

А. П. Ранський¹
О. М. Сандул¹
Р. В. Коріненко¹
О. А. Гордієнко¹
Б. В. Коріненко²

ІЧ-ФУР'Є СПЕКТРАЛЬНІ ТА РЕНТГЕНОФАЗОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОПОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ПОВЕРХНІ СУМІШЕВОГО СОРБЕНТУ В ПРОЦЕСІ ОТРИМАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ

¹Вінницький національний технічний університет;

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України, Київ

Обґрунтована ефективність реалізації принципу 3R (Reduce–Reuse–Recycle) відносно промислових відходів, який дозволяє мінімізувати кількість промислових відходів та їх використання як вторинної сировини. Показано, що адсорбція з повторним використанням регенованого сумішевого сорбенту (активованого вугілля (АВ) і кізельгуру (К)) є досить ефективним методом доочищення стічних вод промислових виробництв.

Запропоновано удосконалений спосіб утилізації, виділення та очищення різноманітних хімічних складових відходів промислових виробництв. Досліджено можливість зменшення токсичності деяких хімічних речовин шляхом їх переробки та переведення в інші нетоксичні сполуки. Показано, що проведене дослідження дозволить не лише зекономити матеріальні ресурси у разі їхнього повторного виробництва, а й знизити екологічне навантаження на довкілля шляхом зменшення використання оборотної води та скоротити забруднення ґрунтових та природних водних джерел у разі неконтрольованого потрапляння відпрацьованої гідравлічної оливи в ґрунт.

Досліджені основні стадії топохімічних перетворень на твердій поверхні сумішевого сорбенту (АВ + К) з отриманням біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) як основної діючої речовини С-, N-, S-вмісних багатофункціональних пластичних мастил. Встановлено, що сумішевий сорбент складався з двох основних фаз: SiO₂ — кристоболіту (85...95 %) та SiO₂ — α-кварцу (3–6 %), аморфної фази 3...15 % та слідових кількостей каоліну. Показано наявність незначної кількості біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) (1...2 %) у вигляді аморфної фази в загальній масі модифікованого сорбенту (АВ + К). Зафіксовано наявність зв'язку Cu–S (399 см⁻¹) на поверхні сумішевого сорбенту (АВ + К), що однозначно свідчить про присутність на поверхні біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II). Підтверджено наявність основних органічних груп (М–ОН, –ОН, –C(=O)O, Si–O–Si, C=O, C=C) на твердій поверхні сорбенту, а також ідентифіковано будову синтезованого/ сорбованого хелату купруму(II) за допомогою ІЧ-Фур'є спектральних досліджень.

Ключові слова: ІЧ-спектроскопія, рентгенофазовий аналіз, сорбційне очищення, хелат купруму(II), топохімічні реакції, пластичні мастила, технологія переробки відходів.

Вступ

Циркулярна економіка є одним з найперспективніших напрямів розвитку сучасних технологій в галузі промислової хімії, яка забезпечує державний та приватний бізнес енерго- та ресурсоефективними технологіями, а також взаємно відповідальними відносинами між виробником та споживачем [1], [2]. Такий симбіоз забезпечує не лише зниження екологічно негативних наслідків виробництва та використання різноманітної продукції на довкілля, а і сталий збалансований розвиток всієї економіки [3]–[5]. Необхідно зазначити, що хімічна промисловість взагалі та хімічна проми-

словість України зокрема вважається матеріалоємною та енергоємною промисловістю, яка використовує значну кількість енергії та різноманітної сировини для виготовлення кінцевої продукції. Важливим при цьому є те, що відносний вихід продуктів реакції завжди менше 100 %, тобто будь-яка хімічна взаємодія супроводжується утворенням побічних продуктів, які можуть створювати екологічні проблеми для довкілля. Цю залежність оцінюють як «Екологічний фактор», який позначає кількість відходів на тону продукту [6]. Так, у табл. 1 подані типові значення екологічних факторів для найпоширеніших галузей хімічної промисловості. Ці дані показують, що збільшення екологічного фактора хімічного виробництва має пряму залежність від багатостадійності, складності та хімічної чистоти кінцевої продукції.

Таблиця 1

Екологічні фактори для деяких галузей хімічної промисловості [7]

Галузь	Об'єм продукції, т	Екологічний фактор
Нафтопереробка	$10^6 \dots 10^8$	0,1
Виробництво основної хімічної сировини	$10^4 \dots 10^6$	< 1...5
Виробництво тонкої органічної хімії	$10^2 \dots 10^4$	5...50
Фармацевтична промисловість	$10^1 \dots 10^3$	25...100 <

Проте обов'язковість виготовлення деяких видів хімічної продукції повинна передбачати не лише її високі якісні показники, а і повний комплекс технологічних операцій з мінімізації всіх можливих екологічних ризиків. Важливою у зв'язку з цим є реалізація принципу 3R (Reduce–Reuse–Recycle) відносно промислових відходів в рамках циркулярної економіки [8], [9]. Так, у роботах [10]–[12] подано результати використання вторинної сировини різних промислових виробництв для розробки нових пластичних масил (рис. 1), що підтверджує ефективність цього принципу.

Мета роботи — з використанням ІЧ-Фур'є спектральних та рентгенофазових методів дослідити проходження топохімічних реакцій на твердій поверхні сумішевого сорбенту (активованого вугілля і кізельгуру); узагальнити отримані результати для подальшого удосконалення складу та покращення експлуатаційних властивостей пластичних масил.

