

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
им. А.Н. ФРУМКИНА РАН**



ООО «ЗЕЛИНСКИЙ ГРУПП»



**Всероссийский интернет-симпозиум
с международным участием,
посвященный 160-летию Н.Д. Зелинского**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбЦИИ И
ТЕХНОЛОГИИ НАНОПорИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Материалы интернет-симпозиума
19 октября – 15 ноября 2020 года, Москва, Россия**

**Москва
2020**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
им. А.Н. ФРУМКИНА РАН**



ООО «ЗЕЛИНСКИЙ ГРУПП»



**Всероссийский интернет-симпозиум
с международным участием,
посвященный 160-летию Н.Д. Зелинского**
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ И
ТЕХНОЛОГИИ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Материалы интернет-симпозиума
19 октября – 15 ноября 2020 года, Москва, Россия**

**Москва
2020**

УДК 541.127:541.183

ББК 24.5

Ф40

Утверждено к печати Федеральным государственным бюджетным учреждением науки
Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Ф40 Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов: всероссийский интернет-симпозиум с международным участием. 19 октября–15 ноября, 2020, Москва, Россия. Материалы интернет-симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН, 2020. – 328с. ISBN 978-5-4465-3028-1

В сборнике представлены материалы Всероссийского интернет-симпозиума с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов», посвященного 160- летию со дня рождения выдающегося российского ученого Николая Дмитриевича Зелинского, внесшего громадный вклад в мировую науку, развитие промышленности и защиту человечества от неблагоприятных воздействий окружающей среды.

В сборнике представлены результаты научных исследований, отражающие последние достижения в области теории и практики адсорбционных процессов, проходившего 19 октября–15 ноября 2020 г. Обсуждаются актуальные проблемы адсорбции на поверхности и в нано- и микропорах твердых тел, кинетики и динамики адсорбции в различных условиях, неинертности и селективности адсорбентов. Рассмотрены задачи численного моделирования адсорбции в пористых материалах и на поверхности адсорбентов методами молекулярной динамики, Монте-Карло. Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований термодинамики адсорбции для энергетических адсорбционных систем, разработки феноменологических подходов и теоретических концепций адсорбции индивидуальных веществ и смесей, процессов самоорганизации и ассоциирования в адсорбате. Рассмотрены новые физико-химические подходы определения характеристик эффективности разделения смесей газов, адсорбционной деформации, особенностей молекулярной диффузии в порах и на поверхности.

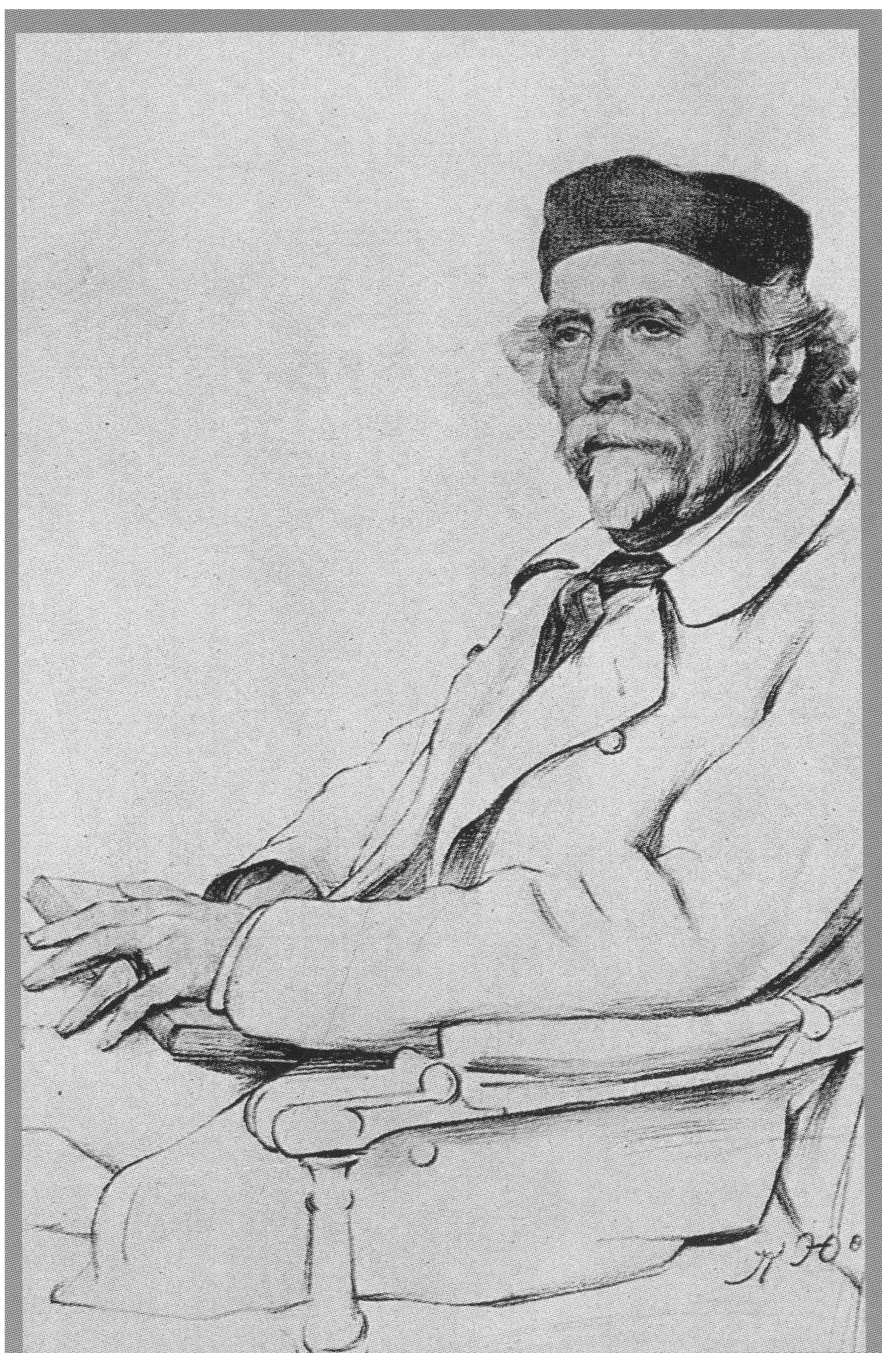
В сборнике представлены результаты исследований в области синтеза и адсорбционных свойств новых углеродных и минеральных адсорбентов, силикагелей, металлоорганических каркасных структур, синтетических и природных композиционных и функциональных материалов, а также изучения их структуры и физико-химических свойств. Оценены возможности применения новых материалов в высокоэнергетических адсорбционных системах для газовой и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности, молекулярно-ситового разделения газов, использования в медицине, а также в технологиях защиты окружающей среды. Широко представлены новые высокоактивные адсорбенты, полученные из отечественного сырья. Большой раздел сборника отведен на представление продукции и новых материалов спонсора и одного из организаторов Симпозиума – ООО «Зелинский групп»

Приведенные в материалах Симпозиума результаты представляют интерес для широкого круга химиков, физиков, инженеров, специалистов, работающих в научно-исследовательских институтах и вузах, аспирантов и студентов, чья деятельность непосредственно связана с исследованием адсорбционных процессов, синтезом адсорбентов и пористых функциональных материалов, разработкой новых адсорбционных технологий.

Научное издание

Ответственные за выпуск: доктор физико-математических наук *А.А. Фомкин*, кандидат химических наук *Г.А. Петухова*, кандидат физико-математических наук *Е.В. Хозина*

© Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук



Николай Зелинский
1861-1953

Николай Дмитриевич Зелинский

Н.Д. Зелинский родился 25 января 1861 года в г. Тирасполе. По окончании гимназии в 1880 году, Н.Д. Зелинский поступил на естественное отделение физико-математического факультета Новороссийского университета, который окончил в 1884 году. Был оставлен при университете и направлен в Германию. В течение двух лет (1885—1887) он занимался исследованиями в лабораториях Й. Вислиценуса в Лейпциге и В. Мейера в Гёттингене, где получил тяжёлое отравление ипритом. В 1887 году был назначен приват-доцентом по кафедре химии Новороссийского университета. В 1888 году выдержал магистерский экзамен, в 1889 году защитил магистерскую («К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду»), а в 1891 году — докторскую («Исследование явлений изомерии в рядах предельных углеродистых соединений») диссертации. Был приглашён в Московский университет по инициативе Д. И. Менделеева.

Научная деятельность Н.Д. Зелинского весьма разносторонняя. Основные его работы относятся к химии углеводов и органическому катализу. С 1893 года он стал профессором Московского университета. В 1911 году он покинул университет вместе с группой учёных в знак протеста против политики царского министра народного просвещения. В 1910 году открыл явление дегидрогенизационного катализа. В 1911 году осуществил гладкую дегидрогенизацию циклогексана и его гомологов в ароматические углеводороды в присутствии платинового и палладиевого катализаторов; широко использовал эту реакцию для определения содержания циклогексановых углеводородов в бензиновых и керосиновых фракциях нефти (1920—1930), а также как промышленный метод получения ароматических углеводородов из нефти. Эти исследования Н.Д. Зелинского лежат в основе современных процессов каталитического риформинга нефтяных фракций.

В 1917 году Н.Д. Зелинский вернулся в Московский университет. Заведующий кафедрой органической химии (1929—1930 и 1933—1938); заведующий кафедрой химии нефти (1938—1953); заведующий лабораторией антибиотиков и биогенных оснований (1950—1953) химического факультета. Заведующий кафедрой органической химии химического отделения (1932—1933). Профессор кафедры химии (1917—1929) физико-математического факультета.

Особое место занимают работы Н.Д. Зелинского по адсорбции и по созданию с А. Кумантом угольного противогаса (1915), принятого на вооружение во время Первой мировой войны в русской и союзнических армиях. Н.Д. Зелинский не стал патентовать изобретённый им противогаз, считая, что нельзя наживаться на человеческих несчастьях и Россия передала союзникам права на его производство.

В 1915 году Н.Д. Зелинский успешно использовал окисные катализаторы при крекинге нефти, что привело к снижению температуры процесса и к увеличению выхода ароматических углеводородов. В 1918—1919 годах он разработал метод получения бензина крекингом солярового масла и нефти в присутствии хлористого и бромистого алюминия; реализация этого метода в промышленном масштабе сыграла важную роль в обеспечении бензином Советского государства.

С 1935 года активно участвовал в организации Института органической химии АН СССР, в котором затем руководил рядом лабораторий. В годы Великой Отечественной войны работал в эвакуации до лета 1943 года. Н.Д. Зелинский принял участие в работах по повышению качества авиационных бензинов и смазочных масел.

Н.Д. Зелинский руководил также работами по изысканию путей рационального использования продуктов первичной переработки твердого топлива — угля, сланцев, торфа. В результате научных исследований в качестве ценного сырья для высокооктанового моторного топлива и качественных смазочных масел стало возможным использовать не только жидкие, но и твердые горючие ископаемые. Тем самым были созданы необходимые предпосылки для переработки на моторное топливо богатейших угольных ресурсов Западной Сибири, угля и природного газа Ухты и Печоры и других, отдаленных от фронта районов.

Н.Д. Зелинский создал крупную школу учёных, внёсших фундаментальный вклад в различные области химии. Среди его учеников: академики АН СССР А. А. Баландин, Л. Ф. Верещагин, Б. А. Казанский, К. А. Кочешков, С. С. Намёткин, А. Н. Несмеянов; члены-корреспонденты АН СССР Н. А. Изгарышев, К. П. Лавровский, Ю. Г. Мамедалиев, Б. М. Михайлов, А. В. Раковский, В. В. Челинцев, Н. И. Шуйкин; профессора В. В. Лонгинов, А. Е. Успенский, Л. А. Чугаев, Н. А. Шилов, В. А. Некрасова-Попова и другие.

Награды и премии

- Герой Социалистического Труда (10.06.1945)
- четыре ордена Ленина (07.05.1940; 10.06.1945; 05.02.1946; 05.02.1951)
- два ордена Трудового Красного Знамени (29.03.1941; 03.04.1944)
- премия имени В. И. Ленина от Комитета по химизации народного хозяйства Союза ССР (1934)
- Сталинская премия первой степени (1942) — за выдающиеся научные работы по органической химии, опубликованные в сборнике избранных трудов автора в 1941 году.
- Сталинская премия второй степени (1946) — за разработку нового метода получения ароматических углеводов
- Сталинская премия первой степени (1948) — за многолетние исследования в области химии белка, результаты которых изложены в работе «Современное состояние вопроса о циклической природе связей аминокислот в молекуле белка» (1947)
- премия имени А. М. Бутлерова (1924)

Н. Д. Зелинский — один из организаторов Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева.

Н.Д. Зелинский ушел из жизни 31 июля 1953 года.

Доктор физико-математических наук
А.А. Фомкин

Доклад 1

ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНА С ЛЕГКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ ОТ СОСТАВА СМЕСЕЙ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ.

Толмачев А.М., Гумеров М.Р., Кузнецова Т.А., Фоменков П.Е.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, дом 1, строение 3.

E-mail: amtolmach@yandex.ru

Содержание легких углеводородов в природном газе отдельных газовых месторождений России составляет 1–5% а, иногда, и более. Поскольку легкие углеводороды являются ценными компонентами для химической промышленности, важной и актуальной является задача их извлечения из природного газа.

В связи с этим перспективными могут быть высокоселективные процессы адсорбционного разделения соответствующих газовых смесей [1]. Для разработки таких технологий, наиболее эффективных при периодическом изменении давления или температуры, необходимы подробные данные о зависимостях адсорбированных количеств и коэффициентов разделения компонентов бинарных смесей метана с этаном, пропаном и бутаном от состава смесей, температуры и давления. Получение таких данных в физических экспериментах применительно к микропримесям затруднено из-за больших ошибок в определении адсорбированных концентраций микропримесей. Численные методы позволяют добиваться существенно более высоких точностей. Количественное совпадение рассчитанных методом молекулярной динамики данных с данными физического эксперимента было доказано ранее [2].

Методика эксперимента описана в работах [3,4]. В ячейку, схема которой представлена на рисунке 1, помещалась микропора, образованная двумя квадратными графеновыми пластинами $l=5 \times 5 \text{ нм}$ (атомы водорода на границах микропоры на рисунке не показаны) и 10000 молекул смесей. Все расчеты проводились для конкретного микропористого угля ЛЦН, используемого для адсорбционного аккумулирования метана [5]. Для этого угля рассчитывалось число модельных микропор, шириной

$h=1.38\text{nm.}$, в 1 грамме угля и усредненные по 800 мгновенных снимков количества адсорбированных в микропорах углеводородов (ммоль·грамм угля ЛЦН).

