

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

Науково-дослідний інститут хімії

**КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА АСОЦІАЦІЯ У РОЗЧИНАХ
З УЧАСТЮ МЕТАЛОВМІЩУЮЧИХ ЧАСТИНОК,
ФУНКЦІОНАЛЬНИХ І ЗАБАРВЛЕНИХ РЕЧОВИН:
ПРАКТИЧНІ РІШЕННЯ І НАПРАЦЮВАННЯ**

Монографія

*За редакцією доктора хімічних наук, професора
С. А. Шаповалова*

Харків – 2018

УДК 544.35+544.63
К 63

Рецензенти:

Б. І. Байрачний – академік АН ВШ України, доктор технічних наук, професор (Харківський національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технічної електрохімії);

В. А. Чебанов – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор (Державна наукова установа НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків, перший заступник генерального директора з наукової роботи).

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 8 від 27 серпня 2018 року)*

Комплексоутворення та асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин: практичні рішення і напрацювання: монографія / С. А. Шаповалов, В. І. Ларін, А. П. Краснопорова та ін. ; за ред. докт. хім. наук, проф. С. А. Шаповалова. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. – 148 с.

ISBN 978-966-285-540-1

Монографія розглядає фізико-хімічні явища комплексоутворення та асоціації в розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин та висвітлює вагомі практичні рішення і напрацювання, здобуті останніми роками в Науково-дослідному інституті хімії при Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна.

Для науковців і фахівців, які спеціалізуються в галузі фізичної хімії розчинів, електрохімії, радіохімії, а також для аспірантів, студентів.

УДК 544.35+544.63

ISBN 978-966-285-540-1

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2018
© С. А. Шаповалов, В. І. Ларін, А. П. Краснопорова та ін., 2018
© С. А. Шаповалов, макет обкладинки, 2018

ВІД РЕДАКТОРА

Монографія висвітлює фізико-хімічні явища комплексоутворення та асоціації, що відбуваються у водних середовищах (добавки поверхнево-активних речовин (ПАР), органічних розчинників) при концентраціях частинок від 10^{-6} моль/л і більше, та присвячена розгляду прикладних наукових результатів. Ці результати отримано останнім часом у Науково-дослідному інституті хімії при Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна.

Дослідження процесів з участю металокомплексних частинок, функціональних і забарвлених органічних речовин здійснювалися в межах пріоритетного напрямку розвитку науки та технології «Фундаментальні та прикладні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, соціально-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави»¹.

За суттю викладений матеріал не є традиційним звітом про виконання науково-дослідної роботи, оскільки, на відміну від звітів, не містить актів виробничих впроваджень, відомостей про економічний ефект й обсяги одержаних грантів тощо. Мета монографії полягає в узагальненні низки вагомих прикладних напрацювань; вони одержані останнім часом у відділі фізичної хімії та електрохімії розчинів та у відділі радіохімії та радіоекології. Більшість з результатів є прикладними розробками та технічними рішеннями, які захищені патентами України на винаходи або на корисні моделі.

¹ Стосовно цього напрямку певна частина фундаментальних результатів раніше узагальнена в монографії: **Комплексоутворення, іонна та міжмолекулярна асоціація у розчинах з участю металовміщуючих частинок, функціональних і забарвлених речовин** : монографія / С. А. Шаповалов, В. І. Ларін, А. П. Краснопорова, Г. Д. Юхно, Є. О. Самойлов, А. О. Правда, Н. В. Єфімова ; [за ред. докт. хім. наук, проф. С. А. Шаповалова]. – Харків, 2017. – 120 с.

Задум монографії ґрунтується на результатах фундаментальних і прикладних наукових досліджень, що здійснювалися за участю авторів, а саме: «Фізико-хімічні дослідження процесів розчинення та пасивації металів, комплексоутворення та асоціації у розчинах різного складу» (№ДР 0112U007574), «Розвиток прикладного екологічного напрямку з удосконалення і розробки нових видів комплексної утилізації промислових відходів» (№ДР 0115U000500), «Розробка принципів створення ресурсозберігаючих технологій гальвановиробництв з регенерацією (утилізацією) відпрацьованих технологічних розчинів» (№ДР 0112U007575) (керівник – акад. АН ВШ України, д.х.н., проф. В. І. Ларін); «Нові супрамолекулярні наносистеми асоційованих і комплексних частинок: фізико-хімічні характеристики, квантовохімічне моделювання і практичне використання» (№ДР 0117U004858, керівник – д.х.н., проф. С. А. Шаповалов); «Супрамолекулярні штучні рецептори – високоселективні екстрагенти для видалення радіонуклідів з рідких середовищ на принципах “зеленої хімії”» (№ДР 0112U008339, керівник – к.х.н., с.н.с. А. П. Краснопорова). Ці дослідження дали змогу виявити певні закономірності поведінки металокомплексних іонів, функціональних органічних сполук, барвників, що стало підґрунтям низки практичних результатів. Зокрема, запатентовано хімічний склад електролітів осадження металів і травильних розчинів та способи утилізації відпрацьованих травильних розчинів (ВТР); розроблено процес травлення алюмінію з регенерацією лужних ВТР та запропоновано технологічну схему отримання ефективного сорбенту (цеоліт); досліджено вплив хімічного складу розчину на стійкість металокомплексів і асоціатів барвників з метою розробки новітніх високочутливих способів визначення хімічних токсикантів у природному середовищі; визначено радіонуклідний склад шлаків Маріупольського металургійного комбінату та оцінено екологічну ефективність їх утилізації; досліджено екстракційне вилучення радіонуклідів у двофазних системах на основі водорозчинних полімерів; для вилучення та концентрування токсикантів із водних середовищ запропоновано гібридний матеріал аміноксерогель.