Методологія досліджень

Раніше авторами досліджено технології [10]–[14] та запропоновані способи [15]–[20] утилізації, виділення та очищення різноманітних хімічних складових відходів промислових виробництв. Утилізовані, виділені та очищені компоненти склалися з:

- високотоксичних хлорвмісних діючих речовин непридатних до використання пестицидних препаратів [13], [14], [16];
- високотоксичної бензольної фракції коксохімічних виробництв [10], [17]–[20];
- токсичних гальванічних промивних вод електрохімічного процесу міднення [21];
- помірно-токсичної відпрацьованої гідравлічної оливи AW 46 [11];
- не токсичної очищеної і регенерованої суміші сорбентів активованого вугілля та кізельгуру (AB + K) виробництва безалкогольних напоїв [12], [15], [22].

Проведені дослідження дозволили суттєво зменшити токсичність вищезазначених хімічних речовин, шляхом їх реагентного перероблення та переведення у інші нетоксичні сполуки. До того ж, регенерація суміші (AB + K) та очищення гідравлічної оливи AW 46 дозволили не лише зекономити матеріальні ресурси у разі їх повторного виробництва, а і зменшити екологічне навантаження на довкілля шляхом зменшення використання оборотної води та зменшити забруднення ґрунтових та поверхневих водних джерел у разі неконтрольованого потрапляння відпрацьованої оливи AW 46 в ґрунти. Таким чином, зазначені технічні рішення [10]–[14] не лише відповідають основним сучасним тенденціям циркулярної економіки, а і виступають як енерго- та матеріалоощадні технології, що покращують екологічний стан довкілля [1]–[3]. Проте такі підходи в рамках циркулярної економіки необхідно розглядати як технічні рішення першого рівня. Перспективнішими, на погляд авторів, але і складнішими є технічні рішення другого рівня, коли перші технології виступають важливою складовою отримання запрограмованого кінцевого продукту за другим рівнем розробки. Тобто, другий вищий рівень технічного перероблення відходів передбачає виробництво затребуваної товарної продукції. Такий підхід автори розглядали як логічний подальший крок

розвитку сучасної циркулярної економіки при комплексному переробленні різноманітних промислових відходів. Таким прикладом є отримання багатофункціональних C-, N-, S-вмісних пластичних мастил (рис. 1). В роботі [23] досліджено основні стадії топохімічних перетворень на твердій поверхні (AB + K) з отриманням біс-(діетилдитіокарбомато)купруму(II) як основної діючої речовини C-, N-, S-вмісних багатофункціональних пластичних мастил. Проте послідовність та складність хімічних перетворень передбачає ґрунтовніші дослідження з використанням новітніх фізико-хімічних методів дослідження. Через що в цій роботі проведено додаткові ІЧ-спектральні та рентгенофазові дослідження модифікованої твердої поверхні з використанням сучасної приладової бази.

Експериментальна частина

Матеріали

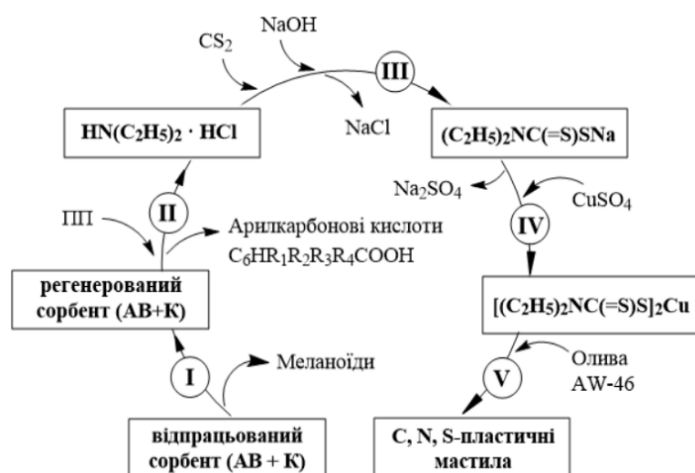


Рис. 1. Схема комплексного перероблення відходів різних промислових виробництв з утворенням C-, S-, N-вмісних пластичних мастил: ПП — непридатні до використання пестицидні препарати; (AB + K) — сумішевий сорбент, який складається з активованого вугілля та кізельгуру; CS₂ — сірковуглець головної фракції сирого бензолу; CuSO₄ — промивні води гальванічного процесу міднення

високоєфективного очищення і освітлення різних напоїв та у виробництві інших харчових продуктів. Другий компонент — активоване вугілля — як високоактивний сорбент з питомою поверхнею 1000...1500 м²/г також широко використовується у харчовій промисловості. При цьому АВ є неоднорідним пористим сорбентом, в якому значна частина сорбційного об'єму припадає на мікропори, а сама структура складається з аморфних ділянок і кристалів, як основних елементів сорбційного поля [26].

Таблиця 2

Склад та деякі показники сорбенту марки Весогур [25]

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

Примітка: * — протікання розчину через фільтрувальний шар товщиною в 1 см з висотою рідини в 1 м, яка підлягає фільтруванню, 1 дарс = 1 см³/с.

Регенерацію та активування відпрацьованого сорбенту (AB + K) проводили послідовним відмиванням дистильованою водою, лугом (NaOH, KOH) та мінеральними кислотами (HNO₃, HCl) за

методиками, наведеними в роботах [15], [24] (I стадія перетворень, див. рис. 1).

Як джерело отримання діалкіламінів HNR_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) використовували некондиційні пестицидні препарати (ПП) на основі діалкіламонієвих солей похідних бензойної кислоти (табл. 3), отриманих на сільськогосподарських підприємствах «Родючість» та «Білопільля» Вінницької області. Реагентне перероблення непридатних до використання ПП на основі галогенопохідних карбонових кислот, проводили їх взаємодією з хлоридною кислотою [13] (II стадія перетворень, рис. 1). При цьому встановлювалися оптимальні технологічні параметри їх виділення, що забезпечувало майже кількісний вихід 85...91 % мас продуктів реакції [14], [16], [27]:

- співвідношення ПП: $\text{HCl} = 1:1$;
- концентрація хлоридної кислоти 30...31 % мас.;
- температура реакції 25...90 °C;
- час реакції 15...30 хвилин.

