением пор радиусом ~1.25 нм. Кроме того, после термообработки при 400 °С уменьшается количество пор ~2.6

нм и возникает небольшое количество мезопор ~0.7 нм (кривая 3). Общее увеличение пор после термообработки 110 °С составляет 28 %, после 400 °С — 33 %, что было рассчитано по разнице площади пиков под соответствующими кривыми.

Участие лимонной кислоты в формировании приобретенных пор подтверждает рис. 1, б. Кривые распределения пор по размеру для образцов В и С, модифицированных одинаковым количеством лимонной кислоты и термообработанных при температуре 110 °С, практически идентичны (1 и 2). Повышение температуры до 400 °С приводит к уменьшению количества мезопор ~2.6 нм и общего объема пор (DFT) у образца С (кривая 3). Увеличение удельной поверхности образца В, по сравнению с образцом С, можно объяснить большей равно-

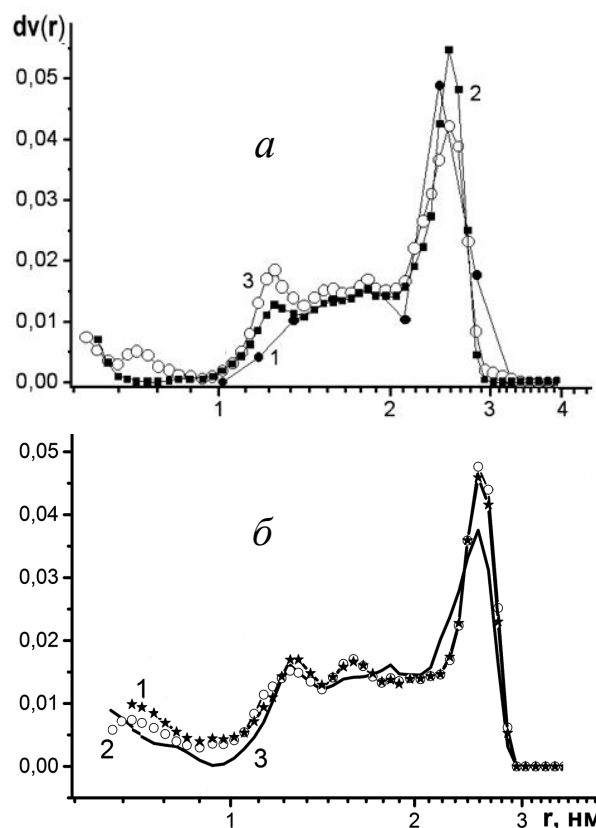


Рис. 1. Распределение пор по радиусам исходного силикагеля (1) и модифицированного образца В после термообработки при 110 (2) и 400 °С (3) (а); а также образцов В (1) и С (2) после термообработки при 110 °С и образца С — при 400 °С (3) (б).

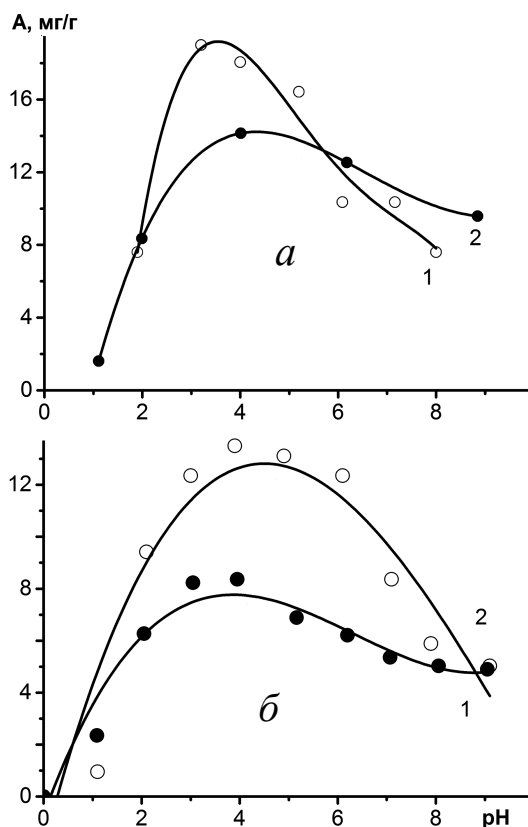


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости от pH среды для модифицированных силикагелей после термообработки при 110 (а) и 400 °С (б), $C_{PO_4} = 5.8$ г/л: 1 — образец А, 2 — В.

мерностью распределения лимонной кислоты на поверхности силикагеля в том случае, когда она связана в комплекс с железом.

Известно [31], что кислоты, содержащие карбоксильные группы, могут реагировать с поверхностными силанольными группами с образованием водородных связей. Нагревание образцов с нанесенным на поверхность силикагеля цитратом железа до 110 °С способствует удалению физически адсорбированной воды и закреплению соединения на поверхности. При этом часть пор заполняется соединениями железа с лимонной кислотой, что уменьшает количество мезопор. В то же время присутствие кислоты в модифицирующем растворе приводит к растрескиванию силикагеля и образованию новых пор. Разрушение цитратного комплекса при высокотемпературной термообработке (400 °С), которое обычно сопровождается

удалением газообразных продуктов распада лимонной кислоты [16–19], приводит к формированию дополнительного количества микропор, что хорошо объясняет данные, полученные методом DFT.

Гидролитическая устойчивость соединений, нанесенных на поверхность силикагеля, была проверена по стандартной методике при трех значениях pH 4, 6 и 8. Оказалось, что независимо от pH в раствор переходит не более 1 % от нанесенного на поверхность силикагеля оксида железа и не более 2 % цитрата железа.

Сорбционные свойства полученных материалов по отношению к фосфат-ионам в широком диапазоне pH представлены на рис. 2. Независимо от пройденной образцами термообработки, максимальные значения сорбционной емкости получены при pH 4, в щелочной среде

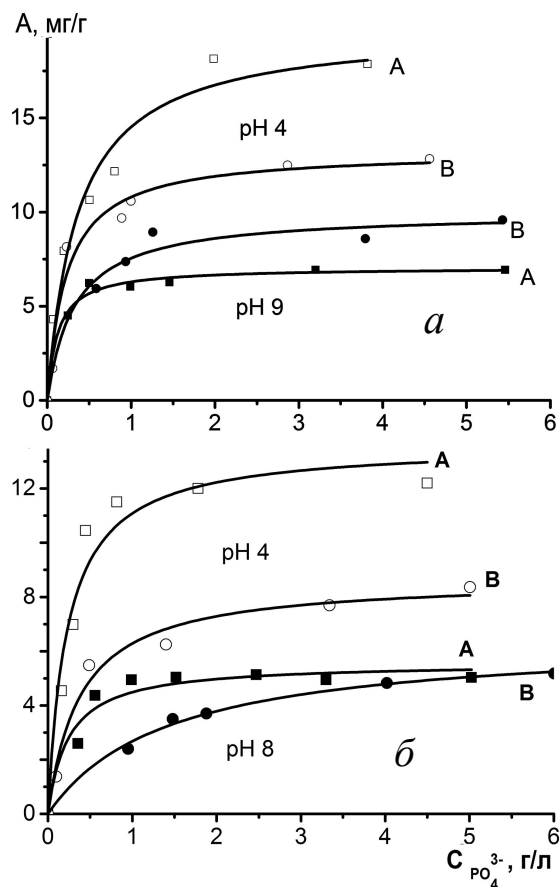


Рис. 3. Изотермы сорбции фосфат-ионов образца А и В после термообработки при 110 (а) и 400 °С (б) при pH 4 и 8.

Таблица 2

Параметры уравнений Ленгмюра и молярное соотношение $\text{Fe}^{3+}:\text{PO}_4^{3-}$ на поверхности модифицированных образцов

Образец	$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$A_{\infty}, \text{ мг/г}$		$K, \text{ л/г}$	$\text{Fe}^{3+}:\text{PO}_4^{3-}$
		эксперимент	Ленгмюр		
pH 4					
A	110	18.1	19.8 ± 1.4	2.8 ± 0.6	1:2.43
	400	12.2	14.6 ± 1.0	3.6 ± 1.3	1:1.66
B	110	12.7	3.2 ± 0.9	4.4 ± 1.2	1:0.84
	400	8.4	9.3 ± 0.5	0.59 ± 0.14	1:0.56
pH 8					
A	110	6.7	7.1 ± 0.5	8.2 ± 1.9	1:0.89
	400	5.2	5.6 ± 0.4	4.1 ± 1.5	1:0.70
B	110	9.1	10.0 ± 0.7	3.1 ± 1.0	1:0.60
	400	5.2	6.5 ± 0.3	0.19 ± 0.02	1:0.35

де свойства двух образцов приблизительно равны. Образец с меньшим содержанием железа на поверхности (A) при pH 4 обладает большей сорбционной емкостью, чем образец B, что связано с более однородным распределением оксида железа на его поверхности [20].

Изотермы сорбции для двух образцов при pH 4 и 8 приведены на рис. 3. Образец A после термообработки при 110°C сорбирует максимальное количество фосфат-ионов — 18.07 мг/г . Значения предельной адсорбционной емкости и констант адсорбционного равновесия, рассчитанные с использованием уравнения Ленгмюра, а также молярные соотношения $\text{Fe}^{3+}:\text{PO}_4^{3-}$, найденные исходя из A_∞ , приведены в табл. 2.

Ранее [20] мы предположили, что при сорбции фосфат-ионов силикагелем, термически обработанным при 400°C , оксид железа на поверхности практически полностью превращается в стехиометрические фосфаты различного состава. Известно, что при pH 4–5 доминирующей в растворе анионной формой будет H_2PO_4^- , при pH 8.5–9.5 — HPO_4^{2-} [32]. Учитывая то, что в состав соединения анион входит в менее кислой форме, мы предположили, что при pH 4 образуется кислый фосфат формулы $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$, в щелочной среде возможно образование соединений $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (тинтикит) и

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ферриштрунцит), либо их смесей [33].

Для понимания процессов, происходящих на поверхности в кислой среде, был использован метод ЭПР-спектроскопии. На рис. 4 представлены данные для соединений на поверхности силикагеля, а также для цитрата и оксида железа, полученных цитратным методом.

Известно [34–37], что в зависимости от координации иона Fe^{3+} в спектрах ЭПР возможно несколько сигналов. Парамагнитный сигнал с $g = 2-3$ и $\Delta B = 30-200 \text{ мТл}$ свидетельствует о том, что ионы железа находятся в октаэдрическом окружении. Данный сигнал присутствует в ЭПР-спектрах цитрата и оксида железа, полученных цитратным методом (кривые 1 на рис. 4). Более широкий сигнал в случае цитрата свидетельствует об обра-

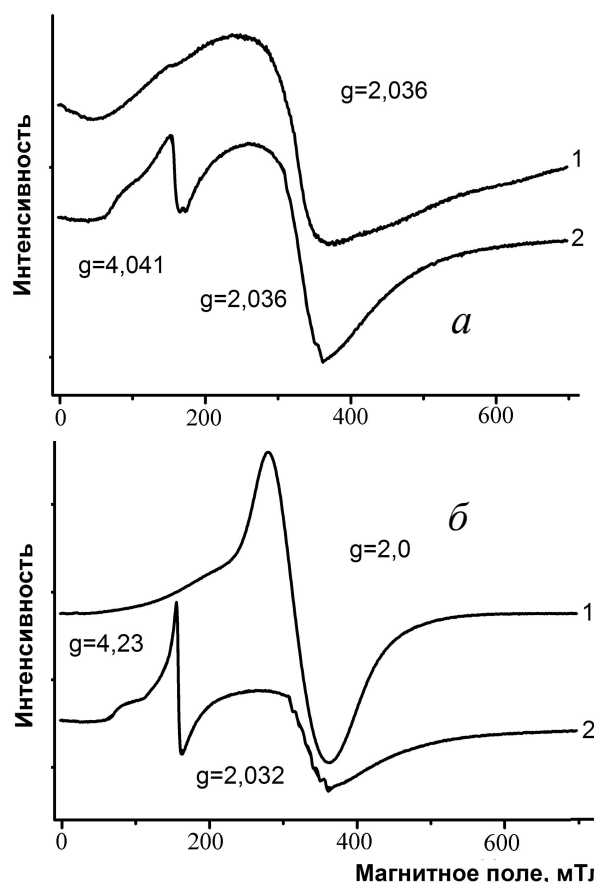


Рис. 4. Спектры ЭПР цитрата (а) и оксида (б) железа, полученных цитратным методом (1) и нанесенных на поверхность силикагеля (2).

зовании высокодисперсных частиц.

После импрегнирования поверхности силикагеля соединениями железа в спектрах образцов остается сигнал парамагнитных центров с $g = 2$, что подтверждает образование соединений железа в октаэдрическом окружении [34–37]. Кроме того, в спектрах цитрата и оксида железа на поверхности появляется второй сигнал с $g = 4$, причем в случае цитрата он несколько сдвинут в слабое поле. При изучении ферросиликагелей, полученных золь–гель методом, появление данного сигнала объясняют жестким ромбическим искажением октаэдрической структуры железа при взаимодействии с поверхностью силикагеля [34], интенсивность сигнала не меняется даже при отмывании образца разбавленной серной кислотой. Подобный сигнал [35, 36] также можно объяснить наличием изолированных ионов железа, инкорпорированных в матрицу силикагеля. С повышением температуры его интенсивность уменьшается в связи с кристаллизацией соединения, в котором ион железа находится в октаэдрическом окружении.

На рис. 5 приведены ЭПР-спектры образцов А и В после сорбции фосфат-ионов (рН 4, $C_{PO_4} = 5.8$ г/л). Интенсивность сигнала с $g = 4$ в спектре образца с нанесенным цитратом железа уменьшается вдвое, ЭПР-спектр оксида железа не меняется. Мы считаем, что в результате импрегнирования на поверхности силикагеля формируется соединение железа, включенное в матрицу силикагеля с образованием цепочки связей $-O-Si-O-Fe-O-Si-O-$ ($g = 2$). Именно это соединение участвует в образовании нерастворимых фосфатов на поверхности, что подтверждает присутствие этого сигнала после сорбции фосфат-ионов.

Второе соединение с жестким ромбическим искажением ($g = 4$) находится вне матрицы, хотя и связано с поверхностью силикагеля, скорее всего, покрывая поверхность частиц [37]. В случае цитрата взаимодействие нанесенного слоя с поверхностью слабее, чем у оксида, что подтверждают исследования гидролитической стабильности образцов. При этом часть закрепленного на поверхности соединения железа ($g = 4$) переходит в раствор, образуя растворимые фосфаты, что объясняет завышен-

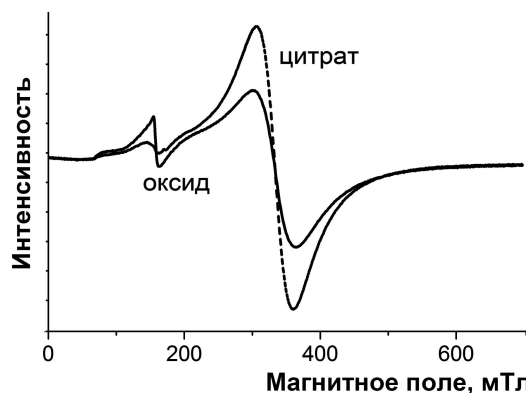


Рис. 5. ЭПР-спектры образца В после сорбции фосфат-ионов: термообработка при 110 (цитрат) и 400 °С (оксид).

ные значения сорбционной емкости и уменьшение интенсивности данного сигнала в спектрах ЭПР. Большая часть закрепленного на поверхности цитрата так же, как и оксид, взаимодействует с фосфат-ионами, образуя нерастворимые фосфаты на поверхности ($g = 2$).

ВЫВОДЫ. Получены образцы силикагеля с нанесенным слоем цитрата и оксида железа (0.6 и 1.25 % мас. в пересчете на Fe_2O_3). Удельная поверхность материалов после термообработки практически не изменилась, образцы после разрушения цитратного комплекса на поверхности приобрели дополнительно до 33 % пор. Участие лимонной кислоты в формировании пористой структуры доказано идентичностью кривых распределения пор по размерам, полученных методом DFT. Сорбционные исследования показали, что модифицированные силикагели способны эффективно извлекать фосфат-ионы из водных растворов — максимальные значения емкости были получены в диапазоне рН 4 и составляли 12–18 мг/г, что свидетельствует о возможности использования полученных материалов для очистки воды от микроколичеств фосфат-ионов. Методом ЭПР установлено наличие двух типов соединений, образующихся при взаимодействии ионов железа с силикагелем. Образование труднорастворимых фосфатов на поверхности происходит за счет инкорпорированного в матрицу силикагеля соединения, в котором ион железа имеет октаэдрическое окружение.

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СИЛІКАГЕЛЮ З НАНЕСЕНИМИ НА ПОВЕРХНЮ СПОЛУКАМИ ЗАЛІЗА

Л.І.Громадська¹, А.К.Мельник¹, М.М.Циба¹,
І.В.Романова^{1*}, С.О. Кириллов²

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, вул. Генерала Наумова, 13,
Київ, 03164, Україна

² Міжвідомче відділення електрохімічної
енергетики НАН України, бульвар Академіка
Вернадського, 38а, Київ, 03142, Україна
* e-mail: irom@bigmir.net

З використанням цитратного методу одержано зразки модифікованого силикагелю, які містять на поверхні різну кількість сполук заліза (0.6 та 1.25 % мас. у перерахунку на Fe_2O_3). Порувату структуру матеріалів досліджено методом низькотемпературної десорбції азоту. Модифіковані силикагелі ефективно вилучають фосфат-іони з розчинів, максимальні значення сорбційної ємності 12.2–18.1 мг/г отримано при рН 4. Сполуки заліза, утворювані на поверхні силикагелю, охарактеризовано методом ЕПР.

К л ю ч о в і с л о в а: модифікований силикагель, сполуки заліза на поверхні, сорбція фосфат-іонів.