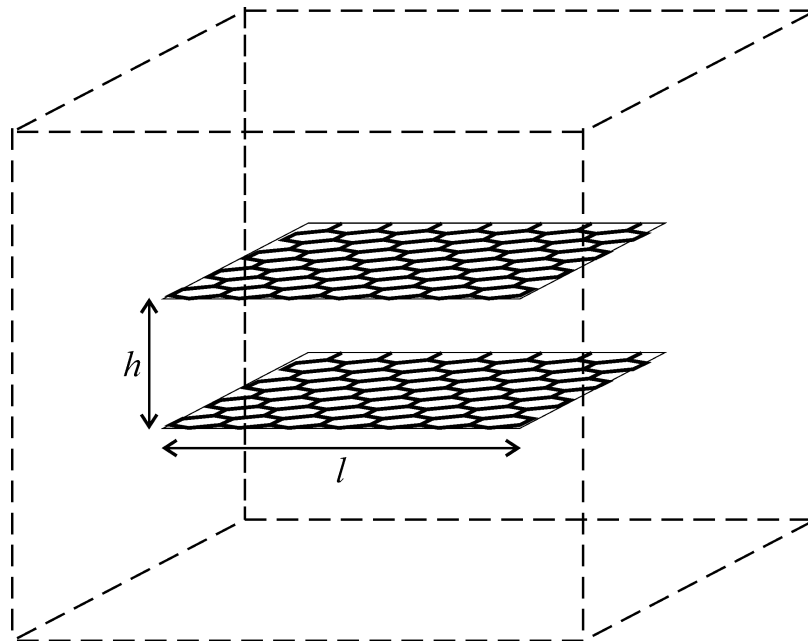


Рис. 1. Ячейка с микропорой шириной h , образованной двумя графеновыми поверхностями 5×5 нм. Атомы водорода на границах поверхностей не указаны.

По этим данным рассчитывались коэффициенты разделения (уравнение (1)) этана, пропана и бутана с метаном при адсорбции соответствующих смесей, содержащих 95, 97, 99% метана, при исходных давлениях смесей 10, 30. 70 и 100 атм и постоянных температурах 273, 303 и 333К.

$$K = \frac{X_1(1 - Y_1)}{Y_1(1 - X_1)} \quad (1),$$

где X_1 , Y_1 - мольные доли этана, пропана и бутана в адсорбционной и газовой фазах соответственно.

Относительные ошибки расчетов коэффициентов разделения составляли 2–3% для смесей, содержащих 95 и 97% метана, и увеличивались до 8-9% для смесей с 99% метана. Интервалы изменения составов, давлений и температур выбраны в соответствии с условиями транспортировки природного газа, наиболее подходящими для разработки технологий выделения этана, пропана и бутана из смесей с метаном.

В качестве примера в таблице 1 приведены соответствующие данные для смесей метана с бутаном. Аналогичные данные получены для смесей метана с этаном и пропаном.

Таблица 1. Адсорбированные количества ($\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$) и коэффициенты разделения при адсорбции смесей бутана и метана на угле ЛЦН при различных давлениях и температурах.

T=273K									
Содержание метана - 95 мол. %			Содержание метана - 97 мол. %			Содержание метана - 99 мол. %			
p, атм	Метан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Бутан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Коэфф. разд.	Метан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Бутан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Коэфф. разд.	Метан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Бутан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Коэфф. разд.
10	4.1	0.2	1.2	4.5	0.3	2.3	4.5	0.1	3.1
35	7.2	1.0	3.3	8.3	0.7	3.8	8.7	0.2	4.0
70	7.9	2.3	12.2	8.5	1.1	8.7	9.1	0.5	6.2
100	7.8	2.7	14.9	10.0	1.4	9.5	11.6	0.7	12.7
T=303K									
Содержание метана - 95 мол. %			Содержание метана - 97 мол. %			Содержание метана - 99 мол. %			
p, атм	Метан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Бутан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Коэфф. разд.	Метан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Бутан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Коэфф. разд.	Метан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Бутан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Коэфф. разд.
10	2.6	0.2	1.9	2.8	0.3	4.2	2.9	0.1	3.6
35	6.0	1.1	3.3	6.3	0.8	5.9	6.9	0.2	4.0
70	6.5	2.3	12.2	7.5	1.2	9.6	8.9	0.4	8.3
100	6.7	2.6	14.7	8.5	1.4	11.7	9.8	0.4	9.2
T=333K									
Содержание метана - 95 мол. %			Содержание метана - 97 мол. %			Содержание метана - 99 мол. %			
p, атм	Метан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Бутан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Коэфф. разд.	Метан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Бутан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Коэфф. разд.	Метан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Бутан, адс. $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Коэфф. разд.
10	1.9	0.4	4.6	1.8	0.3	5.9	2.1	0.2	6.7
35	4.9	0.8	4.8	5.0	0.7	6.2	5.2	0.3	7.3
70	5.3	2.2	13.1	6.5	1.2	10.4	7.4	0.4	8.1
100	5.9	2.4	13.6	7.1	1.5	12.6	8.3	0.5	11.2

Сильное изменение коэффициентов разделения и с давлением, и с температурой делает весьма перспективным использование «безрегенерационных» технологий для выделения пропана, бутана и этана из природного газа.

Таким образом, приведенные в данной работе данные являются важной базовой информацией для разработки технологий адсорбционного выделения примесей легких углеводородов из метана.

Литература

1. Khamizov R. Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. //Reactive and Functional Polymers. 2010. V. 70, P. 521–530.
2. Анучин К.М. Дисс. канд. хим. наук. 2011г., Москва. ИФХЭ РАН
3. Гумеров М.Р., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Толмачев А.М. //Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 115–119.
4. Гумеров М.Р., Фоменков П.Е., Кузнецова Т.А., Толмачев А.М. //Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56 (в печати)
5. Pribylov A.A, Shevchenko A.O., *et.al.* //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. Vol. 55, No. 2, pp. 211–216.

В.В. Угрозов, профессор Финансового университета при Правительстве РФ, д. физ.-мат. наук: Следует отметить, что работа интересная и полезная, особенно с точки зрения развития теории адсорбции смесей.

Доклад 2

ТРЕХ-АГРЕГАТНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ: ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ

Товбин Ю.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр-т, 31, tovbinuk@mail.ru*

Сегодня для каждого агрегатного состояния (газа, жидкости и твердого тела) строятся свои молекулярные модели, отражающие его основные признаки [1-6]. Наиболее развиты модельные уравнения для давления в газовой фазе, что позволило объяснить с помощью вириальных уравнения состояния (УС) многочисленные экспериментальные данные на основе простейших моделей межмолекулярного взаимодействия в газах. Для жидкости и твердого тела до настоящего времени не удавалось сформулировать общих уравнений УС из-за сложности одновременного описания пространственного распределения молекул и учета характера их движений в каждой из фаз, поэтому использовались разные версии более простых модельных подходов, которые позволяют описать экспериментальные данные по УС для плотных фаз [1–6]. Для вычисления УС необходимо знать любой из термодинамических потенциалов в виде функции своих параметров [7,8]. Например, если известна Гельмгольца энергия (свободная энергия) F как функция T и V , то давление находится как $(\partial F / \partial V)_{T,V} = -P$.

Сосуществующие фазы отличаются плотностями, поэтому методы, ориентированные на УС одного из агрегатных состояний, могут не дать их самосогласованного совместного описания. Вопрос о существовании УС общего для пара и жидкости был в центре внимания, так как задачи паро – жидкостного равновесия активно исследовались. В теории интегральных уравнений было показано, что метод Боголюбова [9] для расчета давления в объемной фазе может быть применен и для переходной области их раздела [10–13]. Это позволило дать однотипные выражения для расчета давления в двух объемных фазах (совпадающие с выражением из теоремы вириала [1]) и профиля локальных давлений внутри границы раздела при нахождении

поверхностного натяжения (ПН). Однако эти выражения не были до конца реализованы из-за сложности решения интегральных уравнений для унарных и парных функций распределений (пренебрегая корреляциями, этот путь реализуется в методе функционала плотности). Учет корреляций был реализован [6, 14–16] в рамках модели решеточного газа (МРГ) [8, 17–19], использующей дискретное описание пространственного распределений молекул соизмеримых размеров.

В докладе дан анализ состояния молекулярной теории, ориентированной на описание трех-агрегатных систем с единой точки зрения, включая их три объемные фазы и три вида границ раздела фаз: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость [20]. Теория, разработанная на основе МРГ, обеспечивает единую структуру выражения для давления не только трех разных агрегатных объемных состояний, но и внутри их переходных областей границ раздела. Наличие вакансий в МРГ позволяет использовать ее для всех концентраций компонентов многокомпонентной смеси от нулевых, характерных для разреженного газа, до единицы (в мольных долях), характерных для твердого тела. Теория учитывает межмолекулярные взаимодействия соизмеримых по размеру компонентов и изменение средних длин связей между частицами плотной фазы в квазихимическом приближении, описывающем прямые корреляций. Данный подход является единственным, который гарантирует равноточное описание как самих трех агрегатных состояний, так и их границ раздела фаз. Это позволяет сопоставить концепции механики и термодинамики при введении понятия о ПН.

Самосогласованное описание молекулярных распределений и УС достигается с помощью единой структуры уравнений на локальные парциальные химические потенциалы, которая следует из производной свободной энергии Гельмгольца по числу молекул рассматриваемого сорта, и определяет пространственное распределение компонентов многокомпонентной смеси в неоднородной системе. Та же система уравнений позволяет рассчитать полные и локальные давления через производную свободной энергии Гельмгольца по объему и/или через микроскопические уравнения Гиббса-Дюгема (в зависимости от степени общности учета микроскопических свойств компонентов). МРГ дает равноточное описание по плотности всех неоднородных областей системы, поэтому сегодня область применимости МРГ расширена до полного

соответствия термодинамике Гиббса, в которой впервые были введены представления о многофазных системах и их границах раздела. Выражения для локальных давлений определяют величину ПН на границах раздела фаз трех видов: пар – жидкость, твердое – пар и твердое жидкость [21].

Для корректного описания равновесного ПН по Гиббсу следует использовать определение ПН, как избыточную свободную энергию на границе раздела фаз. Внутри пористых материалов теория должна отражать, что полное равновесие системы представляет собой обязательное одновременное выполнение трех частных равновесий механического, теплового и химического, поэтому необходим учет времен релаксаций установления этих частных равновесий. Т.е. состояние сосуществующих фаз в порах должно удовлетворять теории конденсации Янга-Ли (для твердых фаз – симметричным правилам отбора Ландау), а на свойства переходной области равновесной границы любой кривизны в каждом слое дополнительно накладываются условия химического и механического равновесий.

Данная теория включает в себя уравнения состояния адсорбентов, как частный случай упругости твердых тел, и их границ раздел фаз [22], а также теории для описания распределения мобильных фаз в поле адсорбента. Расчет механических характеристик в неоднородных системах проводится через уравнения локальных парциальных изотерм, которые имеют единую структуру в разных областях общей неоднородной системы. Проведен анализ описания деформированных твердых фаз в термодинамике с позиции концепции о фазовом равновесии, учитывающей реальные времена релаксации импульса и массы. Показано, что основные положения равновесной термодинамики и механики сплошных сред взаимно исключают друг друга.

Рассмотрена микроскопическая теория описания внутренних и внешних деформаций дефектных одно- и многокомпонентных систем. Установлено, что существование внутренних деформаций твердых тел связано с заторможенностью перемешивания компонентов по пространству системы. Проанализирована применимость моделей механики для расчета ПН границ раздела фаз с позиции молекулярно-кинетической теории. Получено, что уравнение Лапласа несовместно с условиями равновесия сосуществующих фаз на искривленных границах пар – жидкость, но может быть

использовано для описания механического равновесия в системах с промежуточной пленкой между соседними фазами (в отсутствие между ними химического равновесия). Сформулирована методика расчета неравновесных аналогов поверхностных характеристик (свободной энергии Гельмгольца, химического потенциала, поверхностного натяжения) твердых растворов, отражающая внутренние деформации границ твердых тел и влияние внешних нагрузок.

При описании мобильных фаз внутри пористых систем речь идет об исследовании влияния поверхностного потенциала стенок пор (щелевидных, цилиндрических и других) на пространственное распределение плотности внутри переходной области границы жидкость-пар и на пространственное распределение локальных значений ПН [21] в широком диапазоне температур. Это позволяет исследовать распределения молекул в области контактного угла и роль потенциала стенки в этих областях. Обсуждаются вопросы по методам моделирования генезиса твердых пористых тел и влияние предыстории на характеристики адсорбции и состояние адсорбента.

Идеи этой модели использованы для описания двухуровневой структурной модели мезопористых тел и расчета распределений адсорбата в заданной структуре адсорбента [23]. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде гранулы/зерна пористого материала с заданной функцией распределения, связанных между собой пор разного типа и размера. На молекулярном уровне МРГ позволяет равнозначно описывать молекулярные распределения адсорбата в сосуществующих фазах пара и жидкости и на границе раздела между ними. Она позволяет проводить моделирование адсорбционных процессов с учетом неинертности адсорбента, описывая характеристики адсорбента, связанные с его формированием и изменением в ходе процесса адсорбции, в том числе и с его деформацией.

Так как в пористых адсорбентах затруднены прямые наблюдения и измерения всех характеристик, то данная теория впервые обеспечивает моделирование всех свойств трех контактирующих фаз и возможность прогноза адсорбционных систем. Возможность получения локальной информации о ПН, отражающей размерные и энергетические особенности пористых систем, значительно превосходит возможности термодинамического подхода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 18-03-00030а).

Литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. (Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley. 1954.)
2. Мейсон Э., Сперлинг Т. Виримальное уравнение состояния, пер. с англ., М.: 1972. 282с.
3. Хир К. Статическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с.
4. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела, пер. с англ., т. 1-2, М.: Мир, 1979.
5. Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика, пер. с англ., 2 изд., М.: Мир, 1980. 544 с.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987. 336с.
7. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982.
8. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp.Inc., 1956.)
9. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 109 с.
10. Buff F. P. // Zs. Electrochem. 1952. V. 56. P.311.
11. McLellan A.G. // Proc. Roy. Soc. A, 1952. V. 213. P.274.
12. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
13. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
14. Lane J.E. // Austr. J. Chem. 1968. V.21. P.827.
15. Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К. // Коллоид. Ж. 1985. Т.47. № 6. С.1110.
16. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 1992. Т.66. №5. С.1395.
17. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело, М.: Наука, 1990. 288с.

18. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624с.
19. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408с.
20. Товбин Ю.К. //ЖФХ 2006. Т.80. №10. С.1753.
21. Товбин Ю.К. //ЖФХ, 2020, Т.94, № 8, С. 1131.
22. Товбин Ю.К. //Материалы интернет - симпозиума «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», 14–18 октября 2019 года, Москва, Россия. С.9.
23. Товбин Ю.К. //ЖФХ, 2020, Т. 94. № 11. С. 1740.

А.А. Фомкин, зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, д. физ.-мат. наук:

1. Интересная, актуальная и полезная работа.
2. Желательно пояснить, как в предлагаемом подходе определяется сама адсорбция, поскольку полученные результаты будут существенно зависеть от этого определения. В практическом плане таких определений может быть множество. Выбранное определение должно давать возможность проверки полученных результатов термодинамическими методами, особенно при высокой плотности равновесной фазы, а также в критической области, и при наличии адсорбционной деформации адсорбента.
3. Было бы целесообразно привести пример применения разработанной концепции для адсорбционных систем.

Ответ автора: Построение уравнений состояния является областью разработок молекулярной статистической теории, которая оперирует функциями распределений молекул в изучаемой системе. В адсорбционных системах распределения молекул в полях поверхностного потенциала определяются потенциальными функциями взаимодействия между молекулами и между молекулами и адсорбентом. Это означает, что сама величина адсорбции определяется как полное содержание молекул по отношению к обсуждаемому объему системы.

В пористых телах можно выделить общий объем пор при рассмотрении величины адсорбции по отношению к содержанию адсорбата в объемной фазе, и приповерхностные области вблизи поверхности адсорбента, когда адсорбция определяется по отношению в области вне действия поверхностного потенциала, по отношению к которым можно вводить понятие адсорбции. В обоих случаях дополнительно следует учитывать фактор возможной конденсации адсорбата как в объемах пор, так и на поверхностях адсорбентов, что приводит к формированию границ раздела фаз адсорбата.

Разработанный подход к единому методу описания распределений компонентов трех-агрегатных систем опирается на полученные в последнее время условия описания равновесных границ раздела [19]. Эти условия являются более точными, чем используемые ранее [7,12,13]. Все предыдущие формулировки теорий по описанию

искривленных границ раздела фаз молекул приводили к образованию метастабильных состояний, что искажает величины поверхностного натяжения. В настоящее время этот дефект в термодинамических и статистических трактовках устранен [19].

Полученный единый способ описания границ раздела фаз позволяет приступить к анализу эффектов адсорбционной деформации в пористых телах, т.к. устранены различия в термодинамических трактовках поверхностного натяжения твердых тел. Это собственно и позволило сформулировать сам факт построения уравнений состояния в трех-агрегатных системах с учетом присутствия трех типов попарных границ раздела фаз [21–23] (см. также доклад 8).

Данная теория обобщает возможности приложений молекулярной теории к многочисленным практическим приложениям, обсужденным в монографии [18].

Доклад 3

ENTROPY-MULTIFRACTAL ANALYSIS REAL SURFACES WITH FACTOR NONIDEALITY OF SYSTEMS

Makarevich N.A.

*Military Academy of the Republic of Belarus. Minsk. E-mail: nikma@tut.by
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk.*

Into the mathematical entropy-multifractal apparatus for the analysis of real systems introduced the generalized factor of nonideality of systems (GNF). New expressions are obtained for information entropies with a fractional ($0 \div 1$) moment of order, i.e. entropy factor of nonideality g_S for the analysis of self-organized quasi-equilibrium structures in the Renyi and in the Tsallis formalism.

Entropy-fractal approach is one of the universal tools for analyzing complex systems of the most diverse nature [1], which operates with mutually complementary concepts:

– entropy (S) as a measure of randomness and as a measure of missing information on the state of the system (L. Boltzman, J. Gibbs, C. Shannon, N. Kolmogorov, A. Renyi, K. Tsalles, etc.);

– fractal with its key characteristic (d -fractal dimension) - extremely ordered, self-similar and scale invariant structure (Cantor, Hausdorf, M. Mandelbrot, etc.) [1].

The important criterion of real systems GNF g is the generalized factor of non-ideality of systems (g as a thermodynamic characteristic [2] connecting the ideal and real models of systems logically fits in the entropy-fractal mathematical apparatus. Two competitive (opposite in sign and action) processes: order ($-\beta_{ord}$) \leftrightarrow chaos ($+\alpha_{nord}$); attraction ($-$) \leftrightarrow repulsion ($+$); compression ($-$) \leftrightarrow expansion ($+$); clustering ($-$) \leftrightarrow decay ($+$), etc. always act in real systems.

GNF (g) is introduced into classical equations (models) suitable for studying ideal systems, processes, etc. in order to use them to describe real systems. For example, it can be introduced in the equations that correspond to the laws of Henry, Raoul, Vant-Hoff, Gibbs, Coulomb, Hooke and many other equations (mathematical models) to describe the behavior of real physical systems in natural-science fields of knowledge. At the same time, g itself can also be in the form of constant or equations of any complexity. But with the obligatory condition that,

besides the unit, g includes mathematically and physically sound, different in sign and action, relative characteristics of the processes: $\beta_{ord} \equiv 1/n \sum_i^n \beta_i$ and $\alpha_{nord} \equiv 1/n \sum_i^n \alpha_i$.

In general, g can be defined by β_{ord} and α_{nord} [2]

$$g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}, \quad (1)$$

or through the probabilities $p_i(\alpha, \beta)$ of random variables α, β of opposite events $\langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle$

$$g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle = 1 + \langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle, \quad (2)$$

where $p'_i(B, A) = \langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle$ is the mathematic expectation of events B and A.

Strictly mathematically, the factor g is defined through the quantities: “M is measure, ε is size (scale), d is dimension” in the form of the ratio of the measures of real is $\ln M^*$ and ideal states is $\ln M_0$ of the object: $g_{th} = \ln M^* / \ln M_0 = d / D$. Here d and D are the fractal and euclidean dimensions.

GNF clearly fixes any deviations in the system under study from ideality when comparing the experimental and theoretical (obtained by the classical equation) dependence.

The author [2] proposes to introduce the factor g into the equations describing self-organized structures of essentially nonequilibrium systems, i.e. fractal structures.

To substantiate the connection between S , d and g , we need to refer to some of the accepted provisions of the modern entropy-fractal theory, such as the Hausdorff-Besikovich dimension, the mass one, etc. with the transition to an ensemble having a whole continuum of fractal dimensions is a fractal

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\sum_{i=1}^N p_i^q \varepsilon_i^\tau)^n = c, \quad (3)$$

where $p_i(\varepsilon_i)$ is the probability of creating a fractal by the generator ε at the n -th level of a self-similar set with the number of elements (a) equal N_i^n and the set of indicators $\tau = \tau(q)$ forming the scaling size distribution of clusters, q is Rényi order, $0 < c < \infty$ is a constant.

A fractal object can be any surface.

Relationships of fractal dimensions with entropies (L. Boltzmann, J. Gibbs, C. Shannon, A.N. Kolmogorov, A. Renyi, K. Tsallis, and others) are established when considering the limit

$$d = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} S(a) / \ln(1/\varepsilon), \quad (4)$$

where the entropy $S(a)$ can be: $S^{(B)}$ – Boltzmann, $S^{(K)}$ – Kolmogorov, $S^{(R)}$ – Renyi, $S^{(Ts)}$ – Tsallis, etc.

New expressions are obtained for information entropies with a fractional ($0 < g_S < 1$) moment of order, i.e. entropy factor of nonideality g_S for the analysis of self-organized quasi-equilibrium structures in the Renyi formalism

$$S_{g_S}^{M-Rn}(p) = \frac{R}{1-g_S} \ln \sum_i^N p_i^{g_S} \quad (5)$$

and in the Tsallis formalism

$$S_{g_S}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1-\sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{g_S})}{g_S-1} \quad (6)$$

with an application to study the adsorption and thermodynamic properties of nanoporous materials.

The establishment of a functional relationship between g_S , S and d is important for the entropy-multifractal analysis of self-organized structures of simple and complex systems and processes, including technological ones.

For example, this concerns surface modification with directed energy effects, such as ionic, electron and laser beams, thermochemical treatment, sol-gel coating, plasma electrolytic oxidation, etc. [3].

REFERENCES

1. J. Feder. Fractals, Plenum, New York (1988)
2. Makarevich N.A. The nonideality factor in classical equations for gases and condensed systems. DAN Belarus 2016 T.60, No. 1, С 94-101
3. Surface modification of materials by ion implantations for industrial and medical applications, VIENNA, 2000. IAEA-TECDOC-1165. ISSN 1011-4287. © IAEA, Austria.2000

В.В. Узоров, профессор Финансового университета при Правительстве РФ, д.физ.-мат. наук: Работа интересная и полезная, но имеются опечатки, а также в формуле (3) не определено значение c .

Автор: представлен исправленный вариант.

Доклад 4

РАЗВИТИЕ ПОДХОДА К ОЦЕНКЕ МАКСИМАЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН АДСОРБЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

Школин А.В.*, Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., А.Л. Пулин,

Яковлев В.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, Россия, * e-mail: shkolin@bk.ru*

Взаимодействие «адсорбент–адсорбат» приводит к реакции, внешне проявляющейся в деформации, которая обычно для углеродных адсорбентов по величине не превышает процента [1,2]. При этом адсорбционная деформация расширения при давлениях близких к давлению насыщенного пара достигает максимального значения, что в пределе может привести к разрушению гранул адсорбента и ухудшению динамических характеристик адсорбции. Кроме того, адсорбционная деформация при высоких давлениях влияет на поведение термодинамических функций адсорбции [3, 4].

Ввиду отсутствия четких представлений о поведении деформации адсорбентов для широкого ряда адсорбционных систем, необходимо развивать подходы к оценке величин деформации и её влияния на промышленные адсорбционные процессы. Предпочтительным представляется исследование крайнего случая – максимальных величин адсорбционной деформации микропористых адсорбентов в изотермических условиях, что может позволить развить систему сравнения адсорбентов с целью определения наиболее долговечных адсорбентов в том или ином технологическом процессе.

В работе на основе подхода, представленного в [5] были проведены оценки максимальных величин деформации углеродных адсорбентов и цеолитов при адсорбции углеводородов. Для расчета в первом приближении были приняты следующие допущения: при высоких заполнениях в микропорах образуются молекулярные ассоциаты высокой плотности, близкой к плотности жидкости; при приведенных температурах $T/T_{cr} > 0.8$ средняя плотность адсорбата в микропорах

близка к плотности жидкости [6]; считали, что деформация адсорбента изотропна, а на линии насыщения $p=p_s$ свойства адсорбата термодинамически эквивалентны свойствам свободной жидкости, то есть внутреннее давление π равно кинетическому давлению в жидкости $P_{кин}$ [7]. Уравнение для расчета относительной линейной адсорбционной деформации, определяемой в эксперименте для случая предельной адсорбции (деформации) на линии давления насыщенного пара имело вид (1).

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{p=p_s} = \frac{\gamma_a}{3} (P_{кин} - p) = \frac{\gamma_a}{3} \left(-T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p / \left(\frac{dv}{dp}\right)_T - p \right) \quad (1)$$

v – удельный объем жидкости; p – внешнее давление газа; γ_a – сжимаемость

$$\text{адсорбционной системы } \gamma_a = 3 \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{p=p_s} / (P_{кин} - p) .$$

Используя результаты экспериментальных измерений $(\Delta l/l_0)_{p=p_s}$, адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции нормальных углеводородов n -пентана и n -гептана при $p=p_s$, рассчитали его сжимаемость. Результаты расчетов и экспериментальных измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сжимаемость микропористого углеродного адсорбента АУК

Система	T , К	$T/T_{кр}$	$P_{кин}$, бар	$(\Delta l/l_0)_{p=p_s}$ <i>эксперимент</i>	$\gamma_a \cdot 10^6$, бар ⁻¹	γ_a / γ_m
АУК– n -C ₇ H ₁₆	273.1	0.50	2530	0.65	7.4	2.5
	293.0	0.54	2420	0.55	7.0	2.3
АУК– n -C ₅ H ₁₂	243.0	0.52	2520		8.0	2.7
	273.1	0.58	2350	0.60	7.8	2.6
	293.0	0.62	2180	0.55	7.8	2.6

Здесь $\gamma_m = 3 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹ – сжимаемость непористого графита [8]. Данные для построения таблицы взяты из [9, 10.].

Из таблицы 1 следует, что средняя сжимаемость адсорбента АУК, как пористого твердого тела, близка к постоянству при исследованных температурах, не зависит от свойств адсорбата и при адсорбции углеводородов n -C₅H₁₀ и n -C₇H₁₆ в среднем

составляет $\gamma_a^{\text{АУК}} = 7.7 \cdot 10^{-6} \pm 0.3 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$. По сравнению с непористым графитом, сжимаемость адсорбента АУК в среднем выше в 2.5 раза.

Таким образом, описываемый подход может быть принят для предварительной оценки предельной адсорбционной деформации адсорбента.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием ИФХЭ РАН N 0067-2019-0011, государственный регистрационный номер АААА-А19-119111590053-4.