Таблиця 3

Досліджені непридатні до використання пестицидні препарати на основі діалкіламонієвих солей похідних бензойної кислоти $\text{CHR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{COOH}\cdot\text{HNR}_2$ [13], [28]

Назва препарату/діючої речовини	Структурна формула діючої речовини	Замісники					Номер CAS*
		R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
Полідим/діетиламонієва сіль 2,3,6-трихлорбензойної кислоти		C_2H_5	2-Cl	3-Cl	6-Cl	4-H	50-31-7
Тіба / діетиламонієва сіль 2,3,5-трийодбензойної кислоти		C_2H_5	2-I	3-I	5-I	4-H	88-82-4
Дінобен/іетиламонієва сіль 3-нітро-2,5-дихлорбензойної кислоти		C_2H_5	2-Cl	3-NO ₂	5-Cl	4-H	88-86-8
Банвел/диметиламонієва сіль 3,6-дихлор-2-метоксибензойної кислоти		CH_3	2-OCH ₃	3-Cl	6-Cl	4-H	2300-66-5
Хлорамбен/диметиламонієва сіль 3-аміно-2,5-дихлорбензойної кислоти		CH_3	2-Cl	3-NH ₂	5-Cl	4-H	13-90-4

Примітка: * — Реєстраційний номер CAS (Chemical Abstracts Service).

В роботі також використана головна фракція сирого бензолу, наданого ПАТ «Ясинівський коксохімічний завод» (Донецька область) і слугувала джерелом CS_2 (III стадія перетворень, рис. 1). Усереднений склад головної фракції сирого бензолу Ясинського КХЗ подано в табл. 4, а встановлені основні закономірності реакції дитіокарбоксілювання CS_2 головної фракції сирого бензолу опубліковані в роботах [10], [17]—[20].

Таблиця 4

Усереднений склад головної фракції сирого бензолу Ясинівського КХЗ [10]

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

Отримані технологічні параметри виділення сірковуглецю виглядали так [10]:

- співвідношення CS_2 : $\text{KOH}/\text{NaOH} = 1:1$;
- послідовність завантаження: $\text{CS}_2 + (\text{HNR}_2 + \text{KOH}/\text{NaOH})$;

– температура реакції: 0...5 °C (1 стадія) + 20...25 °C (2 стадія);

– час реакції: (60 + 15) хв.

Наведені технологічні параметри забезпечували кількісний вихід продукту реакції $R_2NC(=S)SK$ — 96,7 % мас.

Для отримання комплексної сполуки біс-(діетиламінодитіокарбомато)купруму(II) (IV стадія перетворень, рис. 1) в роботі використані промивні води процесу електрохімічного міднення сталевих виробів. Склад електроліту процесу міднення: $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ 120–160 г/л; H_2SO_4 40–60 г/л; блискоутворюючий абразивний додаток ТІ 1–10 г/л; додаток ПАР ОС-20 1–4 г/л; NaCl 0,03–0,06 г/л. Промивні води процесу міднення надані ПАТ «Вінницький завод «Маяк».

Для отримання рідкої органічної бази нових багатофункціональних С-, N-, S-вмісних пластичних масил (V стадія перетворень, рис. 1), в роботі використана відпрацьована гідравлічна олива AW 46 (виробник Chevron Belgium NV, Бельгія), надана ТОВ «Торговий дім «Фаворит Авто Вінниця». Регенерацію (сорбційне очищення) відпрацьованої гідравлічної оливи AW 46 проводили з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K), фізико-хімічні характеристики якої подані в табл. 5. Встановлено оптимальні технологічні параметри процесу: співвідношення (AB + K) : AW 46 = 1: 10; температура 50...60 °C; час процесу 30...35 хвилин [11].

Таблиця 5

Фізико-хімічні характеристики гідравлічної оливи AW 46 [11]

Найменування показника	Товарна олива AW-46*	Відпрацьована олива (BO) AW-46	Регенована олива		
			Співвідношення (AB + K) : BO		
			1 : 10	1 : 15	1 : 20
Кінематична в'язкість за 40 °C, мм ² /с	44,00	43,69	43,99	44,14	43,82
Масова частка води, % мас.	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня	відсутня
Кислотне число, мг КОН/г	0,40	1,50	0,67	0,72	0,87
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	225	220	222	221	218
Механічні домішки, % мас.	відсутні	0,02	відсутні	відсутні	відсутні
Густина за 15 °C, г/см ³	0,876	0,860	0,860	0,857	0,858

Примітка: * — виробник Chevron Belgium NV, Бельгія.

Фізико-хімічні методи дослідження

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Со-Ка випромінюванні ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ із кроком $0,01^\circ$ і часом накопичення 5 секунд у кожному пункті. Обробку рентгенограм та ідентифікацію сполук/ фаз проводили шляхом порівняння значень кутів відбиття 2θ експериментальних кривих з даними електронної картотеки PCPDFWIN та даними, поданими в роботах [29]—[34].