OBTAINING AND PROPERTIES OF SILICA GEL WITH FERRIC COMPOUNDS SUPPORTED ON ITS SURFACE

L.I.Gromadskaya¹, A.K.Melnyk¹, N.N.Tsyba¹,
I.V.Romanova^{1*}, S.A.Kirillov²

¹ Institute for sorption and problems of endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine,
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

² Joint department of electrochemical energy systems of National Academy of Sciences of Ukraine,
38-A Vernadsky Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
*e-mail: irom@bigmir.net

In this paper, silica gels modified by various quantities of ferric compounds supported on the surface (0.6 and 1.25 % wt of Fe_2O_3) are obtained by a citric acid aided method. Porosity of the samples obtained has been studied using low temperature desorption of nitrogen. Morphology is changed after thermal treatment of precursors at 400 °C due to decomposition of citric complex on the surface of silica gel and the samples have gained the 33 % of pores additionally. The role of citric acid in the forming of pore structures is proved by DFT method. Modified silica gels effectively remove phosphate ions; maximal sorption capacity values of 12.2–18.1 mg/g are reached at pH 4. Hydrolytic stability of modified silica in water interface has been studied. It was found that the process does not depend on pH and that no more than 1 % of iron oxide and 2 % of iron citrate have been dissolved in water. Ferric compounds supported on the surface of silica gel are characterized by EPR method. It is suggested the ferric phosphate forming on the surface occurs by stoichiometric conversion of ferric ions with octahedral environment incorporated in the matrix of silica gel. Ferric citrate obtained by thermal treatment of precursors at 110 °C partially removes from the silica gel with forming the soluble phosphate compounds in the solution. To summarize we conclude that, the best materials obtained can be used as a sorbents for purification of water from phosphate ions.

city values of 12.2–18.1 mg/g are reached at pH 4. Hydrolytic stability of modified silica in water interface has been studied. It was found that the process does not depend on pH and that no more than 1 % of iron oxide and 2 % of iron citrate have been dissolved in water. Ferric compounds supported on the surface of silica gel are characterized by EPR method. It is suggested the ferric phosphate forming on the surface occurs by stoichiometric conversion of ferric ions with octahedral environment incorporated in the matrix of silica gel. Ferric citrate obtained by thermal treatment of precursors at 110 °C partially removes from the silica gel with forming the soluble phosphate compounds in the solution. To summarize we conclude that, the best materials obtained can be used as a sorbents for purification of water from phosphate ions.

К е у w o r d s: modified silica gels, ferric compounds on the surface, phosphate ions adsorption.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. -М.: Мир, 1982.
2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
3. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В.Лисичкина. -М.: Физматлит, 2003.
4. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions // Talanta. -2004. -62, № 5. -С. 1005–1028.
5. Королев В.А. Очистка грунтов от загрязнений. -М.: МАИК, 2001.
6. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. -2008. -3, № 8. -С. 380–429.
7. Barber T. Phosphate adsorption by mixed and reduced iron phases in static and dynamic systems: Thesis for the degree of master science. -Stanford University, 2002.
8. Yoon S.-Y., Lee Ch.-G., Park J.-A. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles // Chem. Eng. J. -2014. -236. -P. 341–347.
9. Zelmanov G., Semiat R. The influence of competitive inorganic ions on phosphate removal from water by adsorption on iron (Fe^{+3}) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates // J. Water Process Eng. -2015. -5. -P. 143–152.
10. Iida A., Kemmochi Y., Kakimoto K., Tanimoto M.

- Ferric citrate hydrate, a new phosphate binder, prevents the complications of secondary hyperparathyroidism and vascular calcification // *Amer. J. Nephrol.* -2013. -**37**. -P. 346–358.
11. Ennas G., Musinu A., Piccaluga G. et al. Characterization of iron oxide nanoparticles in an Fe₂O₃–SiO₂ composite prepared by a sol-gel method // *Chem. Mater.* -1998. -**10**. -P. 495–502.
 12. Predoi D., Crisan O., Jitianu A. et al. Iron oxide in a silica matrix prepared by the sol-gel method // *Thin Solid Films.* -2007. -**515**. -P. 6319–6323.
 13. Popovici M., Savii C., Enache C. et al. Sol-gel derived iron oxide-silica nanocomposites starting from iron chloride and iron nitrate // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* -2005. -**7**, № 5. -P. 2753–2762.
 14. Surowieca Z., Gacb W., Wiertel M. The synthesis and properties of high surface area Fe₂O₃ materials // *Acta physica polonica.* -2011. -**119**. -P. 18–20.
 15. Zhao J., Peng R., Pan Y., Tao Y. COD removal from phenol solution by heterogeneous Fenton reaction using Fe₂O₃/SiO₂ catalysts: Effects of calcination temperature on the catalyst properties // *Indian J. Chem. Technol.* -2017. -**24**, № 4. -P. 424–429.
 16. Романова И.В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А. и др. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия // *Доп. академії наук України.* -2008. -**10**. -С. 154–159.
 17. Farbun I.A., Romanova I.V., Kirillov S.A. Optimal design of nanosized oxides using a citric acid aided route, with special reference to ZnO // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* -2013. -**68**, № 3. -P. 411–422.
 18. Potapenko A.V., Romanova I.V., Chernukhin S.I. et al. Citric acid aided synthesis, characterization, and high-rate electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ // *Electrochim. Acta.* -2014. -**134**. -P. 442–449.
 19. Shmatok Yu.V., Globa N.I., Kirillov S.A. Microwave-assisted citric acid aided synthesis and electrochemical performance of nanosized Co₃O₄ // *Electrochim Acta.* -2017. -**245**. -P. 88–98.
 20. Gromadskaya L.I., Romanova I.V., Vyshnevskiy O.A., Kirillov S.A. Near-stoichiometric adsorption of phosphate by silica gel supported nanosized hematite // *ISRN Inorganic Chemistry.* -2013, Article ID 969746, 10 pages, doi:10.1155/2013/969746.
 21. Brink P.J., Scholten A., Wageningen A. et al. The use of chelating agents for the preparation of iron oxide catalysts for the selective oxidation of hydrogen sulfide // *Studies in surface science and catalysis.* -1991. -**63**. -P. 527–536.
 22. Dillen A.J., Terorde R.J.A.M., Lensveld D.J. et al. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes // *J. Catal.* -2003. -**216**. -P. 257–264.
 23. ГОСТ 3956-76. Силикагель технический. Технические условия. Межгосударственный стандарт. -М.: Издательство стандартов ИПК, 1976.
 24. ГОСТ 22552.2-93. Песок кварцевый, молотый песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Методы определения оксида железа. Межгосударственный стандарт. -М.: Издательство стандартов ИПК, 1993.
 25. ГОСТ 22552.3-93. Песок кварцевый, молотый песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Методы определения оксида алюминия. Межгосударственный стандарт. -М.: Издательство стандартов ИПК, 1993.
 26. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование: Пер. с нем. -М.: Химия, 1970.
 27. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -Киев: Вища шк., 1972.
 28. ГОСТ 13078-81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. Межгосударственный стандарт. -М.: Издательство стандартов ИПК, 1981.
 29. ISO, 6332-1988, Water quality, Determination of iron, Spectrometric method using 1,10 phenantroline, 1988.
 30. ГОСТ 18309-72. Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов. Межгосударственный стандарт. -М.: Издательство стандартов ИПК, 1972.
 31. Marshall K., Rochester C.H. Infra-red studies of adsorption at the solid/liquid interface // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* -1975. -**59**. -P. 117–126.
 32. Albert A., Sergeant E. Ionization constant of acids and bases. -London: Methuen, 1962.
 33. Antony J.W., Bideaux R.A., Blane K.W., Nichols M.C. Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, USA, <http://www.handbookofmineralogy.org>
 34. Белецкий И.П., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Спектры ЭПР примесных ионов Fe³⁺ в силикагелях // *Теорет. и эксперим. химия.* -1980. -**16**, № 2. -С. 273–276.
 35. Паньков В.В., Ивановская М.И., Котиков Д.А. Структура и свойства нанокмполитов SiO₂–Fe₂O₃ // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 3 / Под ред. О.А.Ивашкевича.* -Минск: БГУ, 2008. -С. 24–38.
 36. Jitianu A., Crisan M., Meghea A. et al. Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the Fe₂O₃–SiO₂ system, obtained by sol-gel method // *J. Mater. Chem.* -2002. -**12**. -P. 1401–1407.
 37. Singh K., Bahadur D. Characterization of SiO₂–Na₂O–Fe₂O₃–CaO–P₂O₅–B₂O₃ glass ceramics // *J. Mater. Sci. -Mater. Med.* -1999. -**10**. -P. 481–484.

REFERENCES

1. Iler R.K. *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*. (Moscow: Mir, 1982). [in Russian].
2. Tertykh V.A., Belyakova L.A. *Chemical reactions with participating of silica surface*. (Kiev: Naukova dumka, 1991). [in Russian].
3. Chemistry of immobilized surface compounds. Ed. G.V.Lisichkin. (Moscow: PHYSMATLIT, 2003). [in Russian].
4. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*. 2004. **62** (5): 1005.
5. Korolev V.A. *Purification the stages from pollutants*. (Moscow: MAIK, 2001). [in Russian].
6. Pechenyuk S.I. Sorption of anions by oxyhydroxides of metals (review). *Sorption and chromatographic processes*. 2008. **3** (8): 380. [in Russian].
7. Barber T. Doctoral (Chem) Thesis. (Stanford, 2002).
8. Yoon S.-Y., Lee Ch.-G., Park J.-A., Kim J.-H., Kim S.-B., Lee S.-H., Choi J.-W. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2014. **236**: 341.
9. Zelmanov G., Semiat R. The influence of competitive inorganic ions on phosphate removal from water by adsorption on iron (Fe^{+3}) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates. *J. Water Process Eng.* 2015. **5**: 143.
10. Iida A., Kemmochi Y., Kakimoto K., Tanimoto M. Ferric citrate hydrate, a new phosphate binder, prevents the complications of secondary hyperparathyroidism and vascular calcification. *Amer. J. Nephrol.* 2013. **37**: 346.
11. Ennas G., Musinu A., Piccaluga G., Zedda D., Gatteschi D., Sangregorio C., Stanger J.L., Concas J., Spano G. Characterization of iron oxide nanoparticles in an $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite prepared by a sol-gel method. *Chem. Mater.* 1998. **10**: 495.
12. Predoi D., Crisan O., Jitianu A., Valsangiacom M.C., Raileanu M. Iron oxide in a silica matrix prepared by the sol-gel method. *Thin Solid Films*. 2007. **515**: 6319.
13. Popovici M., Savii C., Enache C., Niziiansky D., Subrt I., Vecemikova E. Sol-gel derived iron oxide-silica nanocomposites starting from iron chloride and iron nitrate. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005. **7** (5): 2753.
14. Surowieca Z., Gacb W., Wiertel M. The synthesis and properties of high surface area Fe_2O_3 materials. *Acta physica polonica*. 2011. **119**: 18.
15. Zhao J., Peng R., Pan Y., Tao Y. COD removal from phenol solution by heterogeneous Fenton reaction using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalysts: Effects of calcination temperature on the catalyst properties. *Indian J. Chem. Technol.* 2017. **24** (4): 424.
16. Romanova I.V., Farbun I.A., Khainakov S.A., Kirillov S.A., Zazhigalov V.A. Investigation of catalytic properties of materials based on transition metal oxides and cerium oxide. *Dopovidi akademii nauk Ukrainy*. 2008. **10**: 154. [in Russian].
17. Farbun I.A., Romanova I.V., Kirillov S.A. Optimal design of nanosized oxides using a citric acid aided route, with special reference to ZnO . *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2013. **68** (3): 411.
18. Potapenko A.V., Romanova I.V., Chernukhin S.I., Rabadanov K.Sh., Gafurov M.M., Kirillov S.A. Citric acid aided synthesis, characterization, and high-rate electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{-Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Electrochim. Acta*. 2014. **134**: 442.
19. Shmatok Yu.V., Globa N.I., Kirillov S.A. Microwave-assisted citric acid aided synthesis and electrochemical performance of nanosized Co_3O_4 . *Electrochim. Acta*. 2017. **245**: 88.
20. Gromadskaya L.I., Romanova I.V., Vyshnevskiy O.A., Kirillov S.A. Near-stoichiometric adsorption of phosphate by silica gel supported nanosized hematite. *ISRN Inorganic Chemistry*. 2013. Article ID 969746, doi:10.1155/2013/969746.
21. Brink P.J., Scholten A., Wageningen A., Lamers M.D.A., Dillen A.J., Geus J.W. The use of chelating agents for the preparation of iron oxide catalysts for the selective oxidation of hydrogen sulfide. *Studies in surface science and catalysis*. 1991. **63**: 527.
22. Dillen A.J., Terorde R.J.A.M., Lensveld D.J., Geus J.W., Jong K.P. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. *J. Catal.* 2003. **216**: 257.
23. Interstate Standard (GOST 3956-76). Silica gel for industrial use, Specifications, 1976.
24. Interstate Standard (GOST 22552.2-93). Quartz sand, ground sandstone, quartzite and veiny quartz for glass industry. Methods for determination of ferric oxide, 1993.
25. Interstate Standard (GOST 22552.3-93). Quartz sand, ground sandstone, quartzite and veiny quartz for glass industry. Methods for determination of aluminium oxide, 1993.
26. Schwarzenbach G., Flaschka H. *Die komplexometrische titration*. (Moscow: Khimya, 1970). [in Russian].
27. Babko A.K., Pyatnizkii I.V. *Quantative analysis*. (Kiev: Vyscha shkola, 1972).
28. Interstate Standard (GOST 13078-81). Sodium silicate solute, Specifications, 1981.
29. ISO, 6332-1988, Water quality, Determination of

- iron, Spectrometric method using 1,10 phenantroline, 1988.
30. Interstate Standart (GOST 18309-72). Drinking water, Method for determination of polyphosphate content, 1972.
31. Marshall K., Rochester C.H. Infra-red studies of adsorption at the solid/liquid interface. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1975. **59**: 117.
32. Albert A., Sergeant E. Ionization constant of acids and bases. (London: Methuen, 1962).
33. Antony J.W., Bideaux R.A., Blahut K.W., Nichols M.C. Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, USA, <http://www.handbookofmineralogy.org>
34. Beletskii I.P., Gorlov Yu.I., Chuiko A.A. EPR spectra of impurity Fe^{3+} ions in silica gels. *Teoret.eksperim.khimiya*. 1980. **16** (2): 273.
35. Pankov V.V., Ivanovskaya M.I., Kotikov D.A. Structure and properties of nanocomposites $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$. *Chemical problem of creating the new materials and technologies*. (Minsk: BGY, 2008). [in Russian].
36. Jitianu A., Crisan M., Meghea A., Raub I., Zaharescu M. Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system, obtained by sol-gel method. *J. Mater. Chem.* 2002. **12**: 1401.
37. Singh K., Bahadur D. Characterization of $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO--P}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ glass ceramics. *J. Mater. Sci. – Mater. Med.* 1999. **10**: 481.

Поступила 26.06.2018

УДК 541.128:544.723

А.В.Редькина*, Н.Д.Коновалова, Н.В.Кравченко, В.В.Стрелко

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРОПИЛЕН НА V_2O_5 , НАНЕСЕННОМ НА МИКРО-МЕЗОПОРИСТУЮ СИСТЕМУ ОКСИДОВ $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина
* e-mail: antonina.redkina@gmail.com

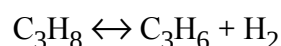
Микро-мезопористые оксидные силикатные Zr- и Zr,Ti-содержащие сферически гранулированные ксерогели синтезированы золь-гель методом и испытаны как носители V_2O_5 в реакции дегидрирования пропана в пропилен. Проведено сравнение результатов с активностью V_2O_5 на мезопористом титаносиликате с упорядоченной упаковкой однородных цилиндрических пор типа Ti-MCM-41. Показано, что нанесение оксида ванадия на ZrO_2-SiO_2 -ксерогель позволяет снизить температуру достижения высокого выхода пропилена и дополнительно повысить его при модифицировании носителя диоксидом титана, который упрочняет структуру катализатора, стабилизирует величину поверхности и способствует более изолированному положению активных центров. Однако неупорядоченная структура цирконийсиликатных ксерогелей с извилистыми микро- и мезопорами, в сравнении с Ti-MCM-41, вероятно, препятствует развитию реакции по гетерогенно-гомогенному механизму и снижает выход пропилена при высокой температуре и большом времени контакта реакционной смеси с катализаторами.

К л ю ч е в ы е с л о в а: дегидрирование пропана, пропилен, катализаторы дегидрирования легких алканов, оксид ванадия, цирконийсиликаты.

ВВЕДЕНИЕ. Пропилен — крупнотоннажный базовый полупродукт нефтехимической промышленности [1], который используется в производстве каучуков, лекарственных и моющих средств, красителей, смол, высокооктановых компонентов моторных топлив, растворителей и многих других продуктов. В частности, из него изготавливают пенополиуретан и полипропилен, применяемый в производстве пластмасс, деталей автомобилей, упаковочных пленок, синтетических волокон и других материалов [2].

Основное количество пропилена получают как побочный продукт процессов парового термического и жидкофазного каталитического крекинга продуктов перегонки сырой нефти и попутных нефтяных газов [1]. Но основной газообразный продукт этих производств — этилен. Ожидается, что к 2020 году спрос на пропилен достигнет уровня в 120 млн тонн C_3H_6 /год, значительно превышая объемы его производства [3, 4], поэтому последние 20 лет опережа-

ющими темпами развивается альтернативная “нефтяная” технология целевого получения пропилена путем прямого каталитического дегидрирования (ДГ) пропана [3–6]. Этому также способствует тенденция к снижению мировых запасов нефти, падение содержания пропилена в продуктах ее переработки и значительное увеличение добычи дешевого природного сланцевого газа, в составе которого, кроме основного метана, содержится также этан и пропан [5–7]. Дополнительным преимуществом усовершенствованной технологии каталитического дегидрирования легких алканов и, в частности, пропана является также то, что эта универсальная методика при относительно меньших капиталовложениях позволяет вместо смеси продуктов получать конкретные олефины высокой чистоты и обеспечивать совместное производство водорода [5]:



© А.В.Редькина, Н.Д.Коновалова, Н.В.Кравченко, В.В.Стрелко, 2018

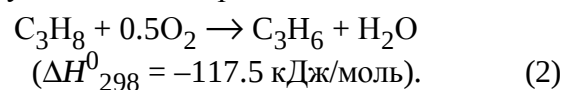
$$(\Delta H^0_{298} = 124.3 \text{ кДж/моль}). \quad (1)$$

В настоящее время в промышленности для ДГ пропана используются процессы, основанные преимущественно на двух каталитических системах $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (процесс Catofin) и $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (процесс Oleflex), которые применяются также для дегидрирования других парафинов [5, 6]. Во всем мире по этим технологиям работают и планируются к запуску десятки установок по дегидрированию пропана в пропилен [5]. Это, согласно прогнозам, приведет к тому, что к 2020 году 20 % мировых потребностей в пропилене будут замещаться за счет его целевого получения из пропана [5, 8]. Но проведение этих процессов осложняется тем, что для протекания обратимой, равновесной, эндотермической реакции дегидрирования необходима высокая температура, что делает их очень энергоемкими. При этом происходят побочные реакции — менее эндотермический крекинг и дальнейшее коксообразование. Сообщается [3], что по технологии Catofin на $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, при температурах 590–650 °С, давлении 0.3–0.5 Бар и при конверсии пропана 48–65 %, пропилен образуется с селективностью 82–87 %; а в процессе Oleflex на $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, при 550–620 °С, 2–5 Бар и конверсии пропана в 25–40 %, селективность по пропилену составляет 89–91 %. Оба катализатора нуждаются в периодической регенерации, которую проводят продувкой воздухом и паром, в случае $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, или путем выжигания кокса с последующим восстановлением Pt в потоке водорода. Такая обработка приводит к постепенной потере начальной активности катализаторов, уменьшению их стабильности и поэтому они подлежат замене через 1–3 года эксплуатации [5].