Литература

- 1 Fomkin A.A., Shkolin A.V., Pulin A.L., Men'shchikov I.E., Khozina E.V. Adsorption-Induced Deformation of Adsorbents // Coll. J. 2018. V.80. №5. P.578-586
- 2 Gor G.Y., Huber P., Bernstein N., Adsorption-induced deformation of nanoporous materials—A review // Appl. Phys. Rev. 4, 011303 (2017)].
- 3 Shkolin A.V., Fomkin A.A., Potapov S.V. Thermodynamics of krypton adsorption on microporous carbon adsorbent at high pressures // Russian Chemical Bulletin. 2017. V. 66, № 4, P. 607-613
- 4 Shkolin A.V., Fomkin A.A. Thermodynamics of methane adsorption on the microporous carbon adsorbent ACC // Russ. Chem. Bull., 2008. V.57, No.9, P.1799–1805
- 5 Fomkin A.A., Shkolin A.V., Pulin A.L., Men'shchikov I.E., Khozina E.V. Adsorption-Induced Deformation of Adsorbents // Coll. J. 2018. V.80. No 5. P.578–586
- 6 Dubinin M.M., Fomkin A.A., Seliverstova I.I., Serpinsky V.V. // Proceedings of the 5-th International conference on zeolites. Naples, Italy. 1980. P.468.
- 7 Гуггенгейм Е.А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. 7 Л.-М.: ГНТИ. Хим. Литературы, 1941.
- 8 Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука. 1974. 90.
- 9 Школин А.В., Фомкин А.А. Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции *n*-гептана // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т.49. №4. С.345–351.
- 10 Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. Адсорбционно стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции *n*-пентана // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2011, Т.47, №. 5, С.451–457

М.Б. Алехина, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, д. хим. наук: В работе изложены результаты экспериментов по определению адсорбционной деформации гранул микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции *n*-пентана и *n*-гептана. Показано, что в температурном интервале 243–293 К средняя сжимаемость адсорбента АУК при адсорбции углеводородов близка к постоянству и не зависит от

свойств адсорбата. Авторы развивают подходы к оценке величин деформации при адсорбции различных веществ на микропористых адсорбентах и её влияния на промышленные адсорбционные процессы.

Результаты работы имеют реальный практический и научный интерес. В дальнейших работах авторов хотелось бы увидеть возможные корреляции величин адсорбционной деформации микропористых адсорбентов во время адсорбции со сроками их эксплуатации в реальных условиях. Следовало бы указать размеры гранул адсорбента АУК.

Ответы авторов: Величины адсорбционной деформации микропористых адсорбентов безусловно зависят от параметров реализации процессов: давления, температуры, величин адсорбции. Поскольку пористые структуры в общем случае являются метастабильными, то со временем из-за деградации пористой структуры, их адсорбционная активность должна падать, а адсорбционная деформация уменьшаться. Скорость деградации структуры увеличивается, когда адсорбент работает и претерпевает деформацию сжатия – расширения в реальном адсорбционном процессе. Для традиционных адсорбентов, таких как активные угли, цеолиты эти процессы развиваются относительно медленно. Относительно быстрая деградация характерна для силикагелей. Это особенно заметно в процессах осушки. Важное значение имеет состав газовой смеси, пропускаемой через слой адсорбента. В настоящее время, мы развиваем подходы к описанию адсорбционной деформации микро- и мезопористых адсорбентов при адсорбции веществ с различающимися физико-химическими свойствами. В перспективе, при проектировании адсорбционных технологических процессов предполагается использовать полученные результаты для прогноза сроков эксплуатации адсорбента в технологических процессах. - В экспериментальных исследованиях адсорбционной деформации адсорбента АУК использовался моноблок адсорбента цилиндрической формы диаметром 11,4 мм и высотой 54 мм. Масса блока составляла около 6.63 г. В работе параметры гранулы не указаны, т.к. работа нацелена на развитие подходов к описанию максимальных величин адсорбционной деформации при равновесной адсорбции, а экспериментальные данные, приведенные в работе, используются для сравнения с результатами расчетов. Опечатки исправлены.

Доклад 5

АЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА КАК МОДЕЛИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Чугреев А.Л.

*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4.
tchougreff@phycche.ac.ru*

Углеродные сорбенты являются наиболее распространёнными в практике со времён Н.Д. Зелинского: они наиболее легкодоступны в плане сырья для их получения — уголь, сажа, графит, органические отходы — и недороги. Однако, они очень сложны в плане структурной характеристики, так как по большей части аморфны и пространственные структуры их остаются неизвестными. Поэтому поиск углеродных сорбентов с желаемыми свойствами представляет собой сложную проблему. Применение технологий численного (цифрового) моделирования свойств сорбентов и изотерм адсорбции с учётом деталей атомарной структуры возможных сорбентов, а также их многообразной модификации, в процессе приготовления, позволило бы существенно сократить затраты на разработку сорбентов, обладающих требуемым набором характеристик.

Применяемые в настоящее время расчётные методы, основанные на приближении функционала плотности, отличаются высокими требованиями к вычислительным ресурсам и малой скоростью расчёта, что ограничивает их массовое применение. Для преодоления этого ограничения нами был разработан высокоэффективный метод дедуктивной молекулярной механики [1, 2]. В работе [3] он был протестирован на примере относительной стабильности алмаза и графита. В отличие от большинства теоретических исследований, проводимых численно, нами была применена аналитическая модель для выяснения фундаментальных причин квазивырожденности аллотропов с очень разными схемами связей. Получены выражения для относительных энергий аллотропов и доказано несколько общих утверждений относительно структуры материалов. Проведённый анализ показывает квазивырожденное основное электронное состояние для графита и алмаза при 0 К. Численные оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными и недавними результатами численного моделирования,

несмотря на то что получены с существенно (на два порядка) меньшими вычислительными затратами. Распространение предложенной трактовки на аллотропы кремния также оказалось весьма успешным.

В случае аллотропов углерода некоторые общие формулировки могут быть проверены безотносительно параметров дедуктивной молекулярной механики. Показано, что среди четырехжды координированных аллотропов кубическая структура алмаза представляет истинный минимум независимо от параметров. В случае аллотропов, в которых некоторые C–C связи оказываются более прочными, чем в алмазе, выигрыш в энергии компенсируется обязательным присутствием в том же аллотропном соединении более слабых связей, что приводит к общему увеличению энергии по отношению к алмазу.

В работе [4] предложенный подход был расширен на четырехжды координированные аллотропы углерода и разработан пакет программ ADAMAS [5], с помощью которого можно рассчитывать энергии аллотропов и их упругие свойства (модули упругости). Программа доступна для использования через портал NetLaboratory <https://netlab.cartesius.info> для зарегистрированных пользователей. Обзор результатов опубликован в [6]. По итогам проведённых исследований можно заключить, что нами создан эффективный метод расчёта энергий любых структур, образуемых атомами углерода, в том числе и низкосимметричных неупорядоченных сорбентов на его основе, пригодный для использования при их целенаправленном поиске.

Литература

1. A.M. Tokmachev and A.L. Tchougréeff, Int. J. Quant. Chem. 88, 403 (2002).
2. A.L. Tchougréeff and A.M. Tokmachev, Int. J. Quant. Chem. 96, 175 (2004).
3. I.V. Popov, A.L. Görne, A.L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 10961 (2019).
4. I.V. Popov, V.V. Slavin, A.L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 18138 (2019).
5. <https://netlab.cartesius.info/doxygen/adamas/index.html>
5. И.В. Попов А.Л. Чугреев, Р. Дронсковски, Low Temperature Physics/Фізика низьких температур, 2020, т. 46, No 7, с. 781–798.

Доклад 6

СВОЙСТВА ИЗОЛИНИИ ПОЛОВИННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В ЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ

Ларин А.В.

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Ленинский пр., 31. e-mail: larin@phycbe.ac.ru

Уже в первом решении линейной динамики адсорбции численным методом в рамках модели слоя равновесной адсорбции была обнаружена линейность изолинии или изопикны половинной концентрации, которая не исходила из точки начала координат [1]. Этот вывод был подтвержден и в аналитическом решении, полученном также на основе модели слоя равновесной адсорбции [2]. Целью работы является уточнение свойств изолинии половинной концентрации в линейной динамике адсорбции.

Выходные кривые в интервале изменения относительной длины слоя адсорбента от 1 до 10 вычисляли для констант модели слоя равновесной адсорбции b , равных 0.5, 1, 2 и 5 с^{-1} . Далее, для каждой константы b определяли коэффициенты линейного уравнения для изопикны половинной концентрации:

$$t = k_b n + a_b, \quad (1)$$

где t – время появления половинной концентрации, n – относительная длина слоя адсорбента, k_b и a_b – коэффициенты линейного уравнения.

Оказалось, что во всех случаях наблюдается абсолютная линейность изученных уравнений с $R^2 = 1$. Исходя из полученных коэффициентов, были рассчитаны отрезки, отсекаемые этими прямыми на оси относительной длины слоя адсорбента. Оказалось, что отрезки были приблизительно равными и изменялись от 0.315 до 0.296. Здесь, наверное, следует повторить измерения с более высокой точностью фиксации времени появления анализируемой концентрации.

Значения тангенса угла наклона k_b уравнения (1) при возрастании b от 0.5 до 5 с^{-1} уменьшаются, примерно, от 2 до 0.2. Эти результаты собраны на рисунке, из которого видно, что результаты весьма похожи на гиперболу. Действительно, в координатах $1/k_b$ от b они образуют линейную зависимость:

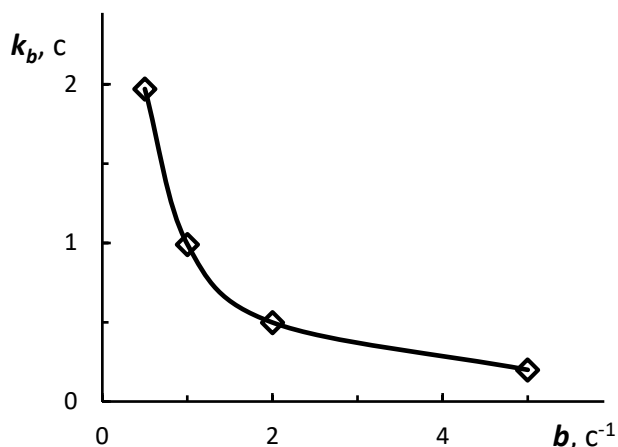


Рисунок.

Зависимость тангенса угла наклона уравнения (1) от величины константы b .

$$1/k_b = 1.0004b + 0.008 \quad (2)$$

Коэффициент детерминации уравнения (2) также равен 1.

Обнаруженные свойства изопикн адсорбции половинной концентрации в линейной динамике адсорбции ранее не рассматривались. Эти свойства позволяют более точно оценивать процессы адсорбционного концентрирования. Кроме того, появляется возможность оценки адсорбционных констант в линейной динамике адсорбции с использованием половинной концентрации, но в этом случае потребуется проведение по крайней мере двух экспериментальных исследований с разными по длине слоями адсорбента.

Работа выполнена по проекту РАН № 01201355854.

Литература:

1. Ларин А.В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983. № 6. С. 1235.
2. Ларин А.В., Полуниин К.Е. Инж.-физ. журн. 1998. Т. 71. № 5. С. 784.

В.В. Угрозов, профессор Финансового университета при Правительстве РФ, д. физ.-мат. наук: Полагаю, что начало тезиса следует скорректировать. Так «Уже в первом решении ...» означает, что были и другие ...? Тогда в чем новизна результатов работы и ее оригинальность. Автору следует кратко дать введение в проблему и отметить ее практическую важность (которая оказалась в конце тезиса) и новизну.

1. Автору следует скорректировать понятия введенных в тезисе констант. Так понятие константа подразумевает ее постоянное значение, а в тексте тезиса константа b может принимать несколько значений (значит она зависит от каких-то параметров и является функцией от них). Аналогично в одном месте текста

- автор называет - k_b и a_b параметрами линейного уравнения (1), а в другом k_b и a_b – константы этого уравнения, которые зависят от параметра (константы???) b .
2. Рис. следует обозначить под номером 1 ; изменить название графика , так зависимость константы от константы звучит весьма странно и написать подпись под графиком.
 3. Полагаю, что следует также скорректировать следующие выражения: «Оказалось, что во всех случаях наблюдается абсолютная линейность изученных уравнений с $R^2 = 1$.». В тезисе только одно уравнение (2). «Оказалось, что отрезки были приблизительно равными и изменялись от 0.315 до 0.296.» «Результаты собраны (наверно, лучше представлены) ...» . «... результаты весьма похожи на гиперболу?»»
 4. Следует привести более свежие ссылки.

Работа интересная и полезная, желательно устранить отмеченные замечания.

Ответ автора: Замечание, касающееся использования терминов константы и параметры вместо коэффициентов линейного уравнения, учтено. Текст исправлен. Ответы по пунктам рецензии.

1. Новизна состоит в том, что «Уже в первом решении ... численным методом в рамках модели слоя равновесной адсорбции...». Просто надо дочитать.
2. Исправления внесены.
3. Для одного рисунка номер можно не ставить. Подпись рисунка корректна.
4. В тезисах два уравнения. Используя уравнение (1) получены четыре набора коэффициентов этого уравнения.
5. В тезисах представлены все известные работы, в которых анализируется изолиния половинной концентрации, не исходящая из начала координат.

Доклад 7

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ НА МИНИМИЗАЦИЮ ИНТЕРВАЛОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ В МЕТОДЕ МОМЕНТОВ

Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва,
119071, Ленинский пр., 31. e-mail: larin@phycche.ac.ru*

Метод хроматографии широко используется для получения информации об адсорбционных свойствах твердых материалов. При этом вычисления кинетической и адсорбционной констант часто проводятся методом моментов. При вычислениях моментов возникают ошибки, связанные с завышением интервалов интегрирования. Нами предложен методологический подход, связанный с получением зависимостей фиксированных ошибок расчета моментов от относительной длины слоя адсорбента. Проведенное в [1] исследование минимизации интервала интегрирования при одном фиксированном значении константы Генри привело к получению таких функций, которые удовлетворительно линеаризуются. Актуальным становится вопрос об общем характере полученных зависимостей. Целью работы является выявление возможного влияния константы Генри на вид функций фиксированных ошибок вычисления моментов от относительной длины слоя адсорбента (n).

Кривые элюирования (КЭ) рассчитывали в соответствии с уравнением, используемым в модели слоя равновесной адсорбции. При анализе возможного влияния константы Генри на вид функций ошибок использовали моделирование КЭ при трех значениях константы b . Полагали, что изменение b связано только с константой Генри. Для произвольного интервала времени рассчитывали центры тяжести и далее, сравнивая с истинным их значением, определяли относительную ошибку вычисления. Расчеты проводили отдельно для левой и правой частей от максимума КЭ. Положение интервала интегрирования связывали с позицией максимума КЭ. Для левой части КЭ интервал интегрирования изменяется от T_l до бесконечности, а для правой части от нуля до T_r . Рассчитанные ошибки вычисления моментов сопоставлялись с исправленным временем удерживания t'_R . Другой нормированной величиной стало отношение

концентраций в точке фиксации интервала интегрирования к максимуму КЭ $c_{max}:c_l$ и c_r . Полученные результаты собраны в таблице.