ІЧ-спектральні дослідження сумішевого сорбенту (AB + K) та його хімічно модифікованої твердої поверхні проводили з використанням ІЧ-Фур'є спектрометра SRAffinity-1S Shimadzu (Японія) в діапазоні $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ з максимальною роздільною здатністю $0,01 \text{ см}^{-1}$. Співвідношення сигнал / шум: 30000 : 1 пік-до-піку під час вимірювання протягом однієї хвилини з роздільною здатністю 4 см^{-1} . ІЧ-Фур'є спектрометр оснащено одновідбивачем Quest ATR Diamond GS-10801-B (Спесас, Великобританія), що дозволяло наносити зразок на поверхню алмазної призми аксесуара ATR і записувати спектр відносно повітря в означеному діапазоні хвильових чисел. Ідентифікацію органічних функціональних груп проводили з використанням програмного забезпечення LabSolutions IR та за даними інших оригінальних робіт [10].

Результати дослідження

В роботі [35] за використання ІЧ-спектрального та рентгенофазового аналізу досліджено модифіковану сульфід-іонами тверду поверхню після сорбційного очищення гальванічних промивних вод від Cu^{2+} -іонів. В ІЧ-спектрах зафіксовано смугу валентних коливань групи $-C(=O)O^-$ в області $1550 \text{--} 1510 \text{ см}^{-1}$ та валентні коливання гідроксильної групи $3410, 3390, 3196$ та 3110 см^{-1} . Останні коливання були нечіткими/ розмитими та мали середню та слабку інтенсивності. До того ж на рентгенівських дифрактограмах окрім максимумів, характерних для різних модифікацій діоксиду силіцію SiO_2 ($2\theta = 4,02^\circ, 2,28^\circ, 1,87^\circ$) зафіксовано максимуми деяких фаз сульфиду купруму(II) ($2\theta = 3,20^\circ, 3,02^\circ, 2,80^\circ, 2,35^\circ$). Отримані дані переконливо свідчать про проходження топохімічної реакції $Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS$ на поверхні сорбенту з утворенням сульфиду купруму(II). В

роботі [23] у дослідженні комплексного перероблення відходів різних промислових виробництв також встановлено стадійну взаємодію різних хімічних компонентів на твердій поверхні. Основні стадії (I–V) цих перетворень показані на рис. 1. Кінцевим продуктом такої взаємодії є біс-(діетилдитіокарбомато)купруму(II). Кінцевий та проміжні продукти дослідженої хімічної взаємодії досліджено елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією.

В продовження цих робіт [23] авторами додатково досліджено процеси хімічної взаємодії на твердій поверхні з використанням ІЧ-спектроскопічних та рентгенофазових методів. Так, використання спектрометра SRAffinity Shimadzu дозволяє ефективно дослідити комплекс біс-(діетилдитіокарбомато)купруму(II) на складній поверхні сумішевого сорбенту (AB + K). Дослідження твердих зразків проведено на ІЧ-Фур'є спектрометрі SRAffinity-1S Shimadzu, який має високу роздільну здатність, підвищену швидкість сканування, точність визначення хвильових чисел та можливість реєстрації слабких сигналів у випадку використання складних сумішей.

ІЧ-спектри суміші активованого вугілля та кізельгуру (AB + K). Кізельгур/діатомова земля, як і низка інших природних мінералів (бентоніти, цеоліти, кальциніти, каолінит, α -кварц, клиноптилоліт, монтморилоніт), відносяться до багат шарових природних алюмосилікатних мінералів [29]—[34]. Так, кізельгур складається з SiO_2 — 90,5 %, Al_2O_3 — 1,8 %, Fe_2O_3 — 0,6 %, MgO — 0,5 %, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 0,8 % та інших оксидів — 3,4 % мас. [25]. Активоване вугілля на 87...97 % мас. складається з карбону, на поверхні якого можуть бути структурні групи $-\text{OH}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ або $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ [26], [35]. В табл. 6 подані отримані авторами валентні та деформаційні коливання основних структурних груп кізельгуру та активованого вугілля. Ідентифікацію ІЧ-спектрів здійснювали з використанням літературних даних, поданих в табл. 6.

Таблиця 6

Хвильові числа (ν , δ , cm^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах природного кізельгуру та активованого вугілля

Структурна група	Кізельгур		Активоване вугілля		Література
	ν	δ	ν	δ	
M–OH	3676	—	—	—	34, 36
–OH	—	—	3304	3117	37, 38, 39
Следи H_2O	—	1560	—	—	26
$-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	—	—	1545	—	23, 36, 40
Si–O–Si (тетраedr)	1180 пл, 1067 д.с.	454	—	—	34
C=O, C=C	—	—	1124, 1036	968	37, 38
α - SiO_2 кварц	—	793,629	—	—	34

Для кізельгуру, як і для інших природних алюмосилікатів спостерігали основні характеристичні смуги поглинань в області 3676 cm^{-1} (ν M–OH або ν –OH). Інтенсивна смуга поглинань в області 1067 cm^{-1} (ν 1180 пл.) пов'язана з Si–O валентними коливаннями в тетраедричному положенні, а в області 454 cm^{-1} – з відповідними деформаційними коливаннями. Наявність характерного дуплету при 793 і 629 cm^{-1} вказує на те, що досліджений кізельгур містить вільну фазу α - SiO_2 (α -кварц), тобто він є поліфазним природним мінералом, з, вочевидь, доміантною фазою монтморилоніту. Активоване вугілля включає різні хімічні аморфні форми з високим ступенем пористості та вмістом карбону [37]. Основні валентно-деформаційні коливання активованого вугілля в ІЧ-спектрах (табл. 6) представлені валентними (ν , 3304 cm^{-1}) та деформаційними (δ , 3117 cm^{-1}) коливаннями OH-групи. Розмитий максимум (ν , 1545 cm^{-1}) відноситься до коливань депротонованої карбоксильної групи $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$, а валентні (ν , 1124 , 1036 cm^{-1}) та деформаційні (δ , 968 cm^{-1}) коливання до розтягування фрагментів C=C та C=O вуглецевого каркасу.