Еще одним недостатком использования оксида хрома как катализатора процесса является его токсичность из-за значительной доли канцерогена Cr(VI), содержащегося в нем после окислительной регенерации [9]. Катализаторы, содержащие платину — $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, дороги и, так же, как $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, подвержены большей степени агломерации частиц в процессе повышения температуры, чем исходный оксид алюминия [9]. Поэтому поиск более эффек-

тивных каталитических систем и технологий дегидрирования (ДГ) пропана продолжается.

Для снижения энергозатрат и уменьшения коксования катализаторов предлагалось сдвинуть равновесие реакции (1) вправо, путем проведения процесса окислительного дегидрирования пропана (ОДГ) в присутствии O_2 в реакционной смеси. Благодаря реакции между кислородом и водородом, выделяющимся при ДГ пропана, суммарный процесс ОДГ становится существенно экзотермичным и не ограничивается установлением равновесия:



Многочисленные исследования, проведенные по поиску катализаторов этого процесса, показали, что наибольшую активность проявляют оксиднованадиевые катализаторы на окисных и преимущественно силикатных носителях с развитой пористой структурой [10, 11]. Однако анализ опубликованных научных статей позволил авторам работы [10] заключить, что достигаемая при ОДГ селективность по пропилену в условиях, приводящих к высокому преобразованию пропана, еще далека от коммерческого интереса. Относительно высокие ее значения достигаются при лимитирующем содержании кислорода, который практически полностью используется при повышенных температурах реакции и тогда процесс протекает преимущественно по механизму ДГ [10]. Содержание кислорода выше стехиометрически необходимого снижает селективность образования пропилена. Но небольшие добавки кислорода в процессе ДГ, например $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 0.1$ [6], позволяют повысить конверсию пропана приблизительно на 10 %.

В то же время в работе [12] авторы сравнили катализатор ОДГ пропана, содержащий группы VO_x , нанесенные на мезопористый силикат с гексагональной упорядоченной упаковкой цилиндрических унифицированных пор типа MCM-41, с $\text{CrO}_x/\text{MCM-41}$ и промышленным катализатором $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе безкислородного ДГ пропана при одинаковых условиях работы и регенерации. Они установили, что $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ и в окисленной, и в вос-

становленной форме дольше работает в потоке и стабилен во всех циклах ДГ, его активность может быть полностью восстановлена окислительной регенерацией, что значительно превосходит по этим показателям промышленные образцы.

Было дополнительно установлено [13], что внедрение тетраэдрически координированных ионов Ti в структуру MCM-41 приводит к увеличению толщины стенок мезопор и кислотности поверхности и способствует более изолированному положению VO_x -групп, нанесенных на нее из раствора ацетилацетоната ванадила. Это приводило к повышению конверсии пропана в процессе дегидрирования и получению большего выхода пропилена, по сравнению с VO_x /MCM-41. Также определено, что по производительности и селективности по пропилену и водороду, достигаемым при 550 °C, катализатор VO_x /Ti–MCM-41 близок к Pt–Sn/ Al_2O_3 , используемому в процессе Oleflex, но работает стабильнее и легко регенерируется при кратковременной продувке воздухом.

В качестве носителя, альтернативного оксиду алюминия, для катализаторов процесса дегидрирования легких алканов достаточно подробно исследовано действие ZrO_2 [5]. Диоксид циркония рассматривается как идеальный носитель для переходных металлов [14]. Он химически стабилен, неактивен в окислительных реакциях, содержит слабоамфотерные активные центры и хорошо взаимодействует с нанесенными оксидами переходных металлов, способствуя их высокодисперсному расположению и ингибируя спекание. Но применение ZrO_2 ограничивает то, что поверхность этого оксида в процессе термообработки значительно уменьшается из-за происходящего роста кристаллитов по механизму поверхностной диффузии, сопровождающей превращение фазовой модификации t - ZrO_2 в m - ZrO_2 [15]. Носитель, полученный гидролизом $ZrOCl_2$, может изменять свою поверхность от 360 до 20 м²/г и текстуру от микропористой до мезопористой и макропористой, в зависимости от температуры обработки от 110 до 650 °C [16]. Показано, что сохранению величины поверхности ZrO_2 может способствовать диспергирование на ней слоя ак-

тивного компонента, который, отделяя частицы носителя друг от друга, подавляет их поверхностную диффузию и повышает термостабильность текстуры носителя [17]. В дегидрировании легких алканов активность катализатора Cr_2O_3 / ZrO_2 оказалась значительно выше, чем у образцов Cr_2O_3 , нанесенных на Al_2O_3 или SiO_2 . Это объяснялось более изолированным расположением активных центров на поверхности диоксида циркония и наличием у него кислородных анионных вакансий, вовлекаемых в диссоциативную адсорбцию алкана [18].

Стабилизировать состояние диоксида циркония можно также синтезом его смешанной системы с диоксидом кремния [19]. Это позволяет создать материалы с развитой поверхностью, пористой дефектной структурой и со значительно большей силой кислотных центров, которые активны в процессах дегидрирования углеводородов [20].

В работе [21], например, в качестве катализаторов как ОДГ, так и ДГ пропана испытаны хромсодержащие цирконийсиликатные ксерогели Cr/Si/Zr/O. Показано, что они значительно более активны при более низких температурах, в сравнении с Cr/Si/Al/O, и проявляют 100 %-ю селективность по пропилену в процессе ДГ. Ванадийсодержащие цирконийсиликатные ксерогели в ДГ пропана не исследованы.

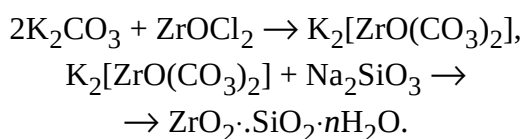
Следует отметить, что в последнее время диоксид циркония, промотированный оксидами металлов, увеличивающих количество активных структурных анионных вакансий, рассматривается как альтернативный тип нетрадиционных катализаторов с дефектной структурой, способный заменить отработанные катализаторы неокислительного дегидрирования легких алканов, содержащие Cr или Pt [22, 23].

Исходя из этого и положительных результатов, полученных в процессе ДГ пропана на оксиде ванадия, нанесенном на Ti–MCM-41 и Cr-содержащую цирконийсиликатную ксерогель, в этой работе поставлена задача: синтезировать ксерогели смешанного оксида ZrO_2 – SiO_2 , модифицировать их добавками TiO_2 , испытать полученные системы в качестве носителей различного количества оксида ванадия для катализаторов процесса дегидрирования

пропана в пропилен и сравнить их со свойствами ранее исследованного $V_2O_5/Ti-MCM-41$ [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Цирконийсиликаты находят широкое применение в различных областях промышленности от керамических материалов и покрытий, оптических сенсоров, материалов для электроники до ионообменников, сорбентов и гетерогенных катализаторов. Их термическая и механическая стойкость и уникальные физико-химические свойства зависят от способа их синтеза и соотношения Zr/Si . Для получения высокодисперсных пористых смешанных оксидов ZrO_2-SiO_2 с развитой поверхностью наиболее часто используется золь-гель метод, согласно которому проводится гидролиз соответствующих элементоорганических соединений (алкоксидов) с последующим превращением продуктов гидролиза в золи, гели и конечные материалы — ксерогели [25]. Однако относительно большая стоимость алкоксидов, их чувствительность к атмосферной влаге и пожароопасность не позволяют применять их в больших масштабах, в многотоннажных производствах сорбентов и катализаторов. В ИСПЭ НАН Украины предложен патент [26] на золь-гель способ получения сферически гранулированного цирконийсиликата с использованием в качестве прекурсоров лишь водных растворов доступных солей элементов и обычных оснований (гидроксидов) и минеральных кислот.

Смешанный оксид ZrO_2-SiO_2 синтезировали, согласно патенту [26], путем проведения следующих реакций:

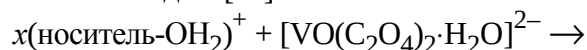


К 5 М раствору K_2CO_3 при перемешивании постепенно добавляли 2 М раствор $ZrOCl_2$ с образованием карбонатного комплекса циркония. Его раствор со скоростью 164 мл/мин и раствор метасиликата натрия, с концентрацией, необходимой для получения соотношения $Zr/Si = 0.6$, со скоростью 100 мл/мин подавали в проточный реактор, в котором происходило смешивание растворов с образованием смешанного золя оксигидрата циркония и крем-

ниевой кислоты. Струя золя направлялась в колонну, заполненную двумя слоями жидкостей. Верхний слой представляет собой ундекан, а нижний — проточную водопроводную воду. За время прохождения слоя ундекана (1.0—1.5 м) капли золя превращались в сферические гранулы гидрогеля, которые транспортировались водой и попадали сначала на сито, а затем в емкость, где их отмывали дистиллированной водой от щелочей, солей и следов ундекана. Гранулы обрабатывали раствором NH_4OH , переводя образец в активную H -форму, из их сфер осторожно удаляли лишнюю наружную влагу, сушили их при $130^\circ C$, определяя влагоемкость матрицы гидрогеля, и прокачивали затем при $450^\circ C$, переводя ее в ксерогель. Обозначали как 0.6 $Zr-Si$.

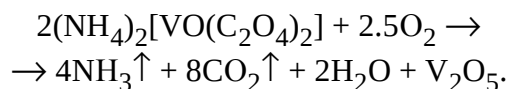
Модифицирование $Zr-Si$ -оксида диоксидом титана проводили, добавляя в гель синтеза раствор $TiCl_4$, из расчета внесения по отношению к массе SiO_2 3 % мас. TiO_2 . Эта величина была выбрана для сравнения, как максимальное количество титана, которое может быть введено в систему MCM-41 без разрушения ее структуры [27]. Мольное соотношение оксидов $ZrO_2/SiO_2/TiO_2$ в гели составляло 0.6/1/0.02. Гранулы высушенного и прокаленного образца обозначали как 0.6 $Zr-Si(Ti)$.

Оксид ванадия на ксерогели образцов, как раньше и на структуру $Ti-MCM-41$, наносили, исходя из их влагоемкости, традиционным методом пропитки их поверхности, водным раствором метаванадата аммония в щавелевой кислоте, в котором образуется соединение, называемое ванадийоксалатным комплексом $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O$. Так как его сорбцию производят из кислых растворов с pH -фактором < 2 , поверхностные гидроксильные группы носителя присоединяют протон и его поверхность заряжается положительно согласно следующей реакции: носитель- $OH + H^+ \rightarrow$ (носитель- OH_2^+). При этом уже при комнатной температуре происходит реакция замены лиганда, по которой часть лиганд-металлического комплекса обменивается с функциональными группами оксидного носителя с образованием ковалентно связанного ванадия [11]:



→ (носитель-О)_x[VO(C₂O₄)_{2-x}] + x H₂C₂O₄ + H₂O,
где x 1 или 2.

Реакцию разложения ванадийоксалатного комплекса при прокаливании в атмосфере кислорода можно записать так:



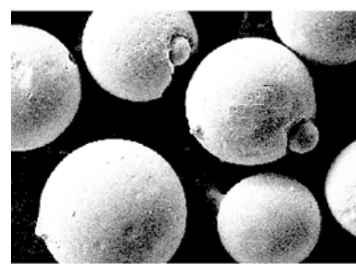
Катализаторы готовили из расчета нанесения 5, 10, 15 и 20 % мас. V_2O_5 , они были высушены при 130 °С и прокалены на воздухе при 450 °С. Их обозначали как x % V_2O_5 /ZrSi или x % V_2O_5 /Zr-Si(Ti), что указывало на процент активной фазы от единицы массы носителя.

Изотермы адсорбции азота для традиционного анализа текстуры образцов были получены по стандартной процедуре после вакуумной обработки при 150 °С на приборе ASAP 2405N Micromeritics. Распределение пор по размерам рассчитывали методом теории нелокального функционала плотности NLDFT [28]. Анализ микроструктуры и элементного состава носителя определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM 7001F фирмы JEOL с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments. Дифрактограммы рентгенофазового анализа исследуемых образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении CuK_{α} линии анода с Ni-фильтром в отраженном пучке с геометрией съемки по Брэггу–Брентано.

Реакцию дегидрирования пропана проводили в проточном кварцевом реакторе длиной 30 см, используя навески образцов ~0.85 г объемом ~1 см³, помещенные в середину реактора. Рабочая смесь содержала 7 % об. пропана в аргоне. Скорость ее потока изменяли от 9 до 18 мл/мин, устанавливая время контакта с катализатором (τ) ~7 или 3.5 с. Перед проведением измерений катализатор выдерживали не менее часа в потоке реакционной смеси при 250–300 °С. Затем температуру реактора повышали на 25 °С приблизительно через каждые 30 мин до 675 °С после достижения постоянных результатов анализа. Пропан и продукты реакции его дегидрирования — пропилен (C₃H₆), метан, этан и этилен (C_xH_y) (в мл) анализируют

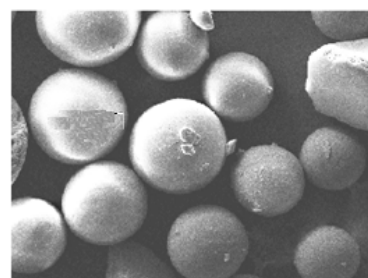
нали на наполненной силикагелем хроматографической колонке с помощью пламенно-ионизационного детектора. Данные обрабатывали в виде степени превращения пропана — X (C₃H₈), селективности образования продуктов — S (C₃H₆), S (C_xH_y) и выхода пропилена — Y (C₃H₆).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведены микрофотографии и элементный анализ



а

Элемент	% вес.	% атм.	Соединение, %	Формула	Соотношение элементов
Si, K	23.43	22.25	50.13	SiO ₂	Zr/Si = 0.44
Cl, K	0.81	0.61	0.00	K ₂ O	
K, K	3.22	2.20	3.88	ZrO ₂	Si/Zr = 2.27
Zr, L	33.45	9.78	45.18		
O	39.09	65.16			K/Si = 0.099
Итого	100.0				



б

Элемент	% вес.	% атм.	Соединение, %	Формула	Соотношение элементов
Si, K	25.91	23.78	55.43	SiO ₂	Zr/Si = 0.37
K, K	1.22	0.80	1.47	K ₂ O	Si/Zr = 2.71
Ti, K	0.73	0.40	1.23	TiO ₂	Ti/Si = 0.017
Zr, L	31.00	8.76	41.88	ZrO ₂	K/Si = 0.034
O	41.13	66.27			
Итого	100.0				

Рис. 1. Топография поверхности и таблица распределения элементов образцов 0.6 Zr-Si (а) и 0.6 Zr-Si(Ti) (б), определенные методом СЭМ.

поверхностного слоя образцов носителей 0.6 Zr—Si и 0.6 Zr—Si(Ti), полученные методом СЭМ. Как видно из таблиц на рисунке, в образцах ксерогелей, высушенных и прокаленных при 450 °С, атомное соотношение Zr/Si = 0.37–0.44, оказалось меньше их начального содержания в золях — 0.6. При полученных атомных соотношениях Si/Zr = 2.27–2.71, близких к величине 2, которая, согласно правилу Танабе [29] и модели Томсона [30], примерно соответствует максимальной брэнстедовской кислотности смешанных ZrO₂—SiO₂-оксидов, функция их кислотности по Гаммету может быть $H_0 \geq -8.2$ [31]. Однако, как показали измерения индикаторным методом, у синтезированных цирконийсиликатов $H_0 \geq -3$. Это можно объяснить влиянием остаточного содержания калия в образцах, имеющего основной характер, что видно из данных элементного анализа на рис. 1. Но так как сила кислотных центров H—Ti—MCM-41 [13] соответствует диапазону $-3.0 \geq H_0 + 3.3$, то близкое значение функции Гаммета $H_0 \geq -3$ у полученных цирконийсиликатов интересно сравнить с образцами Ti—MCM-41.

Изотермы адсорбции–десорбции азота у синтезированных цирконийсиликатов (рис. 2, а) относятся к изотермам IV типа, характерных для пористых тел с формой петли гистерезиса типа H₂, в которой ветвь десорбции имеет довольно большой горизонтальный участок. Петли типа H₂ наблюдаются для некоторых силикагелей и так называемых корпускулярных систем, поры которых имеют неопределенную природу [32] с узкими “горлами” и различными более широкими полостями [33]. Это подтверждается и картиной распределения пор по размерам радиусов, характерной для микро-мезопористых систем (рис. 2, б).

Основные текстурные параметры носителей и катализаторов, содержащих 5–20 % мас. оксида ванадия, приведены в таблице. Видно, что при нанесении возрастающего количества V₂O₅ удельная поверхность ($S_{\text{БЕТ}}$) и объем пор (V) у V₂O₅/Zr—Si постепенно снижается, так же, как это наблюдали при исследовании ОДГ пропана авторы работы [34] у ZrO₂ с развитой поверхностью (> 300 м²/г) и работы [11] у микро- и мезопористых силикатных носите-

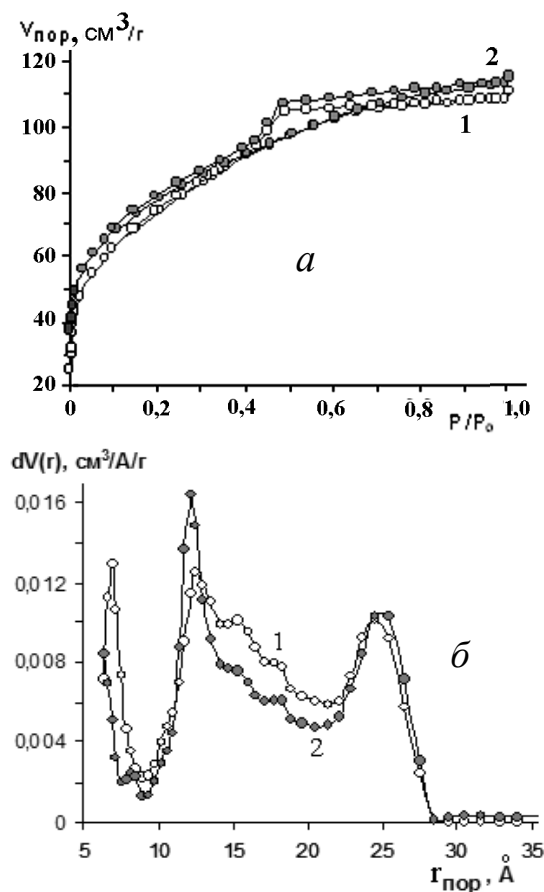


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и расчет распределения пор по размерам радиусов методом NLDFT (б) для образцов: 1 — 0.6 Zr—Si; 2 — 0.6 Zr—Si(Ti).