Таблица. Значения нормированных параметров при ошибке вычисления центра тяжести (t_c), равной 1 %, для левой и правой частей КЭ при $n = 4$.

b, c^{-1}	T_l/t'_R	c_l/c_{max}	T_r/t'_R	c_r/c_{max}
0.303	0.289	0.204	3.676	0.016
0.9	0.289	0.204	3.676	0.016
3	0.289	0.204	3.676	0.016

Полученные результаты, в которых нормированные величины совпадают и не зависят от константы b , доказывают, что зависимости фиксированных ошибок определяются только относительной длиной слоя адсорбента.

Далее, для этих же интервалов интегрирования, были рассчитаны ошибки вычисления второго центрального момента μ_2 и n . Оказалось, что ошибка их вычисления увеличилась, но не стала зависимой от константы b . Это означает, что при вычислении высших моментов интервалы интегрирования увеличиваются, но в любом случае оптимальный интервал интегрирования не зависит от константы Генри, а определяется относительной длиной слоя адсорбента n .

В целом, полученные результаты подтверждают основной вывод модели слоя равновесной адсорбции о том, что форма фронтальной кривой или кривой элюирования определяется только относительной длиной слоя адсорбента и изотермой адсорбции.

Литература:

1. Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 563.

В.В. Узрзов, профессор Финансового университета при Правительстве РФ, д. физ.-мат. наук: Работа интересная и полезная, замечаний нет.

Доклад 8

ГАЗОПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ С УЧЕТОМ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ГАЗА

Угрозов В.В.^{1,2}, Филиппов А.Н.³

¹Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, департамент математики 123995 Москва, ул.Щербаковская, 38 e-mail: yugr@rambler.ru

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 29

³Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная разработка новых высокопроизводительных газоразделительных композиционных мембран с тонкими селективными слоями, наносимыми на пористую подложку (рис.1) порождает необходимость уточнения традиционных теоретических представлений о мембранном газопереносе, путем учета дополнительных физико-химических процессов, влияющих на данный процесс. Одним из них является кинетика адсорбции диффундирующего газа на поверхности селективного слоя мембраны, влияние которой на газоперенос через композиционную мембрану ранее не был исследован.

Цель данной работы состояла в изучении газопереноса через композиционную мембрану с учетом конечной скорости кинетики адсорбции газа.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ С УЧЕТОМ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ

В работе был исследован газоперенос через композиционную мембрану от селективного слоя - $i = 1$, контактирующего с газом при давлении p_{in} , к пористой подложке - $i = 2$, внешняя поверхность которого контактирует с газом при давлении p_{out} , причем $p_{in} > p_{out}$ (рис.1).

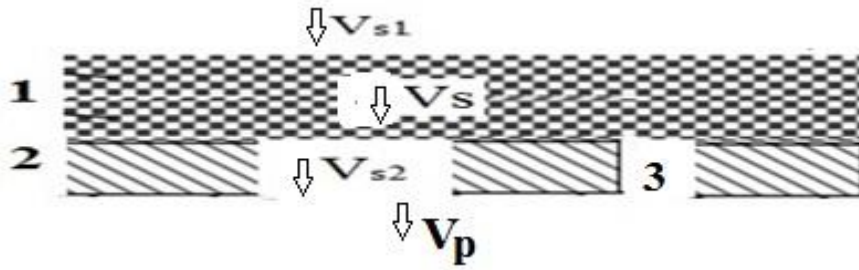


Рис.1. Схематическое изображение композиционной мембраны.

1- Селективный слой, 2 пористая подложка, 3- поры.

Предполагалось, что перенос газа лимитируется двумя механизмами: скоростью кинетики адсорбции на внешних поверхностях селективного слоя и диффузией в селективном слое и подложке.

Потоки индивидуального газа, на поверхностях селективного слоя с учетом конечной скорости адсорбции описываются следующими выражениями

$$V_{s1} = (k_{a1}p_{in} - k_{d1} \cdot c_{s1}(0))S_m, \quad V_{s2} = (k_{d2} \cdot c_{s2}(l) - k_{a2}\tilde{p}_2)S_p, \quad (1)$$

где V_{s1} , V_{s2} – газные потоки, проникающего в селективный слой и покидающий селективный слой на границе с подложкой соответственно, k_{a1} , k_{d1} – коэффициенты скорости адсорбции и десорбции на внешней поверхности селективного слоя, S_m – площадь поверхности селективного слоя мембраны, $c_{s1}(0)$ – концентрация газа на внешней поверхности селективного слоя, $c_{s2}(l)$ – концентрация в селективном слое и \tilde{p}_2 – давление газа в поверхностных порах на границе селективный слой/подложка, S_p – площадь открытых поверхностных пор пористой подложки.

Газоперенос через селективный полимерный слой описывался в рамках модели растворение - диффузия. Тогда диффузионный поток газа через селективный слой - V_s имеет вид

$$V_s = Q_s((c_{s1}(0) - c_{s2}(l_s)))S_m, \quad (2)$$

где $Q_s = \frac{P_s}{l_s}$, $P_s = D_s K_s$ – проницаемость и коэффициент проницаемости селективного слоя, D_s , и K_s – коэффициенты диффузии и растворимости газа в селективном слое соответственно, l_s – толщина селективного слоя.

Поток газа через подложку- V_p лимитируется Кнудсеновской диффузией и описывается следующим выражением

$$V_p = Q_p(\tilde{p}_2 - p_{out})S_p, \quad (4)$$

где $Q_p = \frac{D_{Kn}}{l_p}$ - проницаемость подложки, D_{Kn}, l_p - коэффициент Кнудсеновской диффузии и толщина пористого слоя соответственно, $\varepsilon = S_p/S_m$ - поверхностная пористость подложки.

Выражение для потока диффундирующего газа через композиционную мембрану имеет вид:

$$V_c = Q_c(p_{in} - p_{out})S_m, \quad (5)$$

где $Q_c = P_c/l_c$, P_c и l_c - проницаемость, коэффициент проницаемости и толщина композиционной мембраны соответственно.

Из системы уравнений (1)-(5), с учетом непрерывности потока газа через мембранные слои (т.е. $V_{s1} = V_s = V_{s1} = V_c$), было получено обобщенное уравнение газопереноса через композиционную мембрану

$$\frac{1}{Q_c} = \left(\frac{1}{Q_{a1}} + \frac{1}{Q_{a2}} + \frac{1}{Q_s} + \frac{1}{Q_p} \right) \quad (6)$$

где $1/Q_{a1} = \frac{1}{k_a}$, $1/Q_{a2} = \frac{1}{k_a \varepsilon}$.

Заметим, что уравнение (6) является обобщением известного уравнения модели сопротивления газопереноса через композиционную мембрану, поскольку впервые позволяет учитывать влияние скорости кинетики адсорбции газа на газоперенос через композиционную мембрану.

Из анализа (6) показано, что при сравнимых временах скорости кинетики и диффузии влияние кинетики и пористой структуры подложки может быть заметным особенно при малых значениях поверхностной пористости. При лимитировании диффузии (например, в случае толстых селективных слоев), подложка не оказывает влияния на газопроницаемость композиционной мембраны, а при лимитировании кинетики влияние кинетики сорбции и поверхностной пористости становится определяющим для газопроницаемости.

Для оценки адекватности предложенной модели воспользуемся параметром $\beta = \frac{Q_c}{Q_{sv}}$, характеризующий степень отклонения проницаемости композиционной мембраны - Q_c от проницаемости полимера, такой же толщины, что и селективный слой данного

полимера, наносимый на подложку $-Q_{sv}$, вследствие влияния кинетики адсорбции и пористой структуры подложки.

Показано, что влияние толщины селективного слоя на параметр β описывается простым выражением вида

$$\frac{1}{\beta} - 1 = \frac{l_d}{l_s} \quad (7)$$

где $l_d = \frac{D_s(1+\frac{1}{\epsilon})}{k_d}$ – диффузионно-кинетическая толщина селективного слоя мембраны.

Для количественного подтверждения полученной зависимости с помощью (7) выполнен анализ экспериментальных данных, параметра β для индивидуальных газов: CO_2 , H_2 и N_2 в зависимости от толщины селективного слоя l_s .

Как видно из рис.2, соотношение (7) хорошо согласуется с экспериментальными данными.1

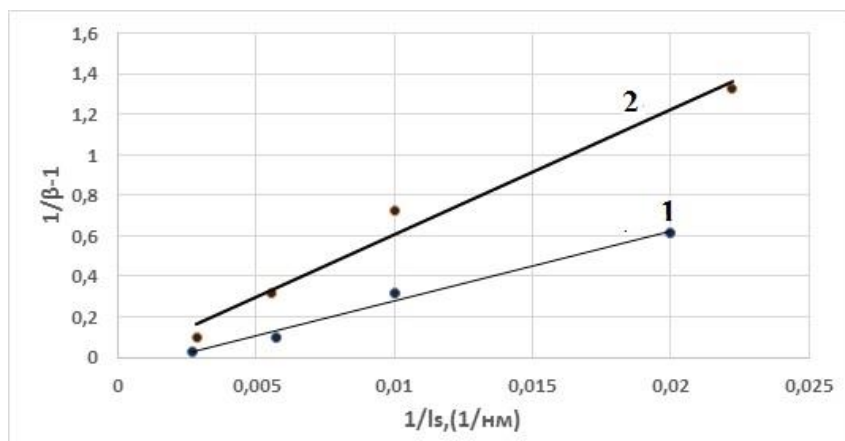


Рис.2. Зависимость $\frac{1}{\beta} - 1$ от $\frac{1}{l_s}$ в случае композиционной мембраны с подложкой (полисульфон-PES) и селективным слоем: 1-Teflon® AF1600, 2- Hyflon® AD-80.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (проект № 20-08-00661).

А.В. Ларин, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и исследования сорбентов, ИФХЭ РАН, д. хим. наук: В докладе анализируется влияние кинетики адсорбции на газоперенос через композиционные мембраны. Впервые получено уравнение (7) влияния толщины селективного слоя на предложенный параметр. Показано, что уравнение (7) очень хорошо согласуется с экспериментальными данными переноса ряда газов через композиционные мембраны. Работа заслуживает высокой оценки. Одно замечание или вопрос. Что такое пор под номером **3** на рис. 1?

Ответ авторов: Номер 3 на рис.1 введен формально для обозначения одной из пор в пористой подложке.

Доклад 9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПАР – ЖИДКОСТЬ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр-т, 31
tovbinyk@mail.ru*

Моделирование равновесных и динамических процессов распределения мобильных компонентов в полидисперсных материалах (адсорбентах, абсорбентах, катализаторах, мембранах, композитах и т.д.), обладающих широкой степенью неоднородности, вызванных пористой, зеренной и смешанной пористо – зеренной структурой реальных материалов, невозможно без знания поверхностного натяжения мобильных фаз. Поверхностное натяжение определяет характер пространственного распределения мобильных фаз внутри твердых остовов полидисперсных матриц. В таких матрицах затруднены прямые наблюдения и измерения всех характеристик, поэтому требует разработка достаточно точной теории, обеспечивающей надежное моделирование свойств мобильных компонентов и, особенно, поверхностного натяжения.

В данной работе продолжают исследования, начатые для щелевидных пор в работе [1], по разработке методики расчета поверхностного натяжения на границе пар – жидкость в пористых системах, и их моделированию. Рассмотрены пористые системы на базе цилиндрических пор переменного сечения и с изменением ориентации оси поры, а также начат анализ влияния ограниченности объема пор на характеристики границы раздела фаз в изолированных порах, ограниченных по своему объему.

Напомним, что в работе [2] показано, что все существующие методы поверхностного натяжения [3–6] являются некорректными, так как не соответствуют термодинамическому определению Гиббса [7] как избыточной величине свободной энергии границы раздела фаз по отношению к свободным энергиям сосуществующих фаз. В работах [8,9] было сформулирован способ расчета поверхностного натяжения по Гиббсу: расчет объемного состояния сосуществующих фаз должно удовлетворять теории конденсации Янга–Ли [10], а на свойства переходной области равновесной

границы любой кривизны в каждом слое дополнительно накладываются условия химического и механического равновесий.

При понижении температуры адсорбционной системы в порах происходит конденсация адсорбата, и на границах раздела паровой и жидкостной областей внутри пор формируется искривленный мениск [11]. Расчет проводится в рамках модели решеточного газа, учитывающего прямые корреляции взаимодействующих молекул адсорбата в квазихимическом приближении [8–11].

Как и в работе [1], в ходе расслаивания пар – жидкость учитывается формирование полислойной пленки адсорбата на искривленной поверхности стенки поры как в паровой, так и в жидкой фазах. Мениски между паровой и жидкостной фазами внутри цилиндрических пор представляют собой области сосуществования трех фаз пара, жидкости и твердого тела. Все свойства фаз зависят от энергии связи адсорбата между собой и с атомами твердого тела.

Разработан метод локализации областей трехфазного контакта и описание свойств этих областей. Обсуждаются предложения по алгоритмизации аппроксимирующих построений областей трехфазного контакта, и подходы для расчета линейного натяжения в пористых системах по сравнению с аналогичной величиной для двумерных капель.

Разработана методика расчета поверхностного натяжения в цилиндрических порах, отвечающая указанным выше условиям и позволяющая анализировать свойства менисков пар – жидкость в связанных системах пор при варьировании энергетики, ширины и геометрии пор. Эта методика, обобщающая методику расчета [12], включает в себя расчет распределений молекул адсорбата на мягкой модели решеточной структуры жидкостной системы, как функции температуры, плотности и поиск средних длин связей этой структуры, которые определяют механическое равновесие молекул в сложной геометрии искривленного мениска между двумя стенками поры .

Сформулированы критерии на организацию расчетов в области трех-агрегатного контакта твердое – жидкость – пар и исследованы размерные эффекты для величин контактного угла в зависимости от ширины поры. Рассмотрена устойчивость

перемычки в цилиндрических пористых системах в зависимости от длины участка и энергетики стенок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 18-03-00030а).

Литература

1. *Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К.* // Материалы интернет-симпозиума «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов» 14–18 октября 2019 года, Москва, Россия. Стр.12–14.
2. *Товбин Ю.К.* //ЖФХ 2018. Т. 92. № 6. С.853.
3. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
4. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
6. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387с.
7. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584с.
8. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ, 2018. Т.92. № 12. С.1902.
9. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ, 2019. Т.93. № 9. С.1311.
10. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404с.
11. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624с.
12. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е.* //Химическая физика, 2007, Т.26, № 9, С.98.