ІЧ-спектри біс-(діетилдитіокарбомато)купруму(II), сорбованого на поверхні (AB + K). Максимуми характеристичних валентних коливань кінцевого продукту комплексних хімічних перетворень — біс-(діетилдитіокарбомато)купруму(II) — подано в табл. 7. Спектр отриманого комплексу має складний характер за рахунок часткового перекривання його характеристичних коливань з коливаннями кізельгуру та активованого вугілля (табл. 6). Враховуючи це, в табл. 7 подано лише

максимуми валентних коливань канонічної структури $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\cdots\text{C}\begin{matrix} \text{S}^\ominus \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}^\ominus \end{matrix}\text{Cu}/2$, які суттєво відрізняються від коливань «чистих» хімічних фрагментів $-\text{C}=\text{N}-$, $>\text{C}=\text{S}$, $-\text{C}-\text{S}$ [10] та є основними спектральними характеристиками діалкіламінів дитіокарбамінової кислоти.

Хвильові числа (ν , δ , см^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах сорбованого біс-(діетилдітіокарбамато)купруму(II)

Сполука	Розподіл частот, см ⁻¹						Література
	коливання CH ₃ групи		коливання C–N групи		коливання –C(=S)S групи		
	C–H, ν	CH ₃ , δ	C–N, ν ₁	C–N, ν ₂	 C–S, ν	C=S, ν	
CuL ₂	2970, 2922	1356	1495	1118	1268	1066 1027 1014	[10]
CuL ₂	2982 сл 2930 сл 2868 сл	1378 ср 1352 ср	1501 д.с 1427 с	1146 с	1271 с 1207 с	1072 с 1095 ср	—

Примітка: умовне скорочення $\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}^-$

Подані в табл. 7 дані показують, що для отриманого на поверхні сумішевого сорбенту хелату купруму(II) характерними є валентні ν (C–H) та деформаційні δ (CH_3) коливання алкільного фрагменту, відповідно, в області 2982–2930 та 1378, 1352 см^{-1} . До того ж, спектр містить коливання C–N групи: ν_1 (C–N) та ν_2 (C–N), відповідно, в області 1501, 1427 та 1146 см^{-1} , а також валентні коливання $-\text{C}(=\text{S})\text{S}$ групи: >C-S та ν C=S, відповідно, в області 1271, 1207 та 1072, 1095 см^{-1} . Використання ІЧ-Фур'є спектрометра SRAffinity Shimadzu, який має високу роздільну здатність та можливість реєструвати слабкі сигнали дозволило зафіксувати також валентні коливання фрагменту Cu-S в низькочастотній області 399 см^{-1} . Таким чином, аналізуючи характеристичні коливання активованого вугілля і кізельгуру (табл. 6) та коливання синтезованого на їх поверхні хелату купруму(II) (табл. 7) можна однозначно стверджувати про проходження хімічних перетворень (II—IV, рис. 1), що відбувалися під час проведення комплексного перероблення відходів різних промислових виробництв.

Рентгенодифракційні дослідження поверхні сумішевого сорбенту (AB + K). Сорбційні та каталітичні властивості природних алюмосилікатів залежать від їх хімічного, фазового складу та інших фізико-хімічних властивостей. Сумішевий сорбент (AB + K) досліджено як селективний сорбент для очищення технічної води харчових та гальванічних виробництв, а також як тверда підкладка для послідовного проходження топохімічних реакцій з отриманням кінцевого біс-(діетилдітіокарбамато)купруму(II). В табл. 8 подано результати рентгенодифракційних досліджень сорбентів (Бекогур 200, Бекогур 3500), а також їхніх сумішей з активованим вугіллям (AB + K). Наведені дані вказують на те, що до мінерального складу досліджених сорбентів входять дві основні фази: кристоболіту (85...95 %) та α -кварцу (3...6 %), аморфна фаза у кількості 3...15 % мас. та сліди каоліну.

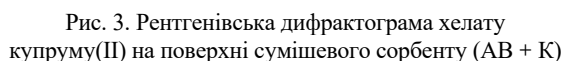
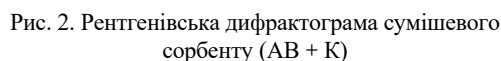
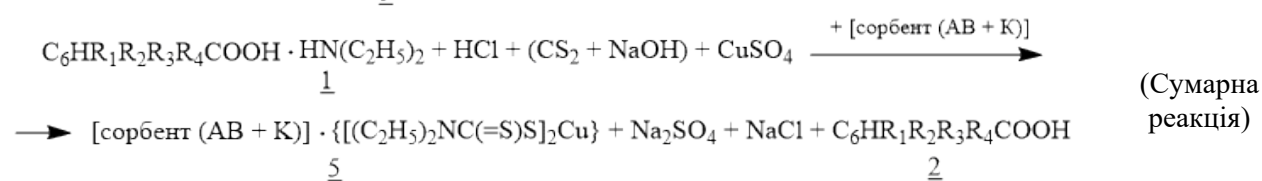
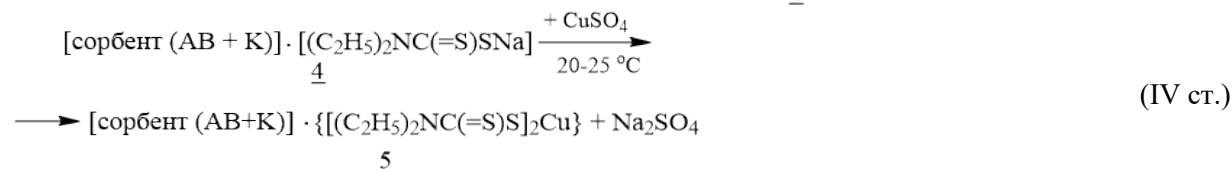
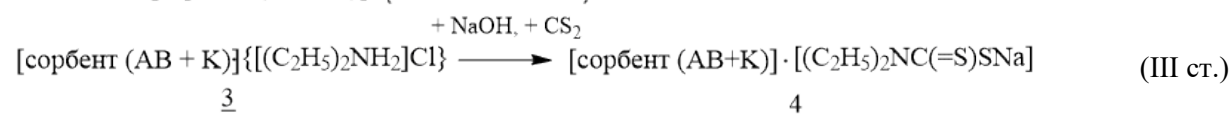
Таблиця 8