Текстурные параметры цирконийсиликатов и нанесенных оксидованадиевых катализаторов

Образец	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	D^* , Å
0.6 Zr—Si	264.3	0.178	26.90
5 % V ₂ O ₅ /Zr—Si	202	0.130	25.78
10 % V ₂ O ₅ /Zr—Si	152.6	0.094	24.69
15 % V ₂ O ₅ /Zr—Si	136.6	0.109	31.96
20 % V ₂ O ₅ /Zr—Si	127.7	0.101	31.60
0.6 Zr—Si(Ti)	275.8	0.187	27.18
5 % V ₂ O ₅ /Zr—Si(Ti)	255	0.168	26.35
10 % V ₂ O ₅ /Zr—Si(Ti)	278.3	0.202	29.10
15 % V ₂ O ₅ /Zr—Si(Ti)	250.8	0.156	24.93
20 % V ₂ O ₅ /Zr—Si(Ti)	280	0.184	26.36

* D — средний диаметр пор.

лей. Напротив, текстурные параметры образцов $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$ остаются примерно постоянными, как, например, при нанесении V_2O_5 на прокаленный при 450–500 °C ZrO_2 с относительно низкой поверхностью ($\sim 160 \text{ м}^2/\text{г}$) [35].

Данные испытания активности полученных катализаторов при увеличении температуры реакции дегидрирования пропана приведены на рис. 3 и 4. В смеси, содержащей 7 % об. пропана в аргоне, при времени ее контакта 3.5 с, больший выход пропилена (~ 40 –45 % мол.) был получен при 650 °C на образцах, содержащих 10 % вес. оксида ванадия. При низких температурах — до 550 °C катализаторы показывают почти 100 %-ю селективность по пропилену, которая снижается до 90–80 % мол. при повышении температуры до 650–675 °C (рис. 3). При этом катализатор, модифицированный введением в состав носителя оксида титана — 10 % $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$, во всем диапазоне повышения температуры показывает выход пропилена на 5–10 % больше, чем 10 % $V_2O_5/Zr-Si$.

Эндотермическая реакция дегидрирования пропана при высокой температуре может протекать без катализатора по радикально-цепному механизму, образуя преимущественно продукты деструкции пропана, так как для разрыва C–C-связи нужно затратить значительно меньше энергии, чем для разрыва связи C–H [36]. Для преодоления высокой энергии связи C–H необходимо применение специальных катализаторов, которые существенно ускоряют процесс ДГ. При этом количество нежелательных побочных продуктов становится незначительным, так как неосновные реакции протекают медленнее. Предложены различные гетерогенные механизмы дегидрирования пропана с участием кислотных центров катализатора в активации пропана с образованием пропилен-карбониевых ионов [37, 38], стадийный окислительно-восстановительный механизм с участием атомов кислорода активных центров катализатора [39]. Предложен также гетерогенно-гомогенный механизм, согласно которому активные центры поверхности катализатора способствуют дополнительной активации пропана с образованием пропильных радикалов, продолжающих цеп-

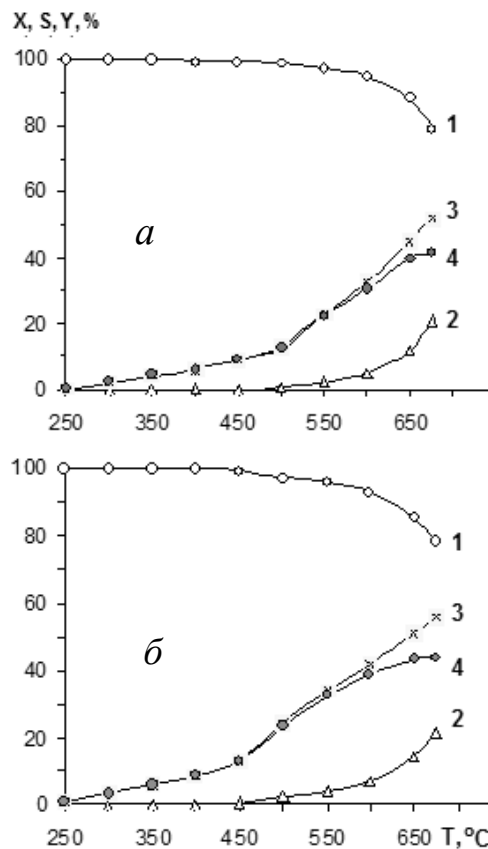


Рис. 3. Изменение каталитических параметров при повышении температуры реакции дегидрирования пропана на 10 % $V_2O_5/Zr-Si$ (а) и 10 % $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$ (б). 1 — $S(C_3H_6)$; 2 — $S(C_3H_4)$; 3 — $X(C_3H_8)$; 4 — $Y(C_3H_6)$. Время контакта — 3.5 с.

ную реакцию в объеме реактора [40, 24].

Как видно на рис. 4, в пустом реакторе после 500 °C происходит реакция дегидрирования пропана с образованием пропилена и сами цирконийсиликатные носители заметно катализируют этот процесс. Нанесение 5 и 10 % мас. V_2O_5 на 0.6 Zr-Si приводит при 650 °C к росту выхода пропилена от 17 до 35 и 40 % мол. соответственно, но он резко снижается при 15 и 20 % вес. V_2O_5 . Введение TiO_2 в структуру 0.6 ZrO_2-SiO_2 способствует повышению выхода пропилена приблизительно на 10 % мол. и приводит к меньшему его снижению и лишь при нанесении 20 % вес. V_2O_5 .

Величина удельной поверхности катализаторов после повышения температуры в процессе реакции до 675 °C существенно уменьша-

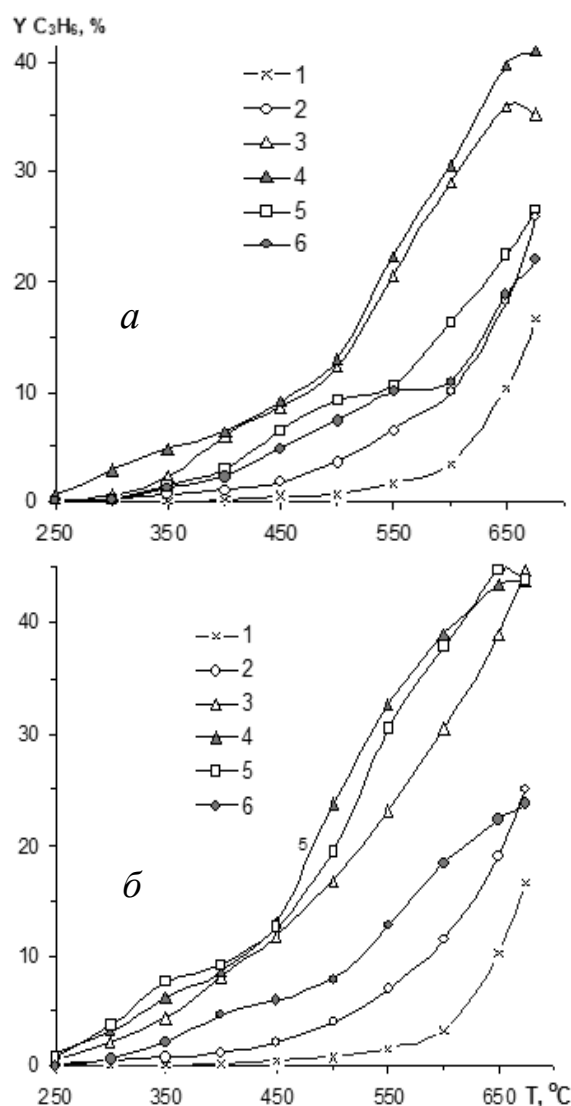


Рис. 4. Зависимость выхода пропилена от температуры реакции дегидрирования пропана на катализаторах $V_2O_5/Zr-Si$ (а) и $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$ (б). 1 — реакция без катализатора; 2 — на носителе. При нанесении V_2O_5 : 3—5; 4—10; 5—15; 6—20 % вес. Время контакта — 3.5 с.

ется (рис. 5). Следует отметить, что если у $V_2O_5/Zr-Si$ после 10 % нанесения оксида ванадия она снижается до $\sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$, то $S_{\text{ВЕТ}}$ у $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$ при этом устанавливается на уровне $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Это изменяет поверхностную плотность атомов ванадия до и после проведения реакции дегидрирования пропана, расчет которой показан на рис. 6, где отмечены уровни слоя моно-

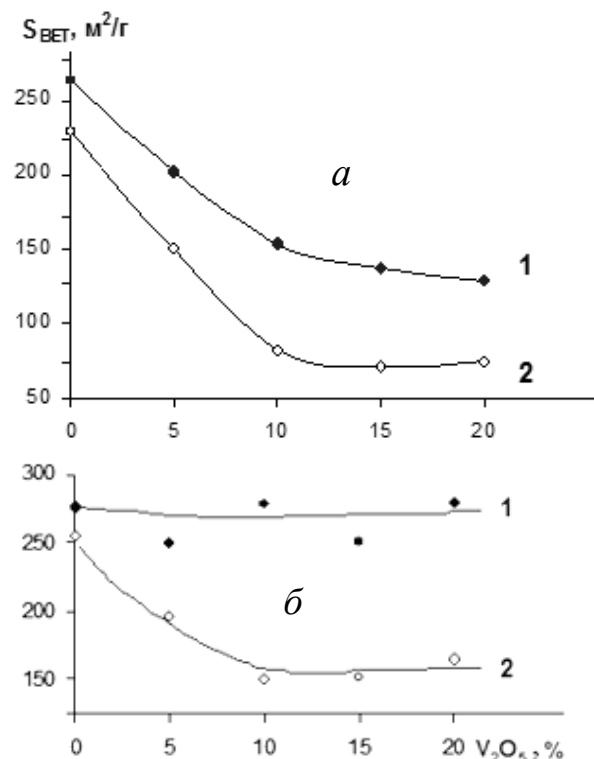


Рис. 5. Зависимость величины удельной поверхности катализаторов от количества нанесенного V_2O_5 (% вес.) на $0.6 Zr-Si$ (а) и $0.6 Zr-Si(Ti)$ (б). 1 — исходные катализаторы; 2 — после проведения реакции дегидрирования пропана.

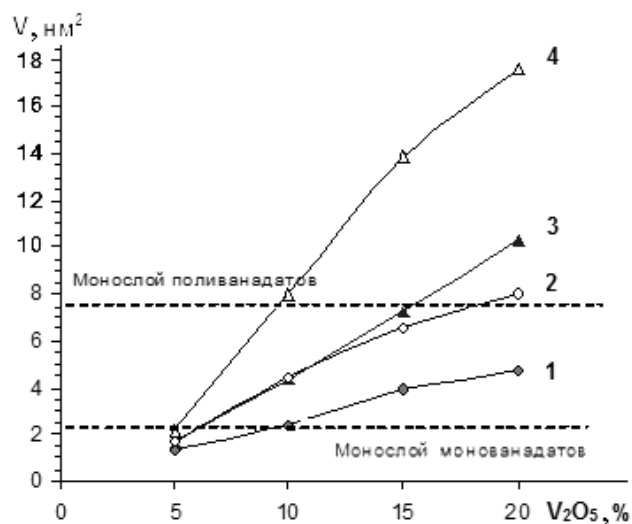


Рис. 6. Поверхностная плотность VO_x -групп в зависимости от количества нанесенного оксида ванадия на $0.6 Zr-Si(Ti)$ до (1) и после реакции (2) и на $0.6 Zr-Si$ до (3) и после реакции дегидрирования пропана (4).

и поливанадатов. Теоретически рассчитано [41], что поверхностная плотность атомов ванадия в монослое монованадатов соответствует $2.3 VO_x/nm^2$, а в монослое поливанадатов — $7.5 VO_x/nm^2$. Как видно, величина V, nm^2 у $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$ до и после реакции находится ниже или между уровнями слоев моно- и поливанадатов и на 1/3 превышает последний после работы при нанесении 20 % V_2O_5 , которое приводит к снижению выхода пропилена. У мало активных катализаторов 15–20 % $V_2O_5/Zr-Si$, напротив, величина V, nm^2 после реакции в 2 и 2.5 раза превышает уровень слоя поливанадатов.

Из полученных результатов, в соответствии с данными работ [34, 35], можно сделать вывод, что в селективном дегидрировании пропана активны как изолированные монованадаты, так и поливанадатные группы оксида ванадия, количество которых не превышает монослойного покрытия ими поверхности носителя. Состав носителя оказывает влияние на состояние и распределение активных центров. Подобно выводам, сделанным в работах [42, 43], можно заметить, что наличие TiO_2 в составе носителя приводит к большей изолированности нанесенных групп V_2O_5 и что способность ванадия активировать связи C–H ослабевает с увеличением плотности VO_x в результате чего количество связей V–O–M (M – атом металла носителя) снижается из-за включения ванадия в формирование мостиковых связей V–O–V и наблюдаемое уменьшение активности указывает на влияние связей V–O–носитель на кинетически значимые стадии реакции ДГ пропана.

Данные рентгенофазового анализа катализаторов до и после реакции дегидрирования пропана приведены на рис. 7 и 8. Видно, что исходные образцы с оксидом ванадия, также как и носители, прокаленные при $450^\circ C$, до реакции находятся в аморфном состоянии (рис. 7, а). После повышения температуры в течение реакции до $675^\circ C$ на дифрактограммах катализаторов проявляются рефлексы тетрагональной фазы ($t-ZrO_2$) с максимумами при (2θ) 30.2, 34.8, 35.3, 50.3, 50, 59.6 и 60.2° (JCPDS № карты 79-1976 [44]). Эти пики значительно острее и больше у $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$ (рис. 8), чем у $V_2O_5/Zr-Si$ (рис. 7, б).

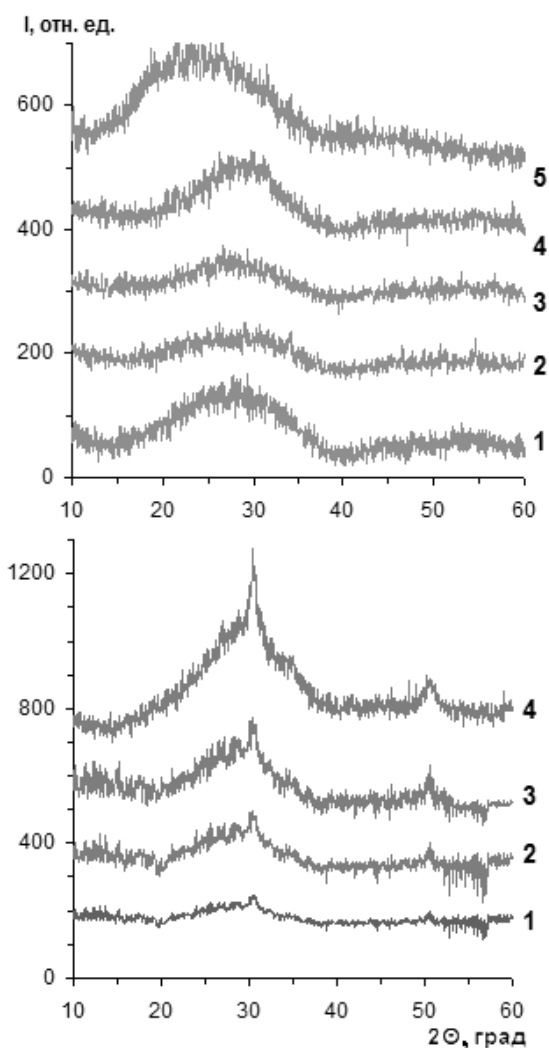


Рис. 7. Дифрактограммы образцов, прокаленных при $450^\circ C$, до реакции ДГ пропана (а): 1 — 0.6 Zr–Si и 0.6 Zr–Si(Ti); 2 — 5 % $V_2O_5/Zr-Si$; 3 — 5 % $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$; 4 — 20 % $V_2O_5/Zr-Si$; 5 — 20 % $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$; после реакций при $250-675^\circ C$ на 0.6 Zr–Si (б), при нанесении V_2O_5 : 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20 % вес.

При увеличении количества нанесенного оксида ванадия в составе катализаторов интенсивность рефлексов $t-ZrO_2$ на рис. 7, б и 8 изменяется примерно в такой же степени, как в течение 500°-й прокалки образцов 2–30 % V_2O_5/ZrO_2 [34, 35], термообработки 2–18 % V_2O_5/ZrO_2 при $450^\circ C$ [45] или длительном нагревании 0.05–0.75 $V_2O_5-ZrO_2$ гелей при $450^\circ C$ [44]. В работе [46] это наблюдалось при увели-

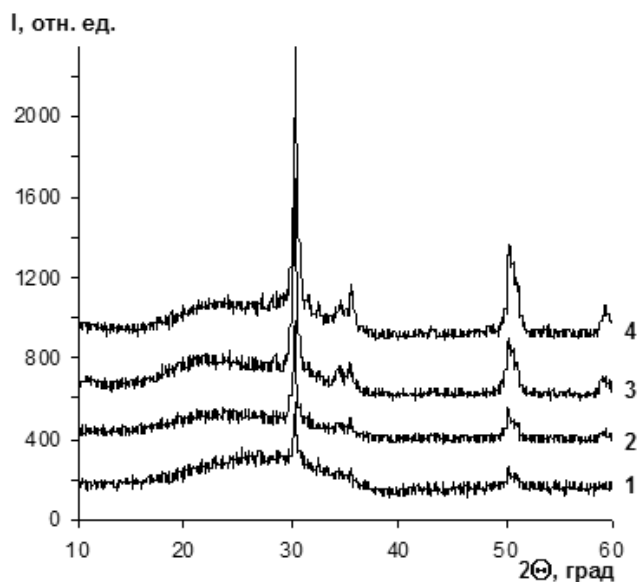


Рис. 8. Дифрактограммы образцов после реакции ДГ пропана при 250–675 °С на 0.6 Zr–Si при нанесении V_2O_5 : 1—5; 2—20; 3—15; 4—10 % вес.

чении ZrO_2 от 10 до 60 % вес. в смешанных оксидах ZrO_2 – SiO_2 , полученных методом золь-гель и кальцинированных при 600 °С.