В.В. Угрозов, профессор Финансового университета при Правительстве РФ, д. физ.-мат. наук: Представленная работа интересна и важна.

INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON MICROPOLAR FLUID FLOW IN A TUBE ENCLOSING AN IMPERMEABLE CORE WITH A POROUS LAYER

Filippov A.N. *, Khanukaeva D.Yu. **

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)

Leninskii pr., 65-1, Moscow, 119991 Russia

*e-mails: * filippov.a@gubkin.ru, ** khanuk@yandex.ru*

In this research work, we have investigated the Stokesian flow of a micropolar fluid in a cylindrical tube enclosing an impermeable core coated with porous layer in the presence of magnetic field. The axis of the cylinder is taken along the direction of fluid flow and the uniform magnetic field is applied in the direction perpendicular to the axis of the cylinder. Using appropriate boundary conditions, fluid velocities, micro-rotational velocities and stresses are evaluated for corresponding fluid flow regions. Expressions for volumetric flow rate through the annulus and the filtration velocity are obtained. Graphs of linear (\mathbf{v}) and micro-rotational ($\mathbf{\omega}$) velocities and flow rate Q for various values of different parameters are plotted and discussed.

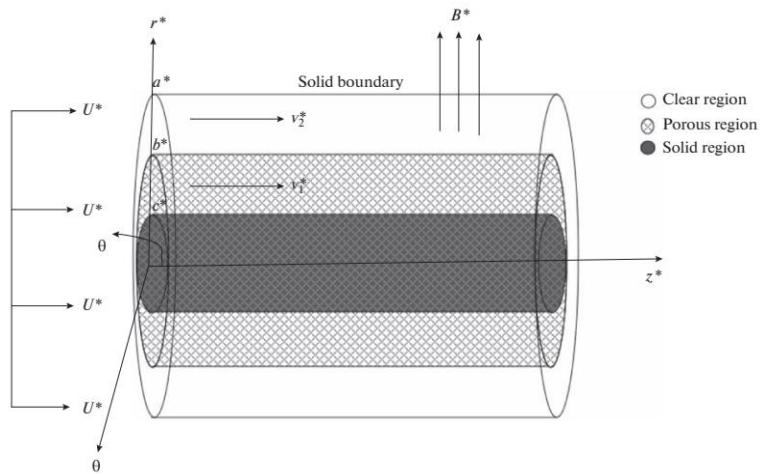


Figure 1. Geometry of the problem.

Consider the steady, incompressible, electrically conducting micropolar fluid flowing with uniform velocity U^* along the axial direction in a cylindrical tube of radius a^* enclosing a concentric cylindrical solid core of radius c^* which is covered with porous cylindrical layer of radius b^* (Fig. 1). The common axis of the cylindrical shell is taken along z^* -axis and the

uniform magnetic field \mathbf{B}^* ($B^* = |\mathbf{B}^*|$) is applied in the direction perpendicular to the axis of the cylinder. The fluid flow takes place under the influence of constant pressure gradient P along the direction of the fluid motion. We assume that magnetic Reynolds number is exceedingly small and external electric field \mathbf{E}^* is absent so that the induced electric current can be neglected.

The non-dimensional form of the governing equations inside the porous cylinder ($\lambda < r < l$) are:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_1 = 0, \quad (1)$$

$$\nabla p_1 + \left(\frac{\eta^2}{1-M^2} + H_1^2 \right) \mathbf{v}_1 - \frac{M^2}{1-M^2} \nabla \times \boldsymbol{\omega}_1 + \frac{1}{1-M^2} \nabla \times \nabla \times \mathbf{v}_1 = 0, \quad (2)$$

$$\boldsymbol{\omega}_1 - \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}_1 + \frac{L^2(1-M^2)}{M^2} \nabla \times \nabla \times \boldsymbol{\omega}_1 - \frac{W^2(1-M^2)}{M^2} \nabla (\nabla \cdot \boldsymbol{\omega}_1) = 0. \quad (3)$$

Similarly, the field equations outside the porous cylinder ($l < r < 1$) are,

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_2 = 0, \quad (4)$$

$$\nabla p_2 + H_2^2 \mathbf{v}_2 - \frac{M^2}{1-M^2} \nabla \times \boldsymbol{\omega}_2 + \frac{1}{1-M^2} \nabla \times \nabla \times \mathbf{v}_2 = 0, \quad (5)$$

$$\boldsymbol{\omega}_2 - \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}_2 + \frac{L^2(1-M^2)}{M^2} \nabla \times \nabla \times \boldsymbol{\omega}_2 - \frac{W^2(1-M^2)}{M^2} \nabla (\nabla \cdot \boldsymbol{\omega}_2) = 0. \quad (6)$$

Here, $H_1 = B^* a^* \sqrt{\sigma_1^* / \mu^*}$ is the Hartmann number ($0 \leq H_1 < \infty$), $M = \sqrt{\kappa^* / (\kappa^* + \mu^*)}$ is the micropolar parameter ($0 \leq M < 1$) and $L = \sqrt{(\delta^* + \varepsilon^*) / (2\mu^* a^{*2})}$ is couple stress parameter ($0 \leq L < \infty$), $W = \sqrt{(\delta^* + \alpha^* - \varepsilon^*) / (2\mu^* a^{*2})}$, $\eta = (a^*)^2 / k^*$ is the permeability parameter, k^* – specific permeability of the porous layer, μ^* and κ^* are viscosity coefficients and α^* , δ^* , ε^* are angular viscosity coefficients of the micropolar fluid, and $\lambda = c^* / a^*$, $l = b^* / a^*$, $\Lambda = \sigma_1^* / \sigma_2^*$, $H_2 = H_1 / \sqrt{\Lambda}$, σ_i^* ($i=1,2$) – conductivities of a porous layer and pure liquid.

The system of governing equations (1)–(6) should be completed by the following boundary conditions: no slip ($v_1=0$) and no spin ($\omega_1=0$) at the surface of impermeable cylinder $r=\lambda$; continuity of the velocity, microrotation, couple and tangential stresses at porous-liquid interface $r=l$; no slip ($v_2=0$) and no spin ($\omega_2=0$) at solid boundary $r=1$. The boundary value

problem was solved analytically [1], and Fig.2 shows the graphical behavior of the flow rate (Q) with respect to parameter l for the various values of permeability parameter (η) and Hartmann number (H_1).

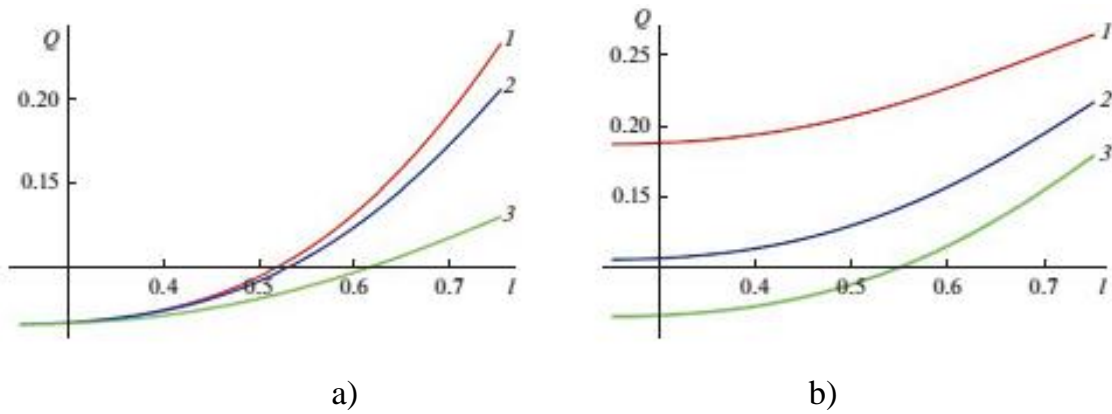


Fig. 2. Flow rate Q in dependence on l : $\eta=0.2$ (1), 2 (2), 5 (3), $H_1=0.2$ (a) and $H_1=1$ (1), 1.5 (2), 2 (3), $\eta=3$ - (b); $M=0.15$, $L=0.5$, $\Lambda=0.04$, $P_1=P_2=-3$, $\lambda=0.2$.

The flow rate Q increases with increasing specific permeability k^* (when η decreases) and will vanish for small values of specific permeability. As the parameter l is smaller than 0.5, then flow rate is negative, i.e. backward flow will exist (Fig. 2a). Fig. 2b represents that when magnetic parameter within the porous region increases (i.e. Hartmann number H_1 increases) then rate of flow Q will decrease. It is necessary to mention that velocity v decreases with an increase in the values of Hartmann number H_1 which is coincided with our paper on hydrodynamic permeability of a membrane built up with partly porous cylinders having an impermeable core [2]. Interesting thing is that the velocity obtains its maximum value in the region that is outside the porous cylinder. For every considered value of H_1 velocity increases till a maximum value (i.e. vertex of parabola) and due to parabolic behavior in the velocity profile, v decreases and vanishes at the surface of outer cylinder.

This study was financially supported by RFBR (project # 19-08-00058).

References

1. Deo S., Maurya D.K., Filippov A.N. Influence of Magnetic Field on Micropolar Fluid Flow in a Cylindrical Tube Enclosing an Impermeable Core Coated with Porous Layer // Colloid J. 2020. V.82(6). P.24–35.
2. Tiwari A., Deo S., Filippov A. Effect of the Magnetic Field on the Hydrodynamic Permeability of a Membrane // Colloid J. 2012. V.74(4). P.515–522.

MICROPOLAR FLOW SIMULATION IN MODIFIED MEMBRANES

Khanukaeva D.Yu. *, Filippov A.N. **

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)

Leninskii pr., 65-1, Moscow, 119991 Russia

*e-mails: * khanuk@yandex.ru, ** filippov.a@gubkin.ru*

The idea of the cell method in mathematical modeling of membrane processes is the replacement of porous medium by the assemblage of identical cells. Consequently, the flow problem should be solved in a single cell. The interaction of cells with each other is accounted by setting special boundary conditions at the outer cell surface. The flows of viscous and micropolar liquids were earlier considered in cylindrical and spherical cells of various compositions. The review of the results for Newtonian liquids are given in [1], an example of the cell modeling of a fibrous membrane in a micropolar liquid flow is presented in [2]. It is worth noting that applications of micropolar liquids, which represent fluids with the microstructure, are actively developed in the last decades. Micropolar fluids are potentially promising in the filtration modeling as they represent peculiarities of liquid-structure interactions important at the microscale.

The consideration of various geometry of the cell is aimed at simulation of various types of membranes and regimes of their operation. An unmodified membrane can be described by a simple solid-liquid construction. While the membrane modified by an intrusion of some material, a fouled membrane or a degraded membrane is usually presented as a porous or solid-porous matrix filled with liquid. In the present paper we discuss the conditions for stresses and couple stresses at the liquid-porous interface and their principal influence on the flow pattern inside a porous core of the cell.

A traditional cylindrical cell is considered. It includes a porous core of radius b (region 1) and a coaxial shell filled with the micropolar liquid (region 2). The outer cell radius c divided by the core radius b relates to the membrane effective porosity.

The micropolar flow in region 2 is governed by the system of the continuity equation, momentum equation and moments of momentum equation, which in the Stokes approximation and in the absence of external forces and couples look like

$$\begin{aligned}
& \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = 0, \\
& -(\mu + \kappa) \nabla \times \nabla \times \mathbf{v}_2 + 2\kappa \nabla \times \boldsymbol{\omega}_2 = \nabla P_2, \\
& -(\delta + \zeta) \nabla \times \nabla \times \boldsymbol{\omega}_2 + 2\kappa \nabla \times \mathbf{v}_2 - 4\kappa \boldsymbol{\omega}_2 = 0,
\end{aligned} \tag{1}$$

where subscript 2 corresponds to region 2, $\mathbf{v}, \boldsymbol{\omega}$ are the linear and angular velocity vectors respectively, P is applied pressure, $\mu, \kappa, \delta, \zeta$ are viscosity coefficients of the micropolar medium.

Filtration of the micropolar liquid in region 1 is governed by the system, where the momentum equation contains an additional Darcy-type term and includes two more parameters: the porosity ε and the permeability k of the porous medium:

$$\begin{aligned}
& \nabla \cdot \mathbf{v}_1 = 0, \\
& -\left(\frac{\mu}{\varepsilon} + \frac{\kappa}{\varepsilon}\right) \nabla \times \nabla \times \mathbf{v}_1 + \frac{2\kappa}{\varepsilon} \nabla \times \boldsymbol{\omega}_1 - \frac{\mu + \kappa}{k} \mathbf{v}_1 = \nabla P_1, \\
& -(\delta + \zeta) \nabla \times \nabla \times \boldsymbol{\omega}_1 + 2\kappa \nabla \times \mathbf{v}_1 - 4\kappa \boldsymbol{\omega}_1 = 0,
\end{aligned} \tag{2}$$

subscript 1 implies the values referred to the first region.

Systems (1) and (2) were solved analytically. Two different boundary value problems were investigated. The condition of the solution finiteness is used inside the porous region. The condition of the flow uniformity is set at the outer cell surface, i.e. the flow velocity $\mathbf{v}(m)$ is equated to the velocity \mathbf{U} of the incoming uniform flow. Besides, a condition of the no-couple stress is assumed at this hypothetical liquid surface, although other conditions are also possible at this boundary. The continuity of the linear and angular velocity vectors at the porous-liquid interface is a natural condition from the mechanical point of view. Finally, the conditions dealing with stresses and couple stresses should be set at this surface. The traditionally used continuity of the normal stress in the flow passing the interphase boundary is provided by the assumption of the negligible volume deformation of the porous obstacle. The condition of the tangential stress continuity assumes the negligible shear deformations which compensate the tangential load exerted by the obstacle and, hence, the jump of tangential stresses for the liquid elements. The couple stresses of the liquid elements are substantially connected with its microstructure and the curvature-twist deformations. If the liquid couple stress remains continuous at the interface boundary, it may imply that a considered porous medium does not violate the liquid microstructure. Thus, the jumps of the tangential stress and couple stress at

the liquid-porous interface investigated in the present work correspond to physically different types of liquid interaction with porous core of the cell. Consequently, one obtains different regimes of the membrane operation.