Рентгеноспектральні характеристики використаних сорбентів

Номер зразка	Сорбент	Склад, % мас.			
		α - SiO_2 кристоболіт	SiO_2 α -кварц	Каолін	Аморфна фаза
1	Бекогур 200	95	3...4	сліди	—
2	Бекогур 3500	85	3...4	сліди	10...15
3	Суміш (AB + K)	90	5...6	—	3...5

Основна кількість аморфної фази у сумішовому сорбенті припадає на аморфний графіт активованого вугілля. Дифрактограма дослідженого сумішевого сорбенту (AB + K) показана на рис. 2 і має значне число піків різної інтенсивності з великим інтервалом значень міжплощинних відстаней d : від 1,30 до 4,01 Å. При цьому інтенсивний максимум за брегівського кута $2\Theta = 26,0^\circ/4,01$ Å можна розглядати як маркер для досліджених сумішевих сорбентів. До того ж на рис. 2 показано цілу низку максимумів $2\Theta = 88,0; 77,5; 71,0; 63,5; 49,6; 36,6; 30,0$, що вказує на те, що основна маса кристалічної фази припадає на SiO_2 -кристоболіт і незначна частина $2\Theta = 36,6; 42,2; 71,0$ — на SiO_2 - α -кварц.

Рентгенодифракційні дослідження поверхні сумішевого сорбенту (AB + K) та біс-(діетилдітіокарбамато)купруму(II). Рентгенівська дифрактограма (рис. 3) після синтезу на твердій пове-


$$\text{C}_6\text{HR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{COOH} \cdot \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \xrightleftharpoons{+\text{HCl}} \text{C}_6\text{HR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{COOH} + \text{[сорбент (AB + K)]} \cdot \{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\text{Cl}\} \quad (\text{II ст.})$$


Висновки

45

аморфної фази 3...15 % та слідових кількостей каоліну. Аналіз зразка із синтезованим/сорбованим на його поверхні біс-(діетилдітіокарбомато)купруму(II) показав наявність незначної його кількості (1...2 %) у вигляді аморфної фази в узагальненій масі модифікованого сорбенту (AB + K).

2. Детальними ІЧ-Фур'є спектральними дослідженнями додатково підтверджено наявність основних органічних груп (M–OH, –OH, –C(=O)O⁻, Si–O–Si, C=O, C=C) на твердій поверхні сорбенту, а також ідентифіковано будову синтезованого / сорбованого хелату купруму(II). Вперше зафіксовано наявність зв'язку Cu–S (399 см⁻¹), що однозначно свідчить про наявність на поверхні біс-(діетилдітіокарбомато)купруму(II).

3. Проведено аналіз отриманих результатів роботи з метою можливого подальшого удосконалення складу та покращення експлуатаційних характеристик пластичних мастил.

Роботу виконано за держбюджетною темою «Розробка комплексних технологій переробки промислових відходів та раціонального використання відновних сировинних ресурсів для створення нових поліфункціональних матеріалів» (№ держреєстрації 0124u001586).