Хорошо известно, что чистый диоксид циркония, в зависимости от диапазона температур, может находиться в трех характерных кристаллических модификациях. При комнатной температуре стабильной является моноклинная форма (m - ZrO_2), которая переходит в метастабильную тетрагональную структуру при температуре около 1170 °С и далее в стабильную кубическую кристаллическую [44].

Однако при нагревании смешанных оксидов уже при низких температурах первой формируется тетрагональная фаза ZrO_2 и остается стабильной в достаточно широком диапазоне температур [19]. Это основано на правиле ступенчатых переходов Освальда [47] — если вещество может находиться более чем в одной форме, то вначале формируется менее стабильное состояние. При понижении температуры переход от t - ZrO_2 к m - ZrO_2 сопровождается увеличением объема решетки на 3–5 %, что достаточно, чтобы превысить пределы упругости и привести к разрушению даже небольших зерен [48]. Материалы на основе диоксида циркония находят широкое применение во многих

областях техники, химии и медицины, поэтому для увеличения их прочности и термостойкости исследованию стабилизации t - ZrO_2 в смешанных оксидах уделяется большое внимание. Такая стабилизация может происходить путем замены катионов циркония на катионы оксида, которые приводят к формированию кислородных вакансий или путем структурного сходства между тетрагональной фазой и фазой аморфного предшественника [19].

Наблюдаемую стабилизацию t - ZrO_2 диоксидом кремния объясняют тем, что аморфная матрица кремнезема, при большом количестве его в гелях ZrO_2 – SiO_2 [19, 46, 49], или тонкая пленка из аморфного SiO_2 , при его содержании 2–10 % [19, 50], не дают частицам ZrO_2 вырасти до критического размера 30 нм [19] для перехода в моноклинную фазу. Размер частиц ZrO_2 можно приблизительно оценить по ширине их рефлексов на дифрактограмме (рис. 8), с использованием формулы Дебая–Шеррера [51]: $d = k\lambda/\beta \cos\theta$, где d — средний размер кристаллитов; k — коэффициент, равный 0.94 для рентгенографического анализа; λ — длина волны использованного излучения ($CuK_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$); β — ширина пика на половине высоты (в рад); θ — дифракционный угол.

Такая оценка показывает, что при увеличении количества нанесенного V_2O_5 от 5 до 20 % вес. размер кристаллитов изменяется приблизительно от 16 до 19 нм. При этом на дифрактограммах образцов (рис. 7, б и 8) не обнаружено рефлексов оксида ванадия, что свидетельствует о его мелкодисперсном состоянии.

Стабилизацию t - ZrO_2 в двойной — V_2O_5 – ZrO_2 [44] или тройной — V_2O_5 – ZrO_2 – SiO_2 [52] системе оксидов авторы объясняют растворением ионов ванадия в тетрагональной фазе диоксида циркония (предельно до 5 % мол.), с образованием после отжига при 450 °С твердого раствора t - ZrO_2 –V, в котором катионы V^{4+} замещают Zr^{4+} . Это приводит к небольшому искажению решетки t - ZrO_2 и его дальнейшее превращение в m - ZrO_2 будет зависеть от содержания ванадия [44].

В работе [53] показано, что ионы титана вплоть до 20 % мол. могут быть гомогенно диспергированы в структуру упорядоченного пори-

стого диоксида циркония, что намного больше количества тетраэдрически координированных ионов титана, которые могут быть изоморфно внедрены в микро- и мезопористые силикаты без разрушения их структуры (~3 % мас. [27]). Это определяется разницей в величине ионных радиусов элементов: Zr^{4+} (0.82 Å) > Ti^{4+} (0.64 Å) > Si^{4+} (0.39 Å) [54]. При этом из-за сильного взаимодействия между ионами Zr и Ti прочность и термостойкость оптимально модифицированного ZrO_2 значительно повышается.

На рис. 9 сопоставлены выходы пропилена, получаемые при повышении температуры реакции дегидрирования пропана на синтезированных микро-мезопористых цирконийсиликатных ксерогелях и упорядоченном мезопористом титаносиликате со структурой MCM-41, при одинаковом количестве активной фазы в 5 % мас. V_2O_5 и времени контакта реакционной смеси с катализаторами в 3.5 с.

Ti-MCM-41 был получен темплатным щелочным гидротермальным синтезом из титаноаэросила [24], он содержит 1.4 % вес. внедренных ионов Ti^{4+} или 0.02 моль TiO_2 по отношению к SiO_2 и имеет однородные гексагонально упакованные цилиндрические поры диаметром ~3.5 нм.

В зависимости от носителей оксида ванадия выход пропилена изменяется в следующем порядке: $0.6\text{ Zr-Si(Ti)} > 0.6\text{ Zr-Si} > \text{Ti-MCM-41}$ и он почти пропорционально растет при увеличении температуры реакции от 250 до 650 °C. Введение циркония и дополнительно титана в состав силикатного носителя позволяет почти на 100–50 °C снизить температуру достижения одинаковых значений $Y_{C_3H_6}$, в сравнении с Ti-MCM-41.

Однако увеличение времени контакта до 7 с практически не влияет на выход пропилена на $V_2O_5/Zr-Si(Ti)$, но повышает его на $V_2O_5/Ti-MCM-41$, так что после 550 °C $Y_{C_3H_6}$ на этом образце становится значительно большим, чем на ванадий-цирконий-титан силикате (рис. 10).

Объяснить это можно тем, что неупорядоченная структура ZrO_2-SiO_2 ксерогели препятствует дополнительному развитию гомогенной радикальной реакции в объеме ее изви-

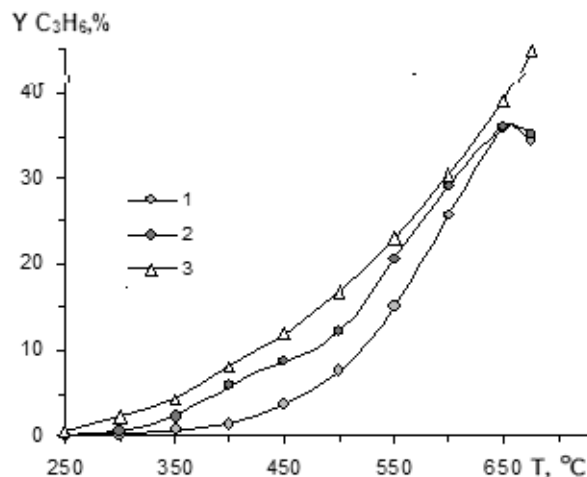


Рис. 9. Сравнение зависимости выхода пропилена от температуры реакции дегидрирования пропана на 5 % вес. V_2O_5 , нанесенных на: 1 — Ti-MCM-41; 2 — 0.6 Zr-Si; 3 — 0.6 Zr-Si(Ti). Смесь 7 % C_3H_8 в аргоне. Время контакта — 3.5 с.

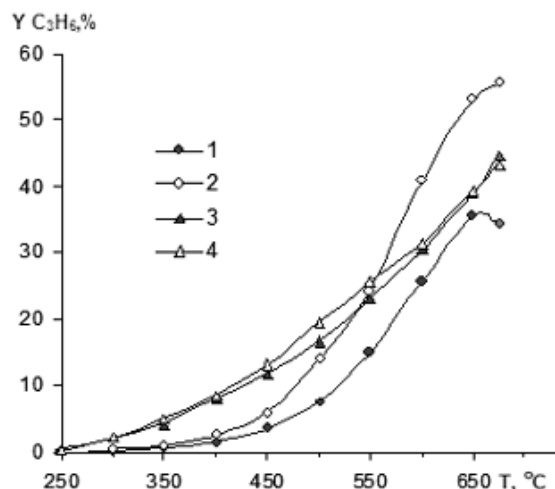


Рис. 10. Сравнение зависимости выхода пропилена от температуры ДГ пропана при разных временах контакта на 5 % $V_2O_5/Ti-MCM-41$: 1 — $\tau = 3.5$ с; 2 — $\tau = 7$ с и 5 % $V_2O_5/0.6\text{ Zr-Si(Ti)}$: 3 — $\tau = 3.5$ с; 4 — $\tau = 7$ с. Смесь 7 % C_3H_8 в аргоне.

стых микро- и мезопор, в то время как увеличение времени контакта реакционной смеси с активными ванадий- и титансодержащими центрами на стенках цилиндрических мезопор упорядоченной структуры MCM-41 способствует увеличению степени превращения пропана и развитию реакции по гетерогенно-гомогенному механизму [40, 24].

ВЫВОДЫ. Таким образом, из проведенной работы по исследованию текстурных, физико-химических и каталитических свойств микро-мезопористой ксерогели цирконий-силиката, как носителя оксида ванадия в процессе дегидрирования пропана в пропилен, можно сделать следующие основные выводы.

Золь-гель синтез двойного $0.6 \text{ ZrO}_2\text{--SiO}_2$ и тройного $0.6 \text{ ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--}0.02 \text{ TiO}_2$ -оксидов из доступных солей элементов, дополненный простой в технической реализации технологией коагуляции в капле, позволил получить их прочные сферические гранулы, имеющие после прокалики при 450°C развитую поверхность $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$ и аморфную бимодальную микро-мезопористую структуру с диаметрами пор ~ 1.4 , 2.7 и 5 нм .

Нанесение методом влажной пропитки из раствора метаванадата аммония в щавелевой кислоте $5\text{--}20\%$ вес. V_2O_5 на полученные ксерогели показало, что величина поверхности у 0.6 Zr--Si при этом постепенно уменьшается почти вдвое, а у 0.6 Zr--Si(Ti) практически не меняется.

В процессе дегидрирования пропана при постепенном повышении температуры до 675°C поверхность катализаторов уменьшается, но у $\text{V}_2\text{O}_5/0.6 \text{ Zr--Si(Ti)}$ остается в два раза больше, чем у $\text{V}_2\text{O}_5/0.6 \text{ Zr--Si}$.

Как показывает рентгенофазовый анализ образцов после реакции, это можно объяснить тем, что добавка TiO_2 в цирконийсиликат способствует большей кристаллизации ZrO_2 в метастабильную тетрагональную фазу, которая, согласно данным литературы, стабилизирует структуру и величину поверхности образца.

В результате этого положение активных центров оксида ванадия на 0.6 Zr--Si(Ti) становится более изолированным, чем на 0.6 Zr--Si . Поверхностная плотность атомов ванадия на 0.6 Zr--Si(Ti) лишь при нанесении 20% вес. V_2O_5 после реакции незначительно превышает монослой поливанадатов, приводя к снижению выхода пропилена. В то время как при нанесении $15\text{--}20\%$ вес. V_2O_5 на 0.6 Zr--Si это превышение происходит в 2 и 2.5 раза.

Сравнительное тестирование активности катализаторов при повышении температуры ре-

акции от 250 до 650°C в реакционной смеси, содержащей 7% об. пропана в инертном газе, и времени ее контакта в 3.5 с показывает, что выход пропилена зависит от состава носителей оксида ванадия и уменьшается на них в таком порядке: $0.6 \text{ Zr--Si(Ti)} > 0.6 \text{ Zr--Si} > \text{Ti--MCM-41}$. При этом введение циркония и дополнительно титана в структуру пористого силикатного носителя позволяет значительно снизить температуру реакции, при которой получают одинаковые с $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ti--MCM-41}$ выходы пропилена. Максимальный его выход при этих условиях реакции приблизительно в 45% мол. достигается на образце $10\% \text{ V}_2\text{O}_5/0.6 \text{ Zr--Si(Ti)}$ при 650°C .

Увеличение времени контакта до 7 с практически не влияет на выход пропилена на $\text{V}_2\text{O}_5/0.6 \text{ Zr--Si(Ti)}$ и значительно повышает его на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ti--MCM-41}$ при температурах выше 550°C . Возможно, что, в отличие от упорядоченной структуры однородных, цилиндрических мезопор Ti--MCM-41 , система извилистых микро-мезопор цирконий-силикатной ксерогели препятствует развитию реакции по гетерогенно-гомогенному механизму и способствует при этом снижению выхода пропилена при высоких температурах реакции.

ДЕГІДРУВАННЯ ПРОПАНА В ПРОПІЛЕН НА V_2O_5 , НАНЕСЕНОМУ НА МІКРО-МЕЗОПОРУВАТУ СИСТЕМУ ОКСИДІВ $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$

А.В.Редькина*, Н.Д.Коновалова, Н.В.Кравченко, В.В.Стрелко

Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, вул. Генерала Наумова, 13,
Київ, 03164, Україна

* e-mail: antonina.redkina@gmail.com

Мікро-мезопоруваті оксидні силікатні Zr- і Zr, Ti- вмісні сферично гранульовані ксерогелі синтезовані золь-гель методом і випробувані як носії V_2O_5 у реакції дегідрування пропану в пропілен. Проведено порівняння результатів з активністю V_2O_5 на мезопоруватому титаносилікаті з упорядкованою упаковкою однорідних циліндричних пор типу Ti--MCM-41 . Показано, що нанесення оксиду ванадію на $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ -ксерогель дозволяє знизити температуру досягнення високого виходу пропілену і додатково підвищити його при модифікуванні носія діоксидом титану, який зміц-

ное структуру каталізатора, стабілізує величину поверхні і сприяє більш ізольованому положенню активних центрів. Однак невпорядкована структура цирконійсилікатних ксерогелів зі звивистими мікро- і мезопорами, в порівнянні з Ti-MCM-41, імовірно, перешкоджає розвитку реакції по гетерогенно-гомогенному механізму і знижує вихід пропілену при високій температурі і значному часі контакту реакційної суміші з каталізаторами.

К л ю ч о в і с л о в а: дегідрування пропану, пропілен, каталізатори дегідрування легких алканів, оксид ванадію, цирконійсилікати.

DEHYDROGENATION OF PROPANE TO PROPYLENE ON V_2O_5 SUPPORTED ON THE MICRO-MESOPOROUS SYSTEM OF ZrO_2 - SiO_2 - TiO_2 OXIDES

A.V.Redkina*, N.D.Konovalova, N.V.Kravchenko, V.V.Strelko

Institute of Sorption and Problems of Endoecology of Ukrainian National Academy of Sciences, 13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine
* e-mail: antonina.redkina@gmail.com

In order to achieve the possibility of replacing expensive Pt-Sn/ Al_2O_3 or toxic Cr_2O_3/Al_2O_3 catalysts for the dehydrogenation of light alkanes, in the dehydrogenation reaction of propane to propylene it was studied the properties of vanadium oxide supported on xerogels of the Zr and Zr,Ti-containing oxide micro-mesoporous silicates. The obtained data were compared with the activity of V_2O_5 supported on mesoporous titanasilicate with an ordered hexagonal packing of uniform cylindrical pores of the Ti-MCM-41 type, studied earlier and showing promising results. The supports were synthesized by the sol-gel method from aqueous solutions of the available salts of $ZrOCl_2$, K_2CO_3 , Na_2SiO_3 and $TiCl_4$, maintaining the following molar ratio of oxides in the 0.6 ZrO_2 - SiO_2 and 0.6 ZrO_2 - SiO_2 -0.02 TiO_2 sols. The use of simple technology coagulation in a drop with subsequent calcination of the resulting hydrogels made it possible to obtain strong spherical granules of xerogels having a developed surface of $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ with an amorphous structure and pore diameters of ~ 1.4 , 2.7 and 5 nm . The applying 5 to 20 wt. % V_2O_5 on the surface of the samples was carried out by their impregnation with a solution of ammonium metavanadate. For the study it were used methods of scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption, X-ray phase analysis, and gas chromatography. The reaction was carried out in a flowing quartz reactor, without filling its the empty volume with an inert filler. It is shown that the obtained $V_2O_5/0.6 \text{ ZrO}_2$ -

SiO_2 catalyst makes it possible to lower the temperature of achieving high yields of propylene and further increase its yield by modifying the support with titanium dioxide, which strengthens the catalyst structure, stabilizes the surface area and promotes more isolated position of the active sites. However, the disordered structure of Zr-Si xerogels with sinuous micro- and mesopores, in comparison with Ti-MCM-41, probably prevents the development of the reaction by a heterogeneous-homogeneous mechanism and reduces yield of propylene at high temperatures and the times of reaction mixture contact with catalysts.