The effect of the tangential stress jump at the liquid-porous boundary is demonstrated by the stream field in Fig.1a. One can see a circulatory motion inside the core, resembling the motion of two immiscible liquids, although a partial penetration of the filtrate into the outer layers of the core can be seen in Fig.1a. Such a flow pattern may take place when the core has a gel nature and behaves as a liquid differing from the filtrating one. The jump of the couple stress at the core surface, on the opposite, almost does not affect the flow. The streamlines in this case (Fig.1b) correspond to the flow over a rigid porous body. Thus, even one boundary condition is a perspective tool for modeling different types of membranes, having rigid matrix or modified up to a gel-like structure.

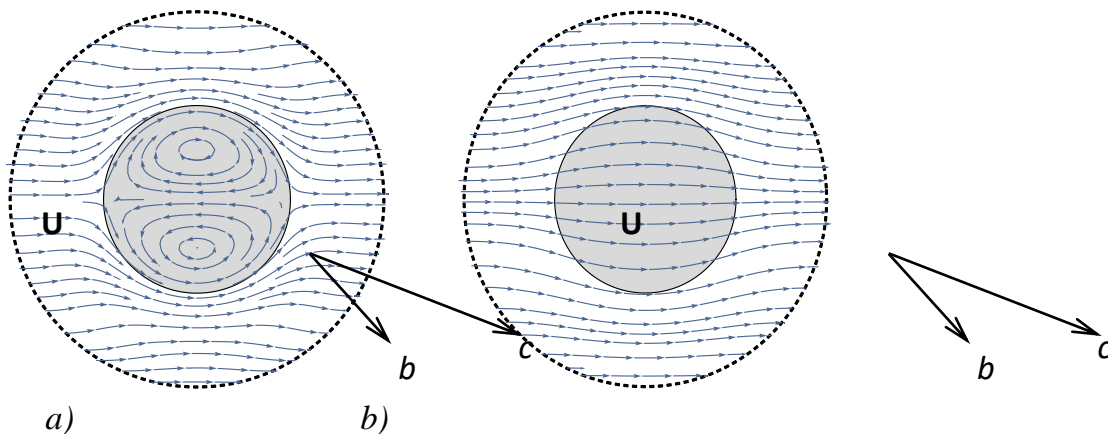


Fig. 1. Flow patterns in the cells with the condition of the tangential stress jump (a) and the couple stress jump (b) at the porous-liquid interface; $c = 2b$; $\varepsilon = 0.75$; $k = b^2$.

References

1. Deo S., Filippov A.N., Tiwari A., Vasin S.I. and Starov V. M. Hydrodynamic permeability of aggregates of porous particles with an impermeable core // *Adv. Coll. Interface Sci.* 2011. V.164(1), P.21-37.
2. Khanukaeva D.Yu., Filippov A.N., Yadav P.K., Tiwari A. Creeping flow of micropolar fluid through a swarm of cylindrical cells with porous layer (membrane)// *J. Molec. Liq.* 2019. V.294, 111558.

Доклад 12

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОБЕДНЕННЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТАН-ЭТАН В СУПЕРМИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ

Гайдамовичюте В.В., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН*

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: shkolin@bk.ru

Адсорбционный метод является одним из наиболее перспективных для создания энергоэффективных систем разделения газов и паров. Однако детали такого разделения на микропористых адсорбентах недостаточно изучены.

Наиболее востребованным, в практическом плане, является разделение смеси метана и этана, что определяется с одной стороны сравнительно небольшим содержанием этана в метане, а с другой стороны, широкой областью применения этана в промышленности.

Для определения оптимальных условий процесса адсорбционного разделения углеводородов, в частности метана и этана, необходимо иметь представления о структуре и свойствах вещества в микропорах адсорбента. В связи с этим, в работе численным методом молекулярной динамики предложена модель микропоры углеродного адсорбента, ранее анализировавшаяся методом ТОЗМ [1], образованная двумя слоями графенов, расположенными на расстоянии 1.56 нм, отсчитанном по центрам атомов углерода. Таким образом, ширина микропоры составила 1.42 нм. Краевые атомы углерода в графенах связаны с атомами водорода. Ячейка моделирования представляла собой параллелепипед, в котором одна из осей была ограничена плоскостями, размещенными по центрам атомов углерода в плоскости слоев графенов и имела размер 1.56 нм. Боковые грани ячейки моделирования имели размер 10 нм. На грани ячейки моделирования накладывали периодические граничные условия. В ячейку моделирования размещали различное количество молекул метана и этана, таким образом, чтобы мольное соотношение метан/этан в ячейке моделирования было постоянным и составляло 95/5 %. Моделирование проводилось в

микрoканоническом (N, V, E) ансамбле при постоянной температуре. Температура эксперимента составляла 298 К. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории временем 2×10^{-9} с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с.

Результаты молекулярно-динамического моделирования показали, что адсорбция компонентов смеси имеет разные механизмы, рис. 1–3. Первоначально в области малых и средних заполнений до 100–200 молекул в ячейке моделирования сорбируется преимущественно метан (рис.1). Адсорбция этана мала. Адсорбированные молекулы метана и небольшое количество молекул этана в области малых заполнений, до 100 молекул смеси в системе моделирования, преимущественно группируются у поверхностей графенов (рис. 2а). Молекулы этана располагаются ближе к краям графенов, вероятно в следствие наличия потенциальных барьеров на выходе из микропоры [2]. С ростом количества молекул в системе моделирования молекулы метана практически полностью заполняют ближайшие слои у поверхности графенов, а молекулы этана перемещаются ближе к середине поры вследствие нарастания сил межмолекулярного притяжения этан-этан. При этом с увеличением количества молекул в ячейке моделирования от 200 до 1000 шт, количество молекул метана, адсорбированных в поре близко к постоянству, а адсорбция этана плавно растет, постепенно заполняя центральную часть поры.

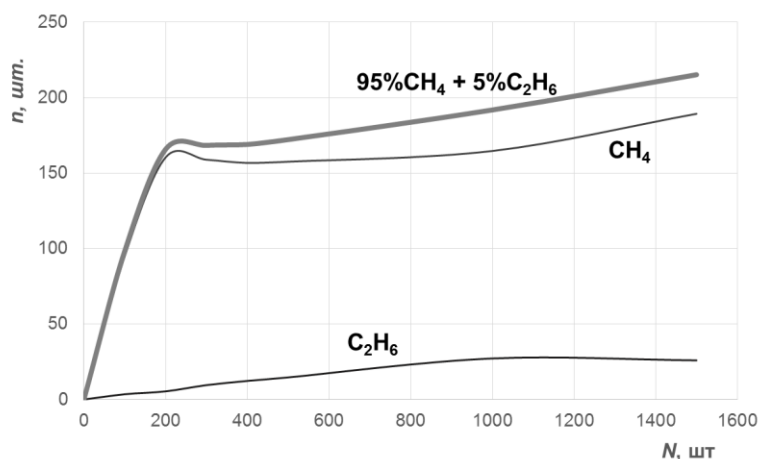


Рис. 1. Зависимость количества адсорбируемых молекул n метана CH_4 , этана C_2H_6 и их смеси $95\%\text{CH}_4 + 5\%\text{C}_2\text{H}_6$ от количества молекул смеси в ячейке моделирования N .

При увеличении количества молекул в системе моделирования больше 1000, наблюдается дальнейший рост адсорбции молекул метана с незначительным понижением адсорбции этана, что, вероятно связано с процессом заполнения молекулами метана центральной части поры и вытеснением ими молекул этана.

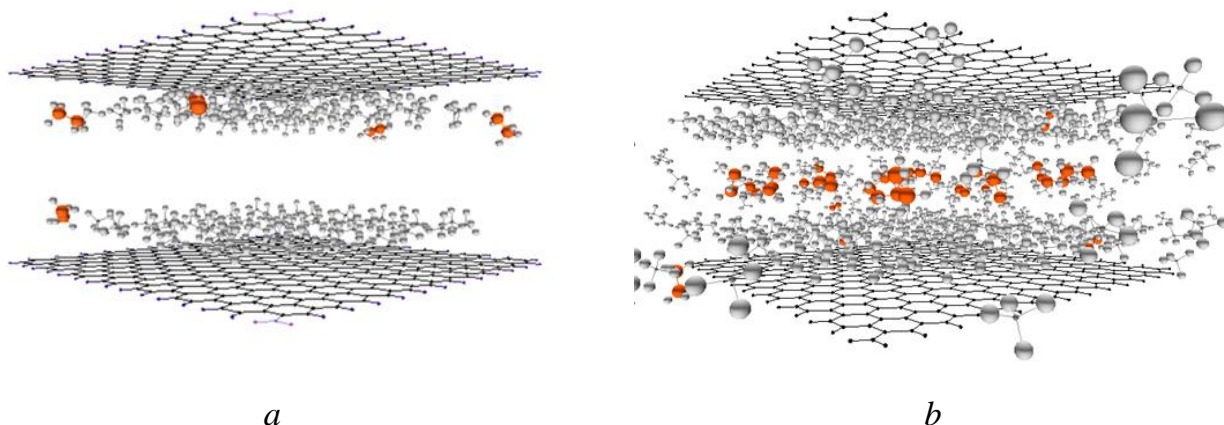


Рис. 2. Мгновенные снимки молекулярно-динамических траекторий системы моделирования, состоящей из двух графенов, и a – 100, b – 500 и молекул смеси 95%CH₄ + 5%С₂Н₆. Молекулы метана и этана за пределами поры, образованной графенами, не показаны для наглядности. Связи атомов, образующих графен указаны сплошными линиями. Молекулы метана и этана представлены не масштабируемыми шарами серого и оранжевого цвета, соответственно.

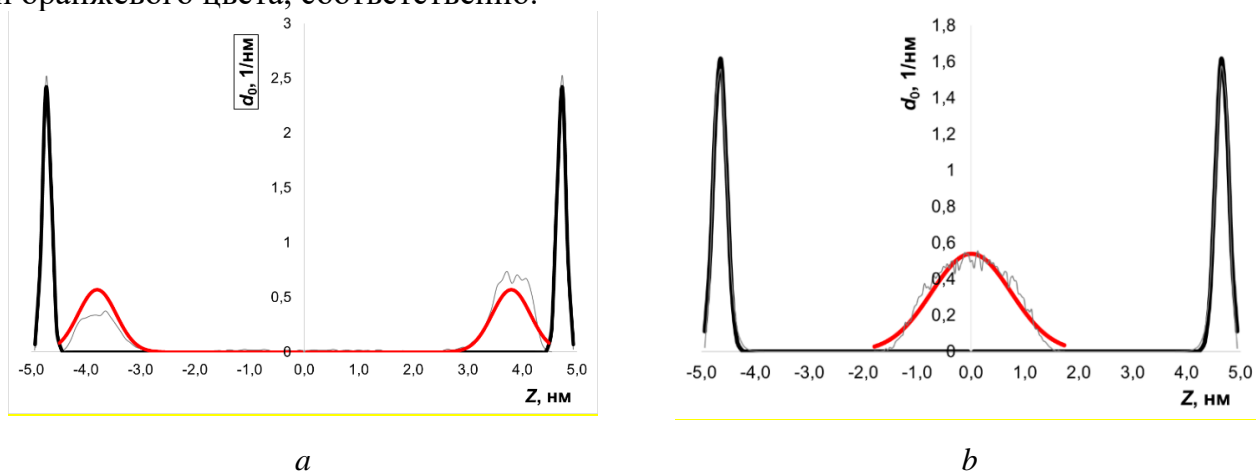


Рис. 3 Плотность вероятности d_z нахождения молекулы метана и этана в модельной поре углеродного адсорбента по ширине поры (ось z) при a – 100, b – 500 молекул смеси 95%CH₄ + 5%С₂Н₆ в ячейке моделирования. Ось ординат пересекает ось абсцисс в т. 0, соответствующей оси симметрии поры относительно оси Z . Серые линии – результаты определения вероятности нахождения молекулы метана и этана в поре. Красные и черные линии – аппроксимация плотности вероятности нахождения молекулы этана и метана в поре, соответственно.

На основе результатов молекулярно-динамического моделирования адсорбции смеси метана и этана в поре провели оценка возможных коэффициентов разделения K смеси нормальных углеводородов $95\%CH_4 + 5\%C_2H_6$. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты молекулярно-динамического моделирования адсорбции смеси метана и этана в модельной поре углеродного адсорбента

N , шт	$n(CH_4)$, шт	$n(C_2H_6)$, шт	K
100	95.2	3.5	0.7
200	160.4	5.4	0.6
300	158.9	9.5	1.1
400	156.7	12.3	1.5
500	157.5	14.6	1.8
1000	164.7	27.2	3.1
1500	189.3	25.9	2.6

Здесь N – количество молекул в ячейке моделирования, шт; $n(CH_4)$ – количество молекул метана, адсорбированных в модельной поре, шт; $n(C_2H_6)$ – количество молекул этана, адсорбированных в модельной поре, шт; $K = (Y_{C_2H_6} \cdot X_{CH_4}) / (X_{C_2H_6} \cdot Y_{CH_4})$ - коэффициент разделения этан-метан, X и Y относятся к газовой и адсорбированной фазе, соответственно.

Как следует из табл.1, с ростом общего количества молекул метана и этана в системе (и давления смеси) коэффициент разделения K сначала растет до 3.1, а затем падает до 2.6 при количестве молекул, достигающем 1500 шт. То есть при разделении обедненных газовых смесей существуют условия наиболее оптимального адсорбционного разделения компонентов. Таким образом, можно сделать вывод, что в сравнительно широких микропорах (супермикропорах) углеродного адсорбента, со средней эффективной шириной 1.42 нм, можно достичь разделения смеси нормальных углеводородов $95\%CH_4 + 5\%C_2H_6$ с коэффициентом разделения около 3. При этом молекулы метана преимущественно локализируются у поверхности графенов, а адсорбция этана происходит в центральной части микропор. Для эффективного адсорбционного разделения смеси метан/этан должен быть оптимизированы СЭХ адсорбента и термодинамические условия проведения процесса. Результаты работы

могут быть использованы для развития теории адсорбции смесей веществ в микропорах.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием ИФХЭ РАН N 0067-2019-0011, государственный регистрационный номер АААА-А19-119111590053-4.

Литература

1. I.E. Menrshchikov, A.A. Fomkin, A.V. Shkolin, V.Yu. Yakovlev, E.V. Khozina // Russ.Chem. Bull. 2018. V.67. No.10. P. 1814–1822.
2. Бакаев В.А. Молекулярная теория физической адсорбции на неоднородистых поверхностях и в микропористых адсорбентах. // Дисс. докт. физ. мат. наук. М.: ИФХ АН СССР 1989. 351 с.