Автори вдячні Приватному акціонерному товариству «Вінницький завод «Маяк» за надання для досліджень використаних промислових вод процесу електрохімічного міднення сталевих виробів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] *Global waste management outlook*, 2015. [Online]. Available: <https://digitallibrary.un.org/record/1324051?ln=en&v=pdf>.
- [2] «2.12. Проблеми і перспективи розвитку в Україні цифрової економіки в контексті забезпечення економічної безпеки держави», на VII Міжнародну науково-практичну конференції *Сталий розвиток – XXI століття. Дискусії 2021*, Київ, Україна, 2021, с. 194-201.
- [3] N. S. Kakwani, and P. P. Kalbar “Review of Circular Economy in urban water sector: Challenges and opportunities in India,” *Journal of Environmental Management*. vol. 271, p. 111010, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111010>.
- [4] J. J. Klemeš, Y. V. Fan, and P. Jiang, “Plastics: friends or foes? The circularity and plastic waste footprint,” *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 43, iss. 13, pp. 1549–1565, 2020. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1801906>.
- [5] T. Tong, and M. Elimelech, “The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions,” *Environmental Science & Technology*, vol. 50(13), pp. 6846-55, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01000>.
- [6] R. A. Sheldon, “Organic Synthesis – Past, Present, and Future,” *Chemistry & Industry*, pp. 903-906, 1992.
- [7] A. J. Toth, *Waste management in the chemical industry*. Tatabánya, Hungary: Typotex Kiadó. 2020.
- [8] Б. В. Коріненко, О. С. Худоярова, К. Ю. Гура, і А. П. Ранський, «Циркулярна економіка та термохімічна конверсія твердих відходів», *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 4, с. 7-19, 2021. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-157-4-7-19>.
- [9] Т. В. Писаренко, Т. К. Кваша, Л. А. Мусіна, В. М. Богомазова, О. Ф. Паладченко, і І. В. Молчанова, *Дорожня карта використання науки, технологій, інновацій для досягнення цілей сталого розвитку*, колективна моногр. Київ, Україна: УкрІНТУІ, 2023, 393с. <http://doi.org/10.35668/978-966-479-135-6>.
- [10] Тітов Тарас Сергійович, «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції.» дис. канд. хім. наук, ВНТУ, Вінниця, 2016.
- [11] А. П. Ранський, О. М. Сандул, Р. В. Коріненко, і О. А. Гордієнко, «Альтернативна енергетика. Повідомлення IV. Селективне очищення гідравлічної оливи AW-46,» *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, вип. 6, с. 19-26, Груд. 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-177-6-19-26>.
- [12] A. P. Ranskiy, O. S. Khudoyarova, O. A. Gordienko, T. S. Titov, and R. D. Kryklyvyi, “Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks,” *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 41 (5), pp. 318-321, 2019. <https://doi.org/10.3103/s1063455x19050084>.
- [13] О. А. Гордієнко, «Технології переробки хлорвмісних пестицидних препаратів з одержанням присадок до олив.» дис. канд. техн. наук, ВНТУ, Вінниця, 2013.
- [14] А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва, і Т. М. Авдієнко «Утилізація хлорвмісних пестицидних препаратів,» *Voprosy Khimii i khimicheskoi tekhnologii*, № 6, с. 121-124. 2010.
- [15] А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Г. В. Сакалова, і Т. М. Василінич, «Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру,» *Патент України C01B 32/30, C01B 32/36. № 158466 МПК (2024)*. 12.02.2025.
- [16] А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, і С. П. Прокопчук, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот,» *Патент України B 09 B 3/00. № 48145 МПК8 (2029)*. 10.03.2010.
- [17] А. П. Ранський, Т. С. Тітов, і О. В. Бондарчук, «Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю,» *Патент України C01B 21/00. № 69639 U МПК (2012.01)*. 10.05.2012.
- [18] А. П. Ранський, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк, і О. В. Полонець, «Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю,» *Патент України C01B 21/00. № 69645 U МПК (2012.01)*. 10.05.2012.
- [19] А. П. Ранський, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк, і О. К. Балалаєв, «Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю,» *Патент України C01B 21/00. № 93610 U МПК (2014.01)*. 10.10.2014.
- [20] А. П. Ранський, Т. С. Тітов, С. П. Прокопчук, і Т. М. Авдієнко, «Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю,» *Патент України C01B 21/00. № 93608 U МПК (2014.01)*. 10.10.2014.
- [21] А. П. Ранський, Т. С. Тітов, О. А. Гордієнко, Н. С. Звездецька, і О. В. Полонець, «Спосіб переробки високотоксичних речовин та вилучення іонів міді(II) з промислових вод електрохімічного міднення,» *Патент України B09B 3/00, C02F1/62. № 66946 U МПК (2012.01)*. 25.01.2012.

- [22] А. П. Ранський, О. М. Сандул, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, Г. В. Сакалова, і Т. М. Василінич, «Спосіб регенерації активованого вугілля та кізельгуру», *Патент України C01B 32/30, C01B32/36. № 158466 U МПК*. 12.02.2025.
- [23] A. Ranskiy, O. Sandul, O. Gordienko, N. Didenko, and T. Titov, "Development of new C, S, N-containing plastic lubricants based on products from industrial waste integrated processing," *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 1, № 6 (127), pp. 13-21, 2024. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.296622>.
- [24] Г. В. Сакалова, О. М. Сандул, А. П. Ранський, і Т. М. Василінич, «Очищення стічних вод молокопереробної промисловості сумішевими сорбентами», *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 3, с. 14-20, 2024. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2024-174-3-14-20>.
- [25] *Технічна інформація/БЕКО Filtertechnik 7A1.3.1.18/97 RW/HG від виробника E. Begerow GmbH & Co, Німеччина.*
- [26] О. Балалаєв, «Different interpretations FTIR diffuse reflections of coals in is minimum broken condition», *Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка»*, № 98, с. 77-84, 2012.
- [27] А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, та О. В. Резніченко, «Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі алкіл(діалкіл)амонієвих солей хлорвмісних арилкарбонових кислот», *Патент України B09B 3/00, A62D 3/00. № 96324 C2 МПК (2011.01)*. 25.10.2011.
- [28] Л. К. Седокур, *Гігієна застосування та токсикологія: довідник по пестицидах*. Київ, Україна: Урожай, 1986.
- [29] О. О. Пасенко, Л. А. Фролова, і І. С. Шункін, «Характеристика композиту діатоміт-альгінат – Fe₂O₃, як адсорбенту фосфатів», *Вісник Національного технічного університету «ХПИ» Серія Нові рішення в сучасних технологіях», №3(9)*, с. 61-65, 2021. <http://dx.doi.org/10.20998/2413-4295.2021.03.09>.
- [30] Н. О. Михайленко, О. В. Макачук, Т. А. Донцова, С. В. Горобець, і І. М. Астрелін, "Purification of aqueous media by magnetically operated saponite sorbents," *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, № 4/10 (76), pp. 13-20, 2015. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46573>.
- [31] L. R. Harutyunyan, L. S. Tangamyan, A. V. Manukyan, and R. S. Harutyunyan, "Characterization of both anionic and cationic surfactant-modified natural zeolite and its application for removal of metal-ions from aqueous medium," *Voprosy Khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 2, pp. 31-40, 2023. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-31-40>.
- [32] В. С. Білецький, В. Г. Омельченко, і Г. Д. Горванко, *Мінералогічний словник*. Маріуполь, Україна: Східний видавничий дім, 2016.
- [33] В. А. Богатиренко, В. А. Нестеровський, Д. С. Каменських, В. О. Євдокименко, Т. В. Ткаченко, і О. В. Андрєєва, «Природа активних центрів поверхні сапонітів Ташківського родовища України», *Хімія, фізика і технологія поверхні*, т. 15, № 2, с. 183-199, 2024. <https://doi.org/10.15407/hfpt15.02.183>.
- [34] Г. М. Джига, «Модифіковані сполуками Pd (II) та Cu (II) бентоніти в реакціях окиснення моно оксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону». дис. канд. хім. наук. Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, Одеса, 2018.
- [35] О. С. Худоярова, О. А. Гордієнко, Т. І. Сидорук, Т. С. Тітов, і А. П. Ранський, «Модифікація поверхні сумішевих сорбентів сульфід-іонами для очищення гальванічних промивних вод процесу міднення», *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження» № 2 (19)*, с. 36-46, 2020. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208054>.
- [36] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. New York, United States: John Wiley&Sons Inc., 2009.
- [37] ECOFILTER – Активоване вугілля. [Електронний ресурс]. Режим доступу: [Електронний ресурс]. <https://activcarbon.com.ua/uk/product-category/absorbent-carbon-uk/>.
- [38] А. Р. Гайдай, та ін., «Отримання та властивості нанокмполімерів на основі кремнеземної матриці, модифікованої антимікробними препаратами», *Voprosy Khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 3, pp. 6-16, 2019. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-6-16>.
- [39] L. I. Sliusarchuk, N. B. Ivakha, L. I. Zhelezнова, S. V. Kuleshov, and O. K. Trunova, "Synthesis and study of mixed-ligand heterometallic complexes of cobalt and neodymium succinates with pyridine or phenanthroline," *Voprosy Khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 4, pp. 94-104, 2023. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-94-104>.
- [40] В. В. Співак, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова, і І. В. Аманюк, «Регулювання фізико-хімічних та адсорбційних властивостей українських сапонітів», *Доповіді Національної академії наук України*, № 10, с. 143-148, 2012.