К e y w o r d s: propane dehydrogenation, propylene, light alkane dehydrogenation catalysts, vanadia, zirconium silicates.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. -М.: Наука, 2003.
2. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты органических и неорганических веществ. -СПб: НПО "Профессионал", 2007. Ч. II.
3. Мировой рынок пропилен. -<http://www.akpr.ru>
4. Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И. Промышленные процессы целевого каталитического дегидрирования пропана в пропилен // Международный научн. журнал "Альтернативная энергетика и экология". -2010. -**86**, № 6. -С. 67-81.
5. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides // Chem. Rev. -2014. -**114**, №. 20. -P. 10613-10653.
6. Nawaz Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review // Rev. Chem. Eng. -2015. -**31**, № 5. -P. 413-436.
7. McFarland E. Unconventional Chemistry for Unconventional Natural Gas // Science. -2012. -**338**. -P. 340-342.
8. UOP's PP plant using C3 Oleflex technology starts in China. February 03, 2015 (China). -<http://www.fibre2fashion.com>
9. Vora B.V. Development of Dehydrogenation Catalysts and Processes // Top. Catal. -2012. -**55**. -P. 1297-1308.
10. Cavani F., Ballarini N., Cericola A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? // Catal. Today. -2007. -**127**. -P. 113-131.
11. Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A. Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation

- of propane (ODP) // Micropor. Mesopor. Mater. -2008. -**110**. -P. 157–166.
12. Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U. et al. Comparative study of propane dehydrogenation over V-, Cr- and Pt-based catalysts: Time on-stream behavior and origins of deactivation // J. Catal. -2012. -**293**. -P. 67–75.
13. Зажигалов В.А., Коновалова Н.Д., Редькина А.В., Хоменко К.Н. Сравнительное исследование дегидрирования пропана на $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ и $\text{VO}_x/\text{Ti-MCM-41}$ с получением пропилена и водорода // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 11. -С. 63–72.
14. Yamaguchi T. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support // Catal. Today. -1994. -**20**. -P. 199–217.
15. Mercera P.D.L., van Ommen J.G., Doesburg E.B.M. et al. Zirconia as a Support for Catalysts Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Air // Appl. Catal. -1990. -**57**. -P. 127–148.
16. Cimino A., Cordischi D., DeRossi S., Ferraris G. et al. Studies on chromia/zirconia catalysts I. Preparation and characterization of the system // J. Catal. -1991. -**127**. -P. 744–760.
17. Zhao B.Y., Xu X.P., Ma H.R. et al. Monolayer dispersion of oxides and salts on surface of ZrO_2 and its application in preparation of ZrO_2 -supported catalysts with high surface areas // Catal. Lett. -1997. -**45**. -P. 237–244.
18. DeRossi S., Casaletto M.P., Ferraris G. et al. Chromia/zirconia catalysts with Cr-content exceeding the monolayer. A comparison with chromia/alumina and chromia/silica for isobutane dehydrogenation // Appl. Catal. A. -1998. -**167**. -P. 257–270.
19. Del Monte F., Larsen W., Mackenzie J.D. Stabilization of Tetragonal ZrO_2 in ZrO_2 - SiO_2 Binary Oxides // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**, № 3. -P. 628–634.
20. Tanabe K., Yamaguchi T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides // Catal. Today. -1994. -**20**. -P. 185–198.
21. Eujdala K.L., Tilley T.D. Thermolytic molecular precursor routes to Cr/Si/Al/O and Cr/Si/Zr/O catalysts for the oxidative dehydrogenation and dehydrogenation of propane // J. Catal. -2003. -**218**. -P. 123–134.
22. Otroshchenko T., Radnik J., Schneider M. et al. // Bulk binary ZrO_2 -based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation // Chem. Commun. -2016. -**52**. -P. 8164–8167.
23. Otroshchenko T., Kondratenko V.A., Rodemerck U. et al. ZrO_2 -base unconventional catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation. Factors determining catalytic activity // J. Catal. -2017. -**348**. -P. 282–290.
24. Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н. Дегидрирование пропана на $\text{V}_x\text{O}_y/\text{H-Ti-MCM-41}$ // Химия, физика и технология поверхности. -2014. -5, № 2.-С. 174–189.
25. Flego C., Carluccio L., Rizzo C., Perego C. Synthesis of mesoporous SiO_2 - ZrO_2 mixed oxides by sol-gel method // Catal. Comm. -2001. -2. -P. 43–48.
26. Опис до патенту на корисну модель UA № 105999 У. Золь-гель спосіб одержання сферично гранульованого високопоруватого цирконій силікату / Яковлев В.І., Стрелко В.В., Кравченко М.В. -Опубл., 2016.
27. Koyano K.A., Tatsumi T. Synthesis of titanium-containing MCM-41 // Microporous Material. -1997. -**10**. -P. 259–271.
28. Ustinov E.A., Do D.D., Jaronec M. Adsorption of argon and nitrogen in cylindrical pores of MCM-41 materials: application of density functional theory // Appl. Surf. Sci. -2005. -**252**. -P. 1013–1028.
29. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. -М.: Мир, 1993.
30. Thomas C.L. Chemistry of cracking catalysts // Ind. Eng. Chem. -1949. -**41**. -P. 2564–2573.
31. Bosman H.J.M., Kruissink E.C., van der Spoel J., van den Brink F. Characterization of the acid strength of ZrO_2 - SiO_2 mixed oxides // J. Catal. -1994. -**148**. -P. 660–672.
32. Miller J.M., Lakshmi L.J. Spectroscopic Characterization of Sol-Gel-Derived Mixed Oxides // J. Phys. Chem. B. -1998. -**102**. -P. 6041–6050.
33. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ., 2-е изд. -М.: Мир, 1984.
34. Khodakov A., Yang J., Su S. et al. Structure and Properties of Vanadium Oxide-Zirconia Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation // J. Catal. -1998. -**177**. -P. 343–351.
35. Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Iglesia E. Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions // J. Catal. -1999. -**181**. -P. 205–216.
36. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. -Киев: Наук. думка, 1981.
37. Katranas T.K., Vlessidis A.G., Tsiatouras V.A. et al. Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites // Micropor. Mesopor. Mater. -2003. -**61**. -P. 189–198.
38. Bandiera J., Dufaux M., Ben Taarit Y. Effect of the bronsted acid site strength on the cracking and dehydrogenating properties in propane conversion evidence for the soft-soft/hard-hard acid-base interaction concept // Appl. Catal. A: Gen. -1997. -**148**. -P. 283–300.
39. Chen K., Bell A.T., Iglesia E. The Relationship

- between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions // *J. Catal.* 2002. -**209**, № 1. -P. 35–42.
40. Rozanska X., Fortrie R., Sauer J. Oxidative Dehydrogenation of Propane by Monomeric Vanadium Oxide Sites on Silica Support // *J. Phys. Chem. C.* -2007. -**111**, № 16. -P. 6041–6050.
 41. Centi G. Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics // *Appl. Catal. A: Gen.* -1996. -**147**. -P. 267–296.
 42. Tian H., Ross E.I., Wachs I.E. Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity // *J. Phys. Chem. B.* -2006. -**110**, № 19. -P. 9593–9600.
 43. Christodoulakis A., Machli M., Lemonidou A.A. Molecular structure and reactivity of vanadia-based catalysts for propane oxidative dehydrogenation studied by in situ Raman spectroscopy and catalytic activity measurements // *J. Catal.* -2004. -**222**. -P. 293–306.
 44. Valentin C., Folgado J.V., Alarcon J. Low-temperature metastabilization of tetragonal V^{+4} -containing ZrO_2 solid solutions // *Mater. Res. Bull.* -2001. -**36**. -P. 1615–1627.
 45. Male J.L., Niessen H.G., Bell A.T., Tilley T.D. Thermolytic Molecular Precursor Route to Active and Selective Vanadia–Zirconia Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane // *J. Catal.* -2000. -**194**. -P. 431–444.
 46. Parashar V.K., Raman V., Bahl O.P. Thermal evolution of sol–gel derived zirconia and binary oxides of zirconia-silica // *J. Mater. Sci. Lett.* -1996. -**15**. -P. 1625–1629.
 47. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. -М.: Высш. шк., 1988.
 48. Garvey R.C. Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals // *J. Phys. Chem.* -1978. -**82**, № 2. -P. 218–224.
 49. Nagarajan V.S., Rao K.J. Crystallization Studies of ZrO_2 – SiO_2 Composite Gels // *J. Mater. Sci.* -1989. -**24**. -P. 2140–2146.
 50. Chu H.-L., Hwang W.-S., Wang C.-L. et al. Thermal behavior and phase transformation of ZrO_2 –10% SiO_2 precursor powder prepared by a co-precipitation route without adding stability agent // *J. Alloys Comp.* -2014. -**616**. -P. 413–419.
 51. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // *Phys. Rev.* -1939. -**56**, № 10. -P. 978–982.
 52. Valentin C., Munoz M.C., Alarcon J. Synthesis and Characterization of Vanadium-containing $ZrSiO_4$ Solid Solutions from Gels // *Sol–Gel Sci. Tech.* -1999. -**15**. -P. 221–230.
 53. Chen H.-R., Sni J.-L., Zang W.-H. et al. Incorporation of Titanium into the Inorganic Wall of Ordered Porous Zirconium Oxide via Direct Synthesis // *Chem. Mater.* -2001. -**13**. -P. 1035–1040.
 54. Бокун Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.

REFERENCES

1. Braginsky O.B. *World petrochemical industry*. (Moscow: Science, 2003). [in Russian].
2. *A new directory of chemist and technologist. Raw materials and products of organic and inorganic substances*. Part II. (RPA: Professional, 2007). [in Russian].
3. World market of propylene, <http://www.akpr.ru>
4. Makaryan I.A., Rudakova M.I., Savchenko V.I. Industrial processes for “on-purpose” catalytic dehydrogenation of propane to propylene. *International Scientific Journal "Alternative Energy and Ecology"*. 2010. **86** (6): 67. [in Russian].
5. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chem. Rev.* 2014. **114** (20): 10613.
6. Nawaz Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.* 2015. **31** (5): 413.
7. McFarland E. Unconventional Chemistry for Unconventional Natural Gas. *Science*. 2012. **338**: 340.
8. UOP's PP plant using C3 Oleflex technology starts in China. February 03, 2015 (China). <http://www.fibre2fashion.com>.
9. Vora B.V. Development of Dehydrogenation Catalysts and Processes. *Top. Catal.* 2012. **55**: 1297.
10. Cavani F., Ballarini N., Cericola A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catal. Today*. 2007. **127**: 113.
11. Karakoulia S.A., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A. Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP). *Microp. Mesop. Mater.* 2008. **110**: 157.
12. Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Comparative study of propane dehydrogenation over V-, Cr-, and Pt-based catalysts: Time on-stream behavior and origins of deactivation. *J. Catal.* 2012. **293**: 67.
13. Zazhigalov V.A., Konovalova N.D., Redkina A.V., Khomenko K.N. Comparative study of propane dehydrogenation over VO_x /MCM-41 and VO_x /Ti–

- MCM-41 with obtaining propylene and hydrogen. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2013. **79** (11): 63. [in Russian].
14. Yamaguchi T. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support. *Catal. Today*. 1994. **20**. 199.
15. Mercera P.D.L., van Ommen J.G., Doesburg E.B.M., Burggraaf A.J., Ross J.R.H. Zirconia as a Support for Catalysts Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Air. *Appl. Catal.* 1990. **57**: 127.
16. Cimino A., Cordischi D., DeRossi S., Ferraris G., Gazzoli D., Indovina V., Minelli G., Occhiuzzi M., Valigi M. Studies on chromia/zirconia catalysts I. Preparation and characterization of the system. *J. Catal.* 1991. **127**: 744.
17. Zhao B.Y., Xu X.P., Ma H.R., Sun D.H., Gao J.M. Monolayer dispersion of oxides and salts on surface of ZrO_2 and its application in preparation of ZrO_2 -supported catalysts with high surface areas. *Catalysis Letters*. 1997. **45**: 237.
18. DeRossi S., Casaletto M.P., Ferraris G., Cimino A., Minelli G. Chromia/zirconia catalysts with Cr content exceeding the monolayer. A comparison with chromia/alumina and chromia/silica for isobutane dehydrogenation. *Appl. Catal. A*. 1998. **167**: 257.
19. Del Monte F., Larsen W., Mackenzie J.D. Stabilization of Tetragonal ZrO_2 in ZrO_2 - SiO_2 Binary Oxides. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. **83** (3): 628.
20. Tanabe K., Yamaguchi T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides. *Catal. Today*. 1994. **20**: 185.
21. Fajdala K.L., Tilley T.D. Thermolytic molecular precursor routes to Cr/Si/Al/O and Cr/Si/Zr/O catalysts for the oxidative dehydrogenation and dehydrogenation of propane. *J. Catal.* 2003. **218**: 123.
22. Otroshchenko T., Radnik J., Schneider M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Bulk binary ZrO_2 -based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation. *Chem. Commun.* 2016. **52**: 8164.
23. Otroshchenko T., Kondratenko V.A., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. ZrO_2 -base unconventional catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation. Factors determining catalytic activity. *J. Catal.* 2017. **348**: 282.
24. Redkina A.V., Konovalova N.D., Khomenko K.N. Dehydrogenation of propane on V_xO_y /H-Ti-MCM-41. *Chemistry, physics and surface technology*. 2014. **5** (2): 174. [in Russian].
25. Flego C., Carluccio L., Rizzo C., Perego C. Synthesis of mesoporous SiO_2 - ZrO_2 mixed oxides by sol-gel method. *Catal. Comm.* 2001. **2**: 43.
26. Description to the patent for the utility model UA № 105999 U. Yakovlev V.I., Strelko V.V., Kravchenko M.V. Sol-gel method for the production of spherically granulated high-perforated zirconium silicate. 2016. [in Ukrainian].
27. Koyano K.A., Tatsumi T. Synthesis of titanium-containing MCM-41. *Microporous Material*. 1997. **10**: 259.
28. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M. Adsorption of argon and nitrogen in cylindrical pores of MCM-41 materials: application of density functional theory. *Appl. Surf. Sci.* 2005. **252**: 1013.
29. Tanabe K. Catalysts and catalytic processes. (Moscow: Myr, 1993). [in Russian].
30. Thomas C.L. Chemistry of cracking catalysts. *Ind. Eng. Chem.* 1949. **41**: 2564.
31. Bosman H.J.M., Kruissink E.C., van der Spoel J., van den Brink F. Characterization of the acid strength of ZrO_2 - SiO_2 mixed oxides. *J. Catal.* 1994. **148**: 660.
32. Miller J.M., Lakshmi L.J. Spectroscopic Characterization of Sol-Gel-Derived Mixed Oxides. *J. Phys. Chem. B*. 1998. **102**: 6041.
33. Greg S., Sing K. Adsorption, Specific Surface, Porosity. (Moscow: Myr, 1984). [in Russian].
34. Khodakov A., Yang J., Su S., Iglesia E., Bell A.T. Structure and Properties of Vanadium Oxide-Zirconia Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation. *J. Catal.* 1998. **177**: 343.
35. Khodakov A., Olthof B., Bell A.T., Iglesia E. Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides: Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions. *J. Catal.* 1999. **181**: 205.
36. Scarchenko V.K. Dehydrogenation of hydrocarbons. (Kiev: Scientific thought, 1981). [in Russian].
37. Katranas T.K., Vlessidis A.G., Tsiatouras V.A., Triantafyllidis K.S., Evmiridis N.P. Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. **61**: 189.
38. Bandiera J., Dufaux M., Ben Taarit Y. Effect of the bronsted acid site strength on the cracking and dehydrogenating properties in propane conversion evidence for the soft-soft/hard-hard acid-base interaction concept. *Appl. Catal. A*. 1997. **148**: 283.
39. Chen K., Bell A.T., Iglesia E. The Relationship between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions. *J. Catal.* 2002. **209** (1): 35.
40. Rozanska X., Fortrie R., Sauer J. Oxidative Dehydrogenation of Propane by Monomeric Vanadium Oxide Sites on Silica Support. *J. Phys. Chem. C*. 2007. **111** (16): 6041.
41. Centi G. Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics. *Applied Catalysis A*. 1996. **147**: 267.

42. Tian H., Ross E.I., Wachs I.E. Quantitative Determination of the Speciation of Surface Vanadium Oxides and Their Catalytic Activity. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110** (19): 9593.
43. Christodoulakis A., Machli M., Lemonidou A.A. Molecular structure and reactivity of vanadia-based catalysts for propane oxidative dehydrogenation studied by in situ Raman spectroscopy and catalytic activity measurements. *J. Catal.* 2004. **222**: 293.
44. Valentin C., Folgado J.V., Alarcon J. Low-temperature metastabilization of tetragonal V^{+4} -containing ZrO_2 solid solutions. *Mater. Research Bulletin*. 2001. **36**: 1615.
45. Male J.L., Niessen H.G., Bell A.T., Tilley T.D. Thermolytic Molecular Precursor Route to Active and Selective Vanadia–Zirconia Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *J. Catal.* 2000. **194**: 431.
46. Parashar V.K., Raman V., Bahl O.P. Thermal evolution of sol–gel derived zirconia and binary oxides of zirconia-silica. *J. Mater. Sci. Lett.* 1996. **15**: 1625.
47. Gorshkov V.S., Savelyev V.G., Fedorov N.F. Physical Chemistry of Silicates and Other Refractory Compounds. (Moscow: High school, 1988). [in Russian].
48. Garvey R.C. Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals. *J. Phys. Chem.* 1978. **82** (2): 218.
49. Nagarajan V.S., Rao K.J. Crystallization Studies of ZrO_2 – SiO_2 Composite Gels. *J. Mater. Sci.* 1989. **24**: 2140.
50. Chu H.-L., Hwang W.-S., Wang C.-L., Chin M.-C., Lee K.-C., Huang H.-H., Lee H.-E. Thermal behavior and phase transformation of ZrO_2 –10 % SiO_2 precursor powder prepared by a co-precipitation route without adding stability agent. *J. Alloys Comp.* 2014. **616**: 413.
51. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. **56** (10): 978.
52. Valentin C., Munoz M.C., Alarcon J. Synthesis and Characterization of Vanadium-containing $ZrSiO_4$ Solid Solutions from Gels. *Sol–Gel Sci. Tech.* 1999. **15**: 221.
53. Chen H.-R., Sni J.-L., Zang W.-H., Ruan M.-L., Yan D.-S. Incorporation of Titanium into the Inorganic Wall of Ordered Porous Zirconium Oxide via Direct Synthesis. *Chem. Mater.* 2001. **13**: 1035.
54. Boky G.B. Crystallochemistry. (Moscow: Science, 1971). [in Russian].

Поступила 6.07.2018

УДК 544.7:543.5:543.64

А.Н.Чеботарев*, Е.В.Бевзюк, Е.М.Рахлицкая, Д.В.Снигур

**ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ СИЛИКАГЕЛЕМ,
МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ**

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

* e-mail: alexch@ukr.net

Изучены особенности сорбционного извлечения пищевых красителей бриллиантового голубого FCF и патентованного синего V силикагелем L5/40, модифицированным хлоридом цетилпиридиния (ЦПСи). Установлено, что количественное сорбционное извлечение происходит в течение 15 мин при pH 2 и 4 соответственно. Определены адсорбционные и термодинамические характеристики исследуемых систем. Установлено, что изотермы сорбции данных красителей относятся к Н-типу по классификации Джайлса, что свидетельствует об их высоком сродстве к поверхности. Количественная десорбция возможна при использовании в качестве элюента 0.001 моль/дм³ раствора додецилсульфата натрия в 0.1 моль/дм³ растворе аммиака.

К л ю ч е в ы е с л о в а: пищевые красители, сорбция, силикагель, патентованный синий V, бриллиантовый голубой FCF.

ВВЕДЕНИЕ. На сегодняшний день синтетические красители используются значительно чаще, чем природные, а область их применения чрезвычайно широка. В основном они используются для окрашивания напитков, кондитерских изделий и фармацевтических препаратов с целью создания привлекательного для потребителя внешнего вида. Однако с точки зрения токсикологии в зависимости от концентрации такие красители могут быть канцерогенами, мутагенами и аллергенами [1–4]. Поэтому чрезвычайно важно осуществлять санитарно-гигиенический контроль за содержанием пищевых красителей в объектах различной природы.

Для идентификации и количественного определения пищевых красителей предложены различные методы, среди которых следует выделить хроматографию [5, 6], спектрофотометрию [7, 8] и капиллярный электрофорез [9, 10]. Основная проблема определения пищевых красителей заключается в сложности их извлечения из анализируемых образцов. Для данной цели используют различные экстракционные

методы, например гомогенную и мицеллярную экстракции [11, 12]. Однако они предполагают работу с токсичными органическими растворителями и не всегда достаточно эффективны, вследствие чего нашли применение только для ограниченного круга пищевых продуктов. На наш взгляд, удобным методом выделения определяемого компонента может быть сорбция, поскольку позволяет совместить высокую эффективность процесса извлечения с широким выбором сорбентов и их экономической доступностью [13–16]. К тому же представляется возможным сочетание сорбционного концентрирования с различными методами детектирования, такими как спектроскопия диффузного отражения (СДО) и вольтамперометрия [17, 18]. Известно несколько работ в данной области, например, предложен способ определения красителя Желтый “Солнечный закат” методом спектроскопии диффузного отражения после сорбционного концентрирования [13, 16] на аморфном Al₂O₃. Однако извлечение этого красителя предложенным сорбентом достаточно дли-

тельно во времени и, в некоторых случаях, не количественное. Таким образом, поиск эффективных и доступных сорбентов остается весьма важной задачей.