Втім проблеми розробки нових способів регенерації, утилізації і твердофазної екстракції металів і радіонуклідів залишаються актуальними. Наприклад, з промивними водами гальвановиробництв і досі втрачається до 80 % потенційно придатних металовміщуючих інгредієнтів. Крім того, застосування методів утилізації відходів на виробництвах

обмежується лише «локальною» екологічною чистотою, оскільки організація повноцінного процесу потребує небажаних додаткових витрат, принаймні на матеріали та енергоносії. Також ряд недоліків має рідинна екстракція, основним з яких є небажане застосування токсичних органічних розчинників.

Монографія звертає увагу на проблематику прикладних фізико-хімічних досліджень з метою пошуку й залучення зацікавлених партнерів, інвесторів до творчих стосунків. Авторами окреслюються найбільш перспективні напрями подальших фундаментальних і прикладних досліджень та науково-технічних розробок.

Стосовно прикладних аспектів практичного використання комплексоутворення й асоціації мова йде про три наукові напрями досліджень: 1) технологічні процеси розмірної обробки металів у розчинах, що забезпечують екологічну чистоту і ресурсозбереження; 2) сорбційне та екстракційне вилучення радіонуклідів з рідких середовищ природними та синтетичними матеріалами, 3) взаємодії барвників з поверхнево-активними речовинами, органічними розчинниками і практичне використання спектральних і рівноважних властивостей барвників та їх катіон-аніонних асоціатів.

У монографії розглянуто розчини, що використовуються для травлення міді при виготовленні друкованих плат, нові методи очищення, регенерації та утилізації ВТР. Обговорюється використання низькоконцентрованих кислих нітратних електролітів міднення у ресурсозберігаючих технологіях. Привертається увага до особливостей сорбції радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs природними біосорбентами, а також до здатності пектинатів, альгінатів, гідролізного лігніну та синтетичних твердих екстрагентів ефективно вилучати радіонукліди з рідких середовищ. Інструментальними й квантовохімічними методами досліджено катіон-аніонні взаємодії барвників при концентраціях $5,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, висвітлюється практичне використання спектральних і рівноважних властивостей барвників та їх катіон-аніонних асоціатів для кількісного визначення ПАР та інструментальної оцінки значень критичної концентрації міцелоутворення іонних або неіонних ПАР. Для виконання досліджень залучена низка інструментальних методів, у тому числі: вольтамперометрія, радіометрія, спектрофотометрія, а також комп'ютерне моделювання.

Разом з тим, частини монографії певною мірою можуть осмислюватися самостійними, оскільки кожна з них містить вичерпні підсумки і переліки посилань (у кожному з посилань перелік авторів є повним).

Користуючись нагодою, редактор висловлює подяку шановним рецензентам, авторам та всім, хто сприяв виданню монографії.

Всі пропозиції щодо поліпшення змісту книги сприйматимуться з вдячністю.

Сергій Андрійович ШАПОВАЛОВ

доктор хімічних наук, професор,

Науково-дослідний інститут хімії при Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	3
ВСТУП.....	5
Частина I. НОВІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ РОЗМІРНОЇ ОБРОБКИ МЕТАЛІВ У РОЗЧИНАХ, ЩО ЗАБЕЗПЕЧУЮТЬ ЕКОЛОГІЧНУ ЧИСТОТУ І РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ (автори: <i>ЛАРИН В. І., ПРАВДА А. О., ШАПОВАЛОВ С. А., ХОБОТОВА Е.Б.</i>)	19
1.1 Розчини, що використовуються для травлення міді при виготовленні друкованих плат	20
1.2 Методи очищення, регенерації та утилізації відпрацьованих розчинів травлення друкованих плат.....	23
1.3 Використання низькоконцентрованих кислих нітратних електролітів міднення у ресурсозберігаючих технологіях	45
Висновки	55
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	58
Частина II. СОРБЦІЙНЕ ТА ЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ З РІДКИХ СЕРЕДОВИЩ ПРИРОДНИМИ ТА СИНТЕТИЧНИМИ МАТЕРІАЛАМИ (автори: <i>КРАСНОПЬОРОВА А. П., ЮХНО Г. Д., ЄФІМОВА Н. В.</i>)	65
2.1 Властивості біологічно активних сорбентів і особливості сорбції радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs природними біосорбентами з рідких середовищ	66
2.2 Сорбційна здатність пектинатів та альгінатів стосовно радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs	72
2.3 Сорбційна здатність гідролізного лігніну стосовно радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs	77
2.4 Фізико-хімічні характеристики та особливості структури цеолітів.....	80

2.5 Сорбційно-селективна здатність кліноптилоліту та синтетичних цеолітів (еріоніту, NaA, NaX, NaY) стосовно ^{90}Sr і ^{137}Cs	85
2.6 Екстракція Урану (VI) твердим екстрагентом, імпрегнованим каліксарен-тетрафосфіноксидом	92
Висновки	97
Перелік посилань.....	99
Частина III. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ БАРВНИКІВ ТА ЇХ КАТІОН-АНІОННИХ АСОЦІАТІВ У КІЛЬКІСНОМУ АНАЛІЗІ	
(автор: <i>ШАПОВАЛОВ С. А.</i>).....	106
3.1 Вплив іонних ПАР на барвники та катіон-аніонні асоціати барвників.....	107
3.2 Використання властивостей барвників та різнорідних асоціатів для кількісного визначення вмісту ПАР, органічних розчинників та ККМ іонних або неіонних ПАР.....	116
3.3 Визначення критичної концентрації міцелоутворення неіонних поверхнево-активних речовин у воді.....	127
Висновки	132
Перелік посилань.....	133
<i>Додаток.</i> СТРУКТУРНІ ФОРМУЛИ ДЕЯКИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ РЕЧОВИН	140