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 18.06.2025

Ранський Анатолій Петрович — д-р. хім. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: ranskiy@gmail.com ;

Сандул Ольга Миколаївна — аспірантка кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: sandulola11@gmail.com ;

Корієнко Роксолана В'ячеславівна — аспірантка кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля;

Гордієнко Ольга Анатоліївна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля.

Вінницький національний технічний університет, Вінниця;

Корієнко Богдан Валерійович — д-р філософії, молодший науковий співробітник відділу № 8, органічного та нафтохімічного синтезу.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ

A. P. Ranskyi¹
O. M. Sandul¹
R. V. Korinenko¹
O. A. Gordienko¹
B. V. Korinenko²

Ir-Fourier Spectral and X-Ray Phase Studies of Topochemical Reactions on the Surface of a Mixed Sorbent in the Process of Multifunctional Plastic Lubricants Preparation

¹Vinnytsia National Technical University;

²V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

The effectiveness of the implementation of the 3R principle (Reduce – Reuse – Recycle) in relation to industrial waste is substantiated, which allows minimizing the amount of industrial waste and using it as secondary raw materials. It is shown that the adsorption with the reuse of regenerated mixed sorbent (activated carbon (AC) and kieselguhr (K)) is a fairly effective method for the secondary treatment of industrial wastewater.

The improved method of recycling, separation and purification of various chemical components of industrial waste has been proposed. The possibility of reducing the toxicity of some chemicals by processing them and converting them into other non-toxic compounds has been investigated. It has been shown that the research has allowed not only to save material resources during their repeated production, but also to reduce the ecological load on the environment by reducing the use of recycled water and reducing pollution of groundwater and natural water sources in the event of uncontrolled release of used hydraulic oil into the soil.

Main stages of topochemical transformations on a solid surface (AC + K) with the obtaining of bis-(diethyldithiocarbamate)copper(II) as the main active substance of C,N,S-containing multifunctional plastic lubricants were investigated. It was established that the mineral composition of the mixed sorbent (AC + K) consisted of two main phases: SiO₂-cristabolite (85...95 %) and SiO₂-α-quartz (3...6 %), an amorphous phase 3...15 % and trace amounts of kaolin. The presence of a small amount of bis-(diethyldithiocarbamate)copper(II) (1...2 %) in the form of an amorphous phase in the total mass of the modified sorbent (AC + K) was shown. The presence of the Cu–S bond (399 cm⁻¹) on the surface of the mixed sorbent (AC + K) was recorded, which unambiguously indicates the presence of bis-(diethyldithiocarbamate)copper(II) on the surface. The presence of basic organic groups (M–OH, –OH, –C(=O)O⁻, Si–O–Si, C=O, C=C) on the solid surface of the sorbent was confirmed, and the structure of the synthesized/sorbed copper(II) chelate was identified using IR-Fourier spectral studies.

Keywords: IR spectroscopy, X-ray phase analysis, sorption purification, copper(II) chelate, topochemical reactions, plastic lubricants, waste processing technology.

Ranskyi Anatolii P. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: ranskiy@gmail.com ;

Sandul Olha M. — Post-Graduate Student of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: sandulola11@gmail.com ;

Korinenko Roksolana V. — Post-Graduate Student of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies;

Gordienko Olga A. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies;

Korinenko Bohdan V. — PhD, Junior Researcher of the Department no. 8, Organic and Petrochemical Synthesis