Среди множества сорбентов неорганической и органической природы и их модифицированных аналогов выгодно отличаются аморфные кремнеземы (силикагель, силохром, аэросил), благодаря своей распространенности, легкости модифицирования поверхности, химической и механической устойчивости, а также белизне, что позволяет совместить сорбционное концентрирование с измерением аналитического сигнала методами СДО или цветометрии [19, 20]. Известно [21–23], что силикагели сорбируют и прочно удерживают за счет гидрофобных сил катионные поверхностно-активные вещества (кПАВ), что необходимо при создании эффективных материалов для извлечения анионных красителей. Особенности сорбции различных кПАВ, в том числе и хлорида цетилпиридиния (ЦПЦИ), посвящена работа [24], в которой аналогично силикагелям изучена их сорбция оксидами алюминия различной кислотнo-основной модификации и показано, что при малых концентрациях кПАВ молекулы сорбата располагаются планарно, а при повышении концентрации происходит их переориентация в вертикальное положение и дополнительное закрепление за счет латеральных взаимодействий. К тому же исходные и модифицированные силикагели могут выступать модификаторами угольно-пастовых электродов в вольтамперометрии [25].

Таким образом, цель данной работы состоит в изучении сорбции анионных пищевых красителей силикагелем, модифицированным хлоридом цетилпиридиния, установлении механизма взаимодействия сорбат–сорбент и определении термодинамических характеристик исследуемого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве объектов исследования выбраны широко используемые синтетические пищевые трифенилметановые красители: E133 бриллиантовый голубой FCF (БГ) и E131 патентованный синий V (ПС), исходные растворы которых с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ готовили растворением

точных навесок в дистиллированной воде. Предварительно было установлено, что исходный силикагель (СГ) L5/40 слабо ($S < 30 \%$) извлекает анионные красители. Поэтому как сорбент применяли СГ L5/40, модифицированный хлоридом цетилпиридиния (СГ-ЦПЦИ), а для сравнения использовали исходный СГ L5/40. Модификацию силикагеля L5/40 проводили согласно [21, 22] с некоторыми изменениями. Для этого на аналитических весах взвешивали 10 г силикагеля ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ 2.5–3.5) и помещали в коническую колбу. Добавляли 100 см³ раствора ЦП (pH 4.0–4.5) с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, закрывали пробкой и помещали в аппарат для встряхивания АБУ-6с на 40 мин. После этого полученный модифицированный сорбент СГ-ЦПЦИ отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали.

Электронные спектры поглощения в области 380–780 нм регистрировали на спектрофотометрах Specord UV VIS и СФ-56 в кюветках с толщиной поглощающего слоя 1, 2 и 3 см, спектры диффузного отражения в видимой и инфракрасной области — на спектрофотометрах Specord M40 и Perkin–Elmer Frontier FT-IR Spectrometer соответственно. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160, отградуированном по стандартным рН-буферным растворам.

Сорбцию пищевых красителей изучали в статических условиях. В ряд стаканов на 50 см³ вносили аликвоту 1–7 см³ красителя с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, добавляли ~10 см³ воды и устанавливали значение рН раствора в диапазоне от 1 до 7 (ΔpH 0.5). Растворы красителей переносили в конические колбы, в которые предварительно внесли по 0.1 г модифицированного силикагеля, закрывали пробками и помещали в аппарат для встряхивания. После окончания сорбции концентрат отделяли от равновесного раствора фильтрованием. Далее отбирали некоторое количество раствора и определяли равновесную концентрацию красителя спектрофотометрически. Степень сорбции находили по формуле:

$$S = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) / C_{\text{исх}} \cdot 100 \%,$$

где $C_{исх}$ — концентрация красителя в сорбционном, а $C_{равн}$ — в равновесном растворе, моль/дм³.

Оптимизацию условий сорбционного извлечения осуществляли с применением математического планирования эксперимента по методу латинских квадратов 4×4 [26]. Построение и обработку изотерм сорбции, а также расчет термодинамических параметров сорбции — в соответствии с рекомендациями [27]. Эффективные площади красителей рассчитывали с помощью программы Marvin 5.9.1.

Десорбцию красителей с поверхности СГ-ЦПСИ проводили 1–50 см³ растворами соляной, серной, азотной и уксусной кислот (0.1–1 моль/дм³), гидроксида натрия и аммония (0.1–1 моль/дм³), органическими растворителями (этиловый спирт, ацетонитрил, диметилсульфоксид), а также водным и аммиачным растворами додецилсульфата натрия (0.001–0.01 моль/дм³). Раствор десорбата переносили в кюветы, предварительно фильтруя через тефлоновый фильтр, и регистрировали спектры светопоглощения. Степень десорбции рассчитывали аналогично степени сорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для подтверждения модификации поверхности исходного СГ получены ИК-спектры диффузного отражения образцов немодифицированного и модифицированного сорбентов, для которых наблюдаются полосы поглощения около 1050 см⁻¹, отнесенные к валентным колебаниям силоксановых связей ≡Si–O–Si≡. Полосы при 3750 см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям поверхностных силанольных групп, а полосы около 3650 см⁻¹, согласно данным работы [28], соответствуют колебаниям внутренних силанольных групп. Подтверждением модификации матрицы СГ могут служить полосы поглощения при 750 и 850 см⁻¹, которые следует отнести к деформационным колебаниям СН-групп пиридинового кольца, а также полоса при 1600 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям C=N.

Для подтверждения закрепления пищевых красителей (ПС и БГ) на поверхности СГ-ЦПСИ зарегистрированы спектры СДО в видимой области. Как видно из рис. 1, в спектрах СДО наблюдаются коротковолновые и длинноволновые полосы поглощения красителей с мак-

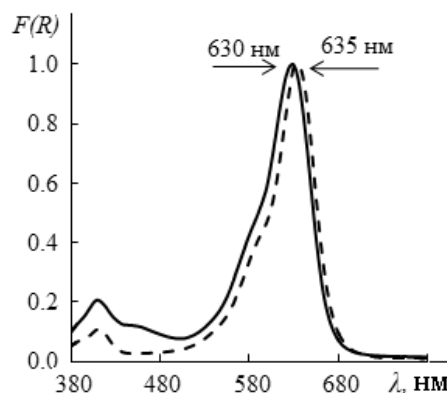


Рис. 1. Нормированные спектры диффузного отражения бриллиантового голубого FCF (сплошная линия) и патентованного синего V (пунктирная линия), сорбированных на модифицированном силикагеле.

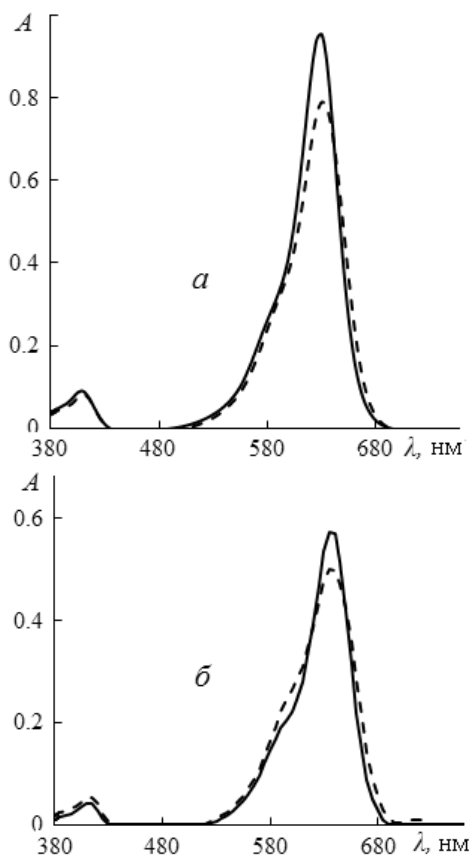


Рис. 2. Спектры светопоглощения водных растворов красителей в отсутствие (сплошная линия) и в присутствии хлорида цетилпиридиния (пунктирная линия): а — бриллиантовый голубой FCF; б — патентованный синий V. $C_{крас} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{ЦПСИ} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³, $l = 1$ см.

симулами поглощения при 630 и 635 нм для БГ и ПС соответственно.

Для выяснения механизма взаимодействия БГ и ПС с ЦПСІ в растворах изучены спектры светопоглощения их водных растворов. Из рис. 2, а видно, что в водном растворе БГ имеет малоинтенсивную коротковолновую полосу поглощения (420 нм) и интенсивную полосу с максимумом при 625 нм. В присутствии ЦПСІ наблюдается незначительный батохромный

Оптимальные условия, сорбционные и термодинамические характеристики исследуемых систем при 293 К

Параметр	Бриллиан- товый голубой FCF	Патенто- ванный синий V
pH	2.0	4.0
Масса сорбента, г/25 мл	0.30	0.15
Время контакта фаз, мин	15	15
Степень сорбции, %	95–98	93–96
a_{∞} , мкмоль/г	5.9	4.6
$K \cdot 10^{-5}$	3.5	3.8
ΔG , кДж/моль	–31.2	–31.3
ΔH , кДж/моль	–14.8	–0.50
ΔS , Дж/моль·К	59.1	105.3

сдвиг максимума поглощения на 5 нм и снижение интенсивности светопоглощения. Аналогичные изменения происходят и в случае ПС (рис. 2, б). Анализ данных, представленных на рис. 2, позволяет предположить образование ионных ассоциатов между анионами трифенилметановых красителей и катионами цетилпиридиния. При этом незначительные батохромные сдвиги (порядка 5 нм) указывают на участие в образовании ионных ассоциатов отрицательно заряженных сульфогрупп красителей, обладающих изолированной π -электронной системой, которая не вступает в сопряжение с общей хромоформной системой красителя. С применением математического планирования эксперимента оптимизированы условия сорбционного извлечения исследуемых красителей, которые обобщены в таблице.

В оптимальных условиях получены изотермы сорбции при 293 и 317 К (рис. 3). Из ри-

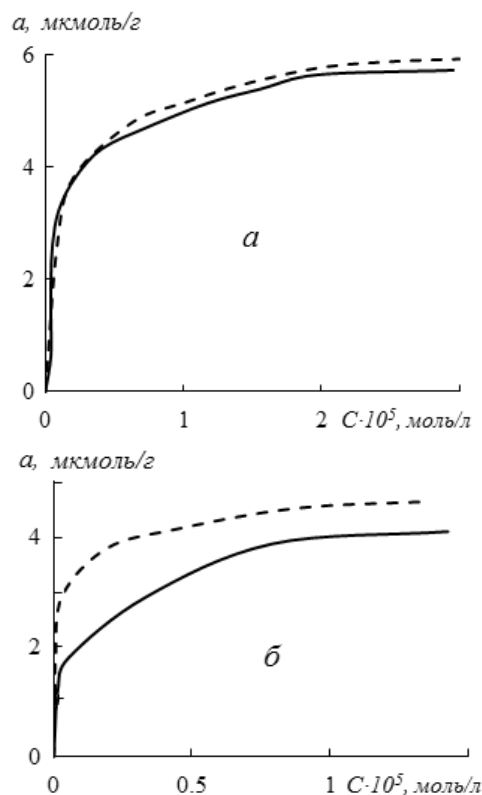


Рис. 3. Изотермы сорбции бриллиантового голубого FCF (а) и патентованного синего V (б) на модифицированном силикагеле при 293 К (сплошная линия) и 317 К (пунктирная линия).

сунка видно, что изотермы можно отнести к Н-типу по классификации Джайлса, что свидетельствует об их высоком сродстве к поверхности. Хемосорбционный характер взаимодействия подтверждается увеличением адсорбции при повышении температуры с 293 до 317 К, что более отчетливо проявляется в случае ПС (рис. 3, б). Установлено, что полученные изотермы сорбции удовлетворительно ($R^2 = 0.95–0.97$) описываются уравнением Ленгмюра. С использованием линеаризованной формы уравнения Ленгмюра рассчитаны величины предельной адсорбции (a_{∞} , мкмоль/г) и значения констант адсорбционного равновесия (K). Применение общеизвестных подходов [27] позволило определить термодинамические характеристики исследуемых систем (таблица).

Рассчитанные термодинамические характеристики сорбции и, в первую очередь, отрицательные значения свободной энергии Гиб-

бса указывают на самопроизвольный характер сорбции и преимущественно химический характер взаимодействия между адсорбтивом и поверхностью сорбента. Этот вывод подтверждают и рассчитанные величины энтальпии и энтропии сорбции, которые свидетельствуют о необратимости процесса, что объясняется преобладанием хемосорбции за счет электростатического взаимодействия между анионами трифенилметановых красителей и катионами цетилпиридиния, закрепленными на поверхности сорбента СГ-ЦПСІ. Следует отметить, что различие в энтальпии и энтропии сорбции БГ и ПС, вероятно, связано с существенными различиями в геометрии и пространственной конфигурации красителей, эффективные площади которых соответственно равны 9.89 и 7.98 нм².

При изучении десорбции БГ и ПС с поверхности СГ-ЦПСІ установлено, что растворы кислот (соляной, серной, азотной и уксусной) практически не элюируют красители. При использовании органических растворителей и растворов щелочей степень десорбции не превышает 30 %, а количественная десорбция наблюдается при элюировании 10 мл 0.001 моль/дм³ раствора додецилсульфата натрия в 0.1 моль/дм³ растворе аммиака. В аммиачном растворе (рН ~10) додецилсульфат натрия существует в практически полностью диссоциированной форме и при этом не разрушается кремнеземная матрица, а десорбция происходит в результате замещения анионов исследуемых трифенилметановых красителей додецилсульфат-анионами и образования новых ионных ассоциатов на поверхности СГ-ЦПСІ.

Таким образом, в данной работе изучены особенности сорбционного извлечения пищевых красителей бриллиантового голубого FCF и патентованного синего V силикагелем, модифицированным хлоридом цетилпиридиния. Установлено, что количественное сорбционное извлечение протекает в течение 15 мин при рН 2 и 4 соответственно. На основании полученных изотерм сорбции Н-типа и рассчитанных термодинамических характеристик сделано заключение о хемосорбционном механизме сорбции. Методами спектроскопии диффузного отражения в инфракрасной и видимой областях под-

тверждено, что сорбция протекает за счет образования на поверхности ионных ассоциатов. Установлено, что количественная десорбция красителей с поверхности модифицированного силикагеля возможна при использовании в качестве элюента 0.001 моль/дм³ раствора додецилсульфата натрия в 0.1 моль/дм³ растворе аммиака.

ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ДЕЯКИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ СИЛІКАГЕЛЕМ, МОДИФІКОВАНИМ ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛПІРИДИНІЮ

О.М.Чеботарьов*, К.В.Бевзюк, О.М.Рахлицкая, Д.В.Снігур

Одеський національний університет
імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2,
Одеса, 65082, Україна

* e-mail: alexch@ukr.net

Вивчено особливості сорбційного вилучення харчових барвників діамантового блакитного FCF і патентованого синього V силикагелем L5/40, який модифіковано хлоридом цетилпіридинію. Встановлено, що кількісне сорбційне вилучення відбувається впродовж 15 хв при рН 2 і 4 відповідно. Визначено адсорбційні і термодинамічні характеристики досліджуваних систем. Встановлено, що ізотерми сорбції даних барвників відносяться до Н-типу за класифікацією Джайлса, що свідчить про їх високу спорідненість до поверхні сорбенту. Показано, що кількісна десорбція можлива при використанні в якості елюента 0.001 моль/дм³ розчину додецилсульфату натрію в 0.1 моль/дм³ розчині аміаку.

К л ю ч о в і с л о в а: харчові барвники, сорбція, силикагель, патентований синій V, діамантовий блакитний FCF.

SORPTION EXTRACTION PECULIARITIES OF SOME FOOD COLORANTS BY CHLORIDE CYETYLPIRIDINIUM MODIFIED SILICA GEL

A.N.Chebotarev*, K.V.Bevziuk, E.M.Rakhlytskaya, D.V.Snigur

Odessa National I.I.Mechnikov University,
2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine
* e-mail: alexch@ukr.net

In this paper, the adsorption of brilliant Blue FCF and the patented blue V food colorants by cetylpyridinium chloride modified silica gel was studied. It was found that quantitative adsorption removal takes place during 15 min at pH 2 and 4, respectively. The adsorp-

tion isotherms are of the H type according to Giles' classification and are described by the Langmuir equation. The conclusion was made on the chemisorption mechanism of adsorption based on the obtained adsorption isotherms and the calculated thermodynamic characteristics. The negative values of the Gibbs free energy indicate a spontaneous character of brilliant Blue FCF and the patented blue V adsorption and a predominantly chemical character of the interaction between the triphenylmethane dyes anions and the surface of the adsorbent. It was shown that the difference in the enthalpy and entropy of the adsorption of brilliant Blue FCF and the patented blue V is probably due to significant differences in the geometry and spatial configuration of the dyes. Using diffuse reflection spectroscopy in the infrared and visible regions, it has been confirmed that adsorption proceeds through the formation of ionic associates between cetylpyridinium cations and brilliant Blue FCF and patented blue V food colorants anions on the surface. The high affinity of the investigated brilliant Blue FCF and patented blue V triphenylmethane dyes anions to the surface of the modified silica gel causes the complexity of their desorption. It was found that the quantitative desorption of brilliant Blue FCF and patented blue V from the surface of the modified silica gel is possible by using 0.001 mol/dm³ of sodium dodecylsulfate solution in 0.1 mol/dm³ ammonia solution.

Keywords: food colorants, sorption, silica gel, patented blue V, brilliant Blue FCF.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elbann K., Sarhan O.M., Khider M. et al. Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats // *J. Food and Drug Analysis*. -2017. -**25**. -P. 667–680.
2. Yamjala K., Nainar M.S., Ramiseti N.R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review // *Food Chem.* -2016. -**192**. -P. 813–824.
3. Coman V., Copaciu F. Analysis of Dyes and Inks // *Instrumental Thin-Layer Chromatography*. -2015. -P. 555–588.
4. Amin K.A., Abdel Hameid H., Abd Elsttar A.H.. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats // *Food Chem. Toxicol.* -2010. -**48**. -P. 2994–2999.
5. Andrade F.I.d., Guedes M.I.F., Vieira G.P. et al. Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC // *Food Chem.* -2014. -**157**. -P. 193–198.
6. Bento W., Lima B., Paim A.. Simultaneous determination of synthetic colorants in yogurt by HPLC // *Food Chem.* -2015. -**183**. -P. 154–160.
7. Ni Y., Wang Y., Kokot S.. Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics // *Talanta*. -2009. -**78**. -P. 432–441.
8. Soylak M., Unsal Y.E., Tuzen M. Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration // *Food Chem. Toxicol.* -2011. -**49**. -P. 1183–1187.
9. Giovine L.D., Giovine L.D., Bocca A.P. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis // *Food Control*. -2003. -**14**. -P. 131–135.
10. Kartsova L.A., Alekseeva A.V., Khmel'nitskii I.K. et al. Electromigration Methods in the Determination of Synthetic Food Dyes // *J. Anal. Chem.* -2009. -**64**, № 12. -P. 1264–1269.
11. Razmara R.S., Daneshfar A., Sahrai R. Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid–liquid extraction // *J. Ind. Eng. Chem. Res.* -2011. -**17**. -P. 533–536.
12. El-Shahawi M.S., Hamza A., Al-Sibaai A.A. et al. A new method for analysis of sunset yellow in food samples based on cloud point extraction prior to spectrophotometric determination // *J. Ind. Eng. Chem. Res.* -2013. -**19**, № 2. -P. 529–535.
13. Dotto G.L., Pinto L.A.A., Hachicha M.A., Knani S. New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment // *Food Chem.* -2015. -**171**. -P. 1–7.
14. Dotto G.L., Pinto L.A.A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic // *Carbohydrate Polymers*. -2011. -**84**. -P. 231–238.
15. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze Sh., Ang H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review // *Adv. Colloid Interface Sci.* -2014. -**209**. -P. 172–184.
16. Ramazanov G.R., Tikhomirova T.I., Apyari V.V. Adsorption of Sunset Yellow FCF Food Dye from aqueous solutions and its determination by diffuse reflectance spectroscopy // *J. Anal. Chem.* -2015. -**70**, № 6. -P. 685–690.
17. Vidotti E.C., Cancino J.C., Oliveira C.C., Rollemberg M. Simultaneous determination of food dyes by first derivative spectrophotometry with sorption onto polyurethane foam // *Anal. Sci.* -2005. -**21**. -P. 149–153.
18. Tikhomirova T.I., Ramazanov G.R., Apyari V.V. A hybrid sorption – spectrometric method for determination of synthetic anionic dyes in foodstuffs // *Food Chem.* -2016. -**221**. -P. 351–355.
19. Chih-Hung H., Kai-Ping C., Hong-De Ou et al.

- Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica // *Microporous Mesoporous Mat.* -2011. -**141**. -P. 102–109.
20. Volikova A.B., Ponomarenko S.A., Konstantinova A.I. et al. Nature-like solution for removal of direct brown 1 azo dye from aqueous phase using humics-modified silica gel // *Chemosphere.* -2016. -**145**. -P. 83–88.
21. Xiao-kun Ma, Nam-Hee Lee, Hyo-Jin Oh et al. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant // *Colloid Surf. A.* -2010. -**358**. -P. 172–176.
22. Serreau L., Beauvais M., Heitz C., Barthel E. Adsorption and onset of lubrication by a double-chained cationic surfactant on silica surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* -2009. -**332**, № 2. -P. 382–388.
23. Zaporozhets O.A., Shulga O.V., Nadzhafova O.Yu. et al. The nature of the binding of high-molecular weight aminoammonium and quaternary ammonium salts with the amorphous silica surface // *Colloids Surf. A.* -2000. -**168**. -P. 103–108.
24. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Деревянко Е.В., Головки А.А. Адсорбционное модифицирование ионогенными ПАВ оксидов алюминия с различными кислотно-основными характеристиками // *Вісн. ОНУ. Хімія.* -2009. -**14**, № 2. -С. 139–146.
25. Songyang Y., Yang X., Xie Sh. et al. Highly-sensitive and rapid determination of sunset yellow using functionalized montmorillonite-modified electrode // *Food Chem.* -2015. -**173**. -P. 640–644.
26. Пономарев В.Д. Аналитическая химия (в двух частях). -М.: Высш. шк., 1982.
27. Ягдовский В.Д. Адсорбция. -М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015.
28. Parida S.K., Dash S., Patel S., Mishra B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface // *Adv. Colloid Interface Sci.* -2006. -**121**. -P. 77–110.
- des F.N.P., Rodrigues P.A.S., Maia C.S.C., Avila M.M.M., Ribeiro L.D.M. Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC. *Food Chem.* 2014. **157**: 193.
6. Bento W., Lima B., Paim A. Simultaneous determination of synthetic colorants in yogurt by HPLC. *Food Chem.* 2015. **183**: 154.
7. Ni Y., Wang Y., Kokot S. Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics. *Talanta.* 2009. **78**: 432.
8. Soylak M., Unsal Y.E., Tuzen M. Spectrophotometric determination of trace levels of allura red in water samples after separation and preconcentration. *Food Chem. Toxicol.* 2011. **49**: 1183.
9. Giovine L.D, Bocca A.P. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis. *Food Control.* 2003. **14**: 131.
10. Kartsova L.A., Alekseeva A.V., Khmel'nitskii I.K., Komissarchik S.M., Nyanikova G.G., Berezkin V.G. Electromigration Methods in the Determination of Synthetic Food Dyes. *J. Anal. Chem.* 2009. **64** (12): 1264.
11. Razmara R.S., Daneshfar A., Sahrai R. Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid-liquid extraction. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. **17**: 533.
12. El-Shahawi M.S., Hamza A., Al-Sibaai A.A., Bashammakh A.S., Al-Saidi H.M. A new method for analysis of sunset yellow in food samples based on cloud point extraction prior to spectrophotometric determination. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. **19** (2): 529.
13. Dotto G.L., Pinto L.A.A., Hachicha M.A., Knani S. New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment. *Food Chem.* 2015. **171**: 1.
14. Dotto G.L., Pinto L.A.A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydrate Polymers.* 2011. **84**: 231.
15. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze Sh., Ang H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. **209**: 172.
16. Ramazanov G.R., Tikhomirova T.I., Apyari V.V. Adsorption of Sunset Yellow FCF Food Dye from aqueous solutions and its determination by diffuse reflectance spectroscopy. *J. Anal. Chem.* 2015. **70** (6): 685.
17. Vidotti E.C., Cancino J.C., Oliveira C.C., Rollemberg M. Simultaneous determination of food dyes by first derivative spectrophotometry with sorption onto polyurethane foam. *Anal. Sci.* 2005. **21**: 149.
18. Tikhomirova T.I., Ramazanov G.R., Apyari V.V. A hybrid sorption – spectrometric method for deter-

REFERENCES

- mination of synthetic anionic dyes in foodstuffs. *Food Chem.* 2016. **221**: 351.
19. Chih-Hung H., Kai-Ping C., Hong-De Ou, Yu-Chun C., Chu-Fang W. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mat.* 2011. **141**: 102.
 20. Volikova A.B., Ponomarenko S.A., Konstantinova A.I., Hatfield K., Perminova I.V. Nature-like solution for removal of direct brown 1 azo dye from aqueous phase using humics-modified silica gel. *Chemosphere.* 2016. **145**: 83.
 21. Xiao-kun Ma, Nam-Hee Lee, Hyo-Jin Oh, Jae-Woo Kim, Chang-Kyu Rhee, Kyoung Soon Park, Sun-Jae Kim. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant. *Colloids Surf. A.* 2010. **358**: 172.
 22. Serreau L., Beauvais M., Heitz C., Barthel E. Adsorption and onset of lubrication by a double-chained cationic surfactant on silica surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **332** (2): 382.
 23. Zaporozhets O.A., Shulga O.V., Nadzhafova O.Yu., Turov V.V., Sukhan V.V. The nature of the binding of high-molecular weight aminoammonium and quaternary ammonium salts with the amorphous silica surface. *Colloids Surf. A.* 2000. **168**: 103.
 24. Chebotarev A.N., Shherbakova T.M., Derevjanko E.V., Golovko A.A. Adsorption modification with ionic surfactants of aluminum oxides with various acid-base characteristics. *Visnik ONU. Chem.* 2009. **14** (2): 139. [in Russian].
 25. Songyang Y., Yang X., Xie Sh., Hao H., Song J. Highly-sensitive and rapid determination of sunset yellow using functionalized montmorillonite-modified electrode. *Food Chem.* 2015. **173**: 640.
 26. Ponomarev V.D. Analytical chemistry (in two parts). (Moscow: Vyssh. shkola, 1982). [in Russian].
 27. Jagodovskij V.D. Adsorption. (Moscow: Binom. Laboratorija znaniy, 2015). [in Russian].
 28. Parida S.K., Dash S., Patel S., Mishra B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. **121**: 77.

Поступила 26.07.2018

VIII УКРАЇНСЬКИЙ З'ЇЗД З ЕЛЕКТРОХІМІЇ

4–7 червня у Львові відбувся черговий VIII з'їзд з електрохімії, присвячений 100-річчю Національної академії наук України. Організаторами з'їзду були Львівський національний університет імені Івана Франка, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, наукова рада з проблеми “Електрохімія” НАН України.

У роботі з'їзду взяли участь відомі вчені та молоді науковці з 11 міст України: Києва, Харкова, Дніпра, Львова, Хмельницького, Чернівців, Одеси, Сум, Полтави, Черкаса, Тернополя, а також були представлені у співавторстві з нашими вченими усні та стендові доповіді з 11 країн: Словаччини, Німеччини, Фінляндії, Росії, Нідерландів, Ізраїлю, Китаю, Франції, Австрії, Швейцарії.

Учасників тепло привітали та побажали плідної роботи голова наукової ради з проблеми “Електрохімія” член-кореспондент НАН України Анатолій Омельчук, проректор ЛНУ імені Івана Франка член-кореспондент НАН України Роман Гладишевський, заступник директора ЛКП “Львівське конференц-бюро”, Департамент з розвитку Львівської міської ради, Андрій Павлів.

Загалом було представлено близько 110 доповідей, зокрема на пленарних та секційних засіданнях було заслухано та обговорено 53 доповіді. Серед доповідачів та співавторів — 3 академіка, 3 члени-кореспонденти НАН України, доктори та кандидати наук.

Пленарне засідання відкривалось доповіддю А.Омельчука, Л.Грицай “Електрохімічне відновлення оксидів тугоплавких металів” (ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАНУ). На відміну від відомого процесу пропонується електрохімічне відновлення оксидів без стадії попередньої підготовки, якщо використовувати електрод у рідкому стані. На прикладі електрохімічного відновлення діоксиду цирконію на рідкому галієвому катоді досліджено вплив умов електролізу та складу розплаву на ступінь вилучення цирконію.

Викликала зацікавлення доповідь академіка НАН України А.Білоуса “Літійпровідні твер-

ді електроліти на основі оксидних систем” (ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАНУ), який, ґрунтуючись на проведених дослідженнях, показав, що для створення Li/O_2 -акумулятора перспективно використовувати як електроліт літійпровідні керамічні матеріали, а саме титанат лантану-літію. Встановлено, що в LiO_2 -акумуляторі ефективність катода значною мірою визначається наявністю каталізатора в пористій електропровідній матриці. Отримані результати свідчать про перспективність досліджень по розробці літійпровідних матеріалів на базі оксидних систем і створення на їх основі твердотільних електрохімічних пристроїв.

На підставі дослідження електрохімічних, оптичних, спектroeлектрохімічних властивостей О.Аксіментьєвою, О.Конопельник, І.Оленичем, Д.Польовим, Ю.Горбенко, А.Михалець (ЛНУ імені Івана Франка; Тернопільський державний медичний університет імені І.Я.Горбачевського) вивчено основні шляхи формування плівок на прозорих напівпровідникових поверхнях та визначено взаємозв'язок електрохімічних і електрооптичних характеристик із структурою полімерів.

Від групи авторів В.Івашківа, С.Головея, М.Чучман, М.Хомою (ФМІ ім. Г.В.Карпенка НАНУ) зроблено доповідь “Корозійно-електрохімічні властивості та наводнювання сталей різної структури в хлоридно-ацетатних розчинах за наявності сульфідвмісних плівок”. Досліджено вплив хімічного складу і структури сталі на окисно-відновні процеси. Армко залізо кородує за катодного контролю, сталь 45 — анодного, а корозія сталі У8 відбувається за змішаного контролю. Формування на їх поверхні сульфідів заліза приводить до зміни природи лімітуючої стадії корозії.

Про вплив ПАР та поліелектролітів (ПЕ) на електроосадження, склад та властивості композиційних матеріалів на основі PbO_2 йшлося у доповіді О.Веліченка та Т.Лук'яненка (ДВНЗ “УДХТУ”). Домішки ПАР і ПЕ впливають на структуру отриманих матеріалів. Встановлено,

що електрокаталітична активність композиційних матеріалів, які містять ПАР і ПЕ, істотно відрізняється від базового PbO_2 .

Процеси формування покриттів на сплавах титану в дифосфатних розчинах у режимі плазмо-електролітичного оксидування досліджено групою авторів у складі М.Сахненка, М.Ведь, Г.Каракурчі, О.Галак, М.Волобуєва, С.Руднева (НТУ "ХП"). Проаналізовано вплив легувальних елементів на електричні параметри оксидної системи, визначено хімічний опір покриттів та їх каталітичну активність в реакції окиснення карбон монооксиду.

"Особливості електрохімічних процесів у системах з твердофазним реагентом" — тема доповіді В.Барсукова (КНУ технологій та дизайну). Автор вважає, що наявність лінійної залежності від кореня квадратного із швидкості розгортки потенціалу струмів піків на вольт-амперних кривих I_{max} , а також різниці потенціалів між анодним і катодним піками не є доказом дифузійних обмежень для реакцій з твердофазним реагентом, а обумовлена обмеженням запасом ємності електроактивного компонента в системі.

Представлена О.Калугіним доповідь (ХНУ імені В.Н.Каразіна) є спробою дати узагальнення існуючих моделей і теоретичних концепцій граничної іонної провідності при нескінченному розведенні в термінах іонного коефіцієнту тертя. Розглянуті найбільш відомі підходи, починаючи від найпростіших гідродинамічних моделей і закінчуючи останніми досягненнями, заснованими на використанні нерівноважної статистичної механіки.

У доповіді В.Кублановського, Ю.Пірського, О.Берсірової (ІЗНХ НАНУ) проаналізовано стан і перспективи досліджень як у світовій практиці, так і, зокрема, в Україні в галузі створення різних типів паливних елементів (ПЕ), які є реальною альтернативою джерелам енергії, що працюють на викопних видах палива. Головний недолік ПЕ — більш висока вартість, у порівнянні з іншими пристроями для отримання енергії, наприклад двигунами внутрішнього згорання або літєвими ХДС. Успіх у запровадженні ПЕ буде, головним чином, ґрунтуватися на здатності індустрії запропонувати дешевші матеріали і технології для

їх створення. Для України прийнятним варіантом є створення прямого повітряно-етилового ПЕ (поновлюване паливо, велика енергетична ємність, нетоксичність, можливість використовувати архітектуру водень-кисневого паливного елемента, вже готові електрокаталізатори для кисневого електрода). Решта варіантів в Україні реально економічно неперспективні і не мають.

С.Кирилловим подано огляд сучасного стану проблеми матеріалів для літій-іонних акумуляторів. Крім продуктів, присутніх на ринку, доповідачем було приділено увагу роботам Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України в галузі електродних наноматеріалів і електролітів.

Досягнення "зеленої" електрохімії, у тому числі можливості застосування гетероструктур типу неорганічний носій – нативний ферментний препарат (сума ензимів) для створення платформ високочутливих сенсорів та пристроїв акумулювання електричної енергії — тема доповіді К.Першиної і К.Каздобіна (МБЕЕ НАНУ, ІЗНХ НАНУ).

Повідомлення В.Хоменка (КНУ технологій та дизайну) присвячене розробці сучасних композиційних матеріалів для високо енергоємних літєвих джерел струму — карбонових полімерних керамзитів, неплатинових каталізаторів, таких матеріалів як Si, Sn, Sb, Al та їх сплавів, негорючих електролітів на основі іонних рідин.

У доповіді В.Проценка і Ф.Данилова (ДВНЗ "УДХТУ") йшлося про електроосадження покриттів з нового типу електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників (DES), розглянуті основні закономірності процесів електроосадження нікелю, хрому та композитів з електролітів на основі DES, показано, що, незважаючи на позитивні якості DES, електроліти на основі цих розчинників відзначаються відносно низькою електропровідністю та високою в'язкістю. Для усунення цих недоліків пропонується вводити до складу досліджуваних систем воду, яку слід розглядати як специфічний додатковий донор водневих зв'язків.

Під час роботи двох секцій — "Фунда-

ментальні проблеми електрохімії та електрохімічна кінетика” і “Хімічна енергетика та технічна електрохімія” було висвітлено низку актуальних проблем сучасної електрохімії у змістовних доповідях О.Решетняка, М.Ведь, Т.Лук’яненко, Г.Колбасова, Е.Панова, Ю.Пірського, О.Кунтія. Заслужують на увагу повідомлення кандидатів наук С.Куксенка, Ф.Манілевича, О.Козаренко, Г.Каракурчі, Ю.Погоренко, С.Кобилянської, А.Правди, Л.Бойчишин, Т.Білоус, А.Мойзеліс. Кращими з представлених молодими вченими визнані доповіді А.Рябчунової (ХНУ імені В.Н.Каразіна), О.Парійської (ІФХ ім. Л.В.Писаржевського НАНУ), О.Давиденка (Національний авіаційний університет).

З 37 стендових доповідей були відзначені постери Н.Петришин (ЛНУ імені Івана Франка), Т.Панчишина (ІЗНХ НАНУ), В.Карабцової (ХНУ імені В.Н.Каразіна), О.Сарафан (ЛНУ імені Івана Франка), В.Оприск (Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАНУ),

К.Плюта (Одеський національний університет імені І.І.Мечникова).

Підводячи підсумки, голова наукової ради А.Омельчук відзначив активність всіх учасників у роботі з’їзду. Окреслено найбільш перспективні напрямки електрохімічних досліджень — електрохімічна енергетика, матеріалознавство, сенсорика, не втратили актуальність і фундаментальні дослідження.

Висловлено подяку оргкомітету на чолі з професором О.Решетняком, співробітникам кафедри фізичної та колоїдної хімії ЛНУ імені Івана Франка за бездоганну організацію роботи форуму, прекрасно оформлений збірник наукових праць.

Черговий IX Український з’їзд з електрохімії заплановано провести у Києві на базі Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" у 2021 році.

Т. Глушак