А.М. Толмачев, профессор кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, д. хим. наук: Работа интересная, важная практически. Представляется важным для понимания более сильной адсорбции метана исследовать кинетику процесса, чтобы доказать, что полученный эффект является равновесным, а не следствием более быстрой адсорбции метана по сравнению с этаном (см. доклад 29).

Ответ авторов: Представленные в работе результаты численного моделирования адсорбции метана и этана в щелевидной микропоре методом молекулярной динамики могут быть использованы для тонкого анализа равновесных данных по адсорбции смесей веществ. Для подтверждения равновесности процесса анализировали зависимость полной энергии системы моделирования от времени моделирования. Анализ данных проводили по временному диапазону, в котором наблюдалось постоянство энергии. Представляется, что исследование кинетики процесса, на что обращает внимание рецензент, также является важной и перспективной проблемой. Такие исследования, безусловно, позволят приблизиться к пониманию механизмов адсорбции смесей веществ.

Доклад 13

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ CO₂/N₂ В МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Сизова А.А., Алифоренко Д.В., Филонова Е.С., Сизов В.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26, a.a.sizova@spbu.ru*

При текущем мировом уровне потребления энергии и индустриализации на производствах расходуется большое количество органического топлива, что приводит к значительным выбросам углекислого газа в атмосферу. Для уменьшения негативных последствий этих выбросов активно разрабатываются различные технологии выделения CO₂ из газовых смесей. В качестве одной из важнейших технологий рассматривается мембранное разделение. Помимо полимерных мембран, имеющих на сегодняшний день наибольшее распространение, предлагается использовать мембраны из различных неорганических материалов. Их преимуществами являются устойчивость к высоким температурам, механическая прочность и длительный срок службы. Для достижения наибольшей эффективности процесса предпочитают использовать материалы с хорошо контролируемой структурой. К таким материалам относятся, в частности, мезопористые углеродные адсорбенты.

В настоящей работе для установления влияния структуры адсорбента на эффективность разделения газовых смесей было рассмотрено три углеродных мезопористых материала различной топологии: СМК-5, СМК-3 и FDU-15. Материал СМК-5 характеризуется наличием мезопор (полых цилиндров из аморфного углерода), соединенных тремя углеродными наностержнями. Между цилиндрами есть свободное пространство, доступное для адсорбции («межпористое пространство») (рис. 1, а). В отличие от СМК-5, поры в СМК-3 представлены только межпористым пространством, цилиндрические мезопоры отсутствуют (цилиндры полностью заполнены аморфным углеродом) (рис. 1, б). Структура FDU-15 является обратной структуре СМК-3: она содержит мезопоры и соединяющие их цилиндрические микропоры (рис. 1, в). Для

удобства сравнения результатов моделирования общие элементы структуры разных материалов (межпористое пространство в СМК-3 и СМК-5, мезопоры в СМК-5 и FDU-15) имеют одинаковые геометрические параметры. Диаметр мезопор для СМК-5 и FDU-15 был задан равным 32 Å. Диаметр соединительных стержней в СМК-3 и СМК-5 и диаметр микропор в FDU-15 составил 8 Å. Поверхность всех углеродных адсорбентов была активирована кислородсодержащими функциональными группами (карбоксильными, карбонильными и гидроксильными) с плотностью 0.12 нм⁻². Параметры взаимодействия атомов адсорбентов были взяты из силового поля OPLS-AA.

Методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле была изучена адсорбция эквимолярной смеси CO₂/N₂ в описанных выше углеродных мезопористых материалах при температуре 298 К и давлениях до 50 атм. Для обоих газов использовались молекулярные модели TraPPE.

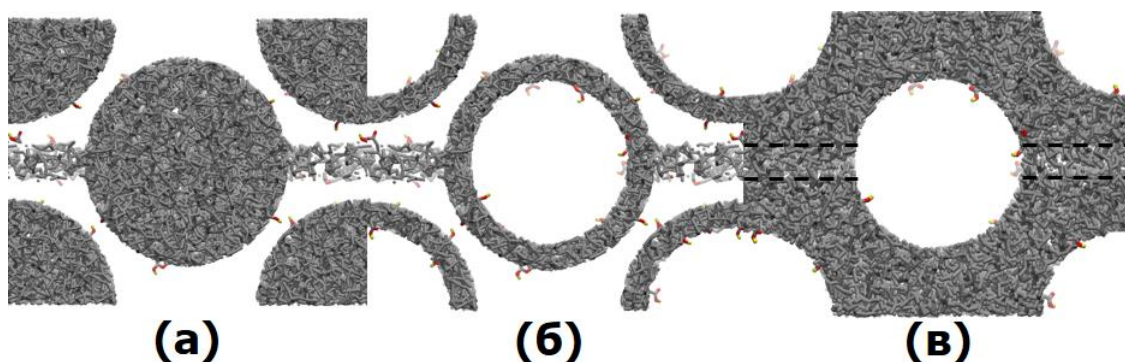


Рис. 1. Конфигурации адсорбентов: СМК-3 (а), СМК-5 (б) и FDU-15 (в), пунктиром обозначено расположение микропор.

Показано, что при низких давлениях изотермы адсорбции газовой смеси в СМК-3 и FDU-15 практически совпадают (рис. 2, а). При давлениях выше 20 атм емкость FDU-15 становится выше емкости СМК-3, поскольку объем мезопор в FDU-15 больше объема межпористого пространства СМК-3, заполнение которого в данных условиях приближается к предельному. Адсорбционная емкость материала СМК-5 существенно превосходит емкости СМК-3 и FDU-15. Полученный результат можно объяснить тем, что СМК-5 имеет наибольший среди представленных адсорбентов удельный объем пор.

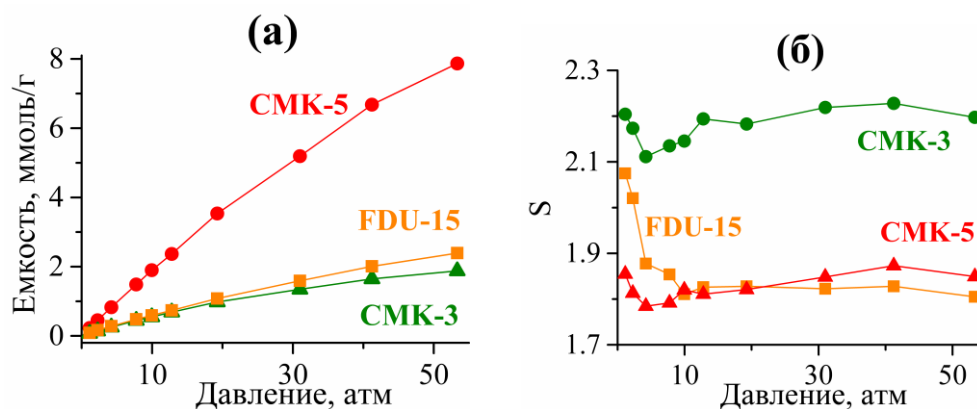


Рис. 2. Изотермы адсорбции (а) и коэффициенты адсорбционной селективности S (б) для трех углеродных мезопористых материалов при 298 К.

Все исследованные углеродные материалы селективны к углекислому газу: рассчитанные коэффициенты адсорбционной селективности S выше 1 (рис. 2, б). Наибольшей селективностью обладает адсорбент CMK-3. Коэффициенты селективности для этого материала мало меняются с давлением и имеют среднее значение 2.15. Для селективности CMK-5 также не выявлено выраженной зависимости от давления. Значения полученных для адсорбента FDU-15 коэффициентов селективности резко снижаются в интервале давлений 1-10 атм, после чего выходят на постоянное значение, близкое к коэффициенту селективности для CMK-5.

Описанный характер изменений коэффициентов селективности на начальном участке зависимости объясняется наличием в структуре FDU-15 цилиндрических микропор, селективность которых значительно выше, чем для мезопор. Однако доля адсорбированных в микропорах молекул и их вклад в общие характеристики материала быстро снижаются с ростом давления, и уже при 15 атм адсорбционные свойства FDU-15 практически полностью определяются адсорбцией в мезопорах.

Дополнительная информация о связи топологии материалов с эффективностью разделения будет получена после проведения молекулярно-динамического моделирования исследуемых систем.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 19-03-01051 А).

А.М. Толмачев, профессор кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, д. хим. наук: Доклад интересен, поскольку в нем исследовано влияние структуры мезопористых адсорбентов на эффективность выделения углекислого газа из газовых

смесей. Однако, из тезисов неясно, почему выбраны мезопористые, а не микропористые активные угли, с чем связан выбор именно этих адсорбентов, отсутствуют литературные ссылки, что затрудняет понимание всей задачи в целом, например, выбор углеродных адсорбентов, а не цеолитов или алюмосиликатов, выбор температур и давлений и т. п.

Ответы авторов: Для мембранного разделения газовых смесей, содержащих углекислый газ, действительно могут быть использованы неорганические материалы различной природы [C.A. Scholes, et al. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2010, 4, 739]. Наиболее широкое распространение имеют кремниевые адсорбенты (в первую очередь, цеолиты). Однако при разделении топочных газов в режиме «после сжигания», когда газовая смесь содержит существенное количество водяного пара, такие материалы могут утрачивать свои адсорбционные свойства в силу разрушения их пористой структуры [C.A. Scholes, et al. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2010, 4, 739]. Углеродные адсорбенты в меньшей степени подвержены такому воздействию, сопоставимы по эффективности, относительно просты и недороги в изготовлении, потому их использование в данном процессе целесообразно [D.M. Alessandro, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6058]. Эффективность мембранного разделения определяется газовой проницаемостью и селективностью материала, и основная задача заключается в том, чтобы добиться максимальных значений обоих параметров. Микропористые материалы обладают хорошей селективностью, но проницаемость выше в случае мезопористых адсорбентов. Кроме того, поверхность мезопористых адсорбентов гораздо проще модифицировать в случае необходимости, в частности, для достижения более высоких значений адсорбционной селективности [D.M. Alessandro, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6058]. Выбранные углеродные мезопористые материалы, CMK-3 [S. Jun, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10712], CMK-5 [R. Ryoo, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001, 135, 150] и FDU-15 [Y. Meng, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 7053], обладают, среди прочего, узким распределением пор по размерам и большой площадью поверхности; их пористость и свойства поверхности можно контролировать в процессе синтеза, что определяет их высокий потенциал в качестве адсорбентов для разделения газовых смесей [S. Tanaka, et al., *Carbon*, 2011, 49, 3184; K. Saini, et al., *Sep. Purif. Technol.* 2010, 75, 366]. Помимо этого, определение адсорбционных свойств перечисленных материалов является актуальной задачей, поскольку в литературе число работ, посвященных этой теме, сильно ограничено.

Выбор внешних условий для проведения моделирования на данном этапе работы был ориентирован на те, что обычно используются в лабораторных исследованиях. Моделирование процесса разделения газовых смесей в условиях, соответствующих технологическому процессу улавливания CO₂ (50°С, давления до 30 атм [2]), проводится в настоящий момент.

Доклад 14

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ШЛАМ-ЛИГНИНА С ПОЛУЧЕНИЕМ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Воронцов К.Б., Богданович Н.И.

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб.
Северной Двины, 17, Архангельск, 163002, Россия
k.vorontsov@narfu.ru, n.bogdanovich@narfu.ru*

Актуальной задачей при производстве активных углей является синтез адсорбентов с заданными свойствами и характеристиками, к которым в первую очередь следует отнести параметры, определяющие пористую структуру адсорбентов: объем и удельную поверхность. Данная задача решается путем разработки математических моделей, связывающих характеристики АУ с условиями его получения. Моделирование процесса пиролиза технических лигнинов может быть осуществлено с использованием методов планированного эксперимента, однако, в отношении к пиролизу шлам-лигнина подобные работы не проводились.

Цель работы – получение математических моделей, устанавливающих зависимости характеристик активных углей из шлам-лигнина с условиями пиролиза методом планированного эксперимента.

Пиролиз шлам-лигнина проводили методом термохимической активации, в качестве активирующего агента использовали гидроксид натрия. Экспериментальное изучение процесса пиролиза проводили с использованием трехфакторного ротатбельного центрального композиционного плана второго порядка.

Для эксперимента были выбраны наиболее значимые факторы термохимической активации: X_1 – температура пиролиза ($T, ^\circ\text{C}$), X_2 – продолжительность пиролиза ($\tau, \text{мин}$) и X_3 – дозировка активирующего агента ($D, \%$). В качестве выходных параметров использовали следующие характеристики: выход угля ($Y, \%$); объем микропор, рассчитанный по уравнению Дубинина-Радушкевича теории объемного заполнения микропор ($V_{\text{DR}}, \text{см}^3/\text{г}$); объем микропор ($V_{\text{ВЕТ}}, \text{см}^3/\text{г}$), общий объем пор ($V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$) и удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$), рассчитанные по уравнению Брунауэра-Эммета-

Теллера (БЭТ) теории полимолекулярной адсорбции; объем мезопор, определенный по методу Баррета-Джойнера-Халенды ($V_{ВН}$, см³/г); удельная поверхность мезо- и макропор, определенная по методу t-plot (S_M , м²/г).

Характеристики пористой структуры активных углей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (при температуре 77 К) с помощью автоматизированной системы ASAP 2020MP (Micromeritics).

Провели экспериментальные исследования, полученные данные использовали для расчета коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей. Осуществили проверку моделей по критерию Фишера: все модели адекватно описывают изучаемые процессы, т. к. для всех полученных уравнений расчетное значение критерия Фишера не превосходит табличное (при уровне значимости 0.05). По уравнениям математических моделей построили поверхности отклика, наглядно демонстрирующие влияние факторов эксперимента на выходные характеристики.

Математические модели:

$$Y = 19.8 - 2.0X_3 - 3.5X_1X_3 - 3.1X_1^2 + 2.6X_3^2$$

$$V_{DR} = 0.31 + 0.13X_3 - 0.06X_1X_2 + 0.06X_1X_3 + 0.02X_2^2$$

$$V_{BET} = 0.36 + 0.15X_3 - 0.06X_1X_2 + 0.07X_1X_3$$

$$V_{ВН} = 0.08 + 0.07X_3 + 0.03X_1X_3 + 0.05X_3^2$$

$$V_{\Sigma} = 0.45 + 0.23X_3 - 0.08X_1X_2 + 0.1X_1X_3 + 0.08X_3^2$$

$$S_{BET} = 788 + 374X_3 - 138X_1X_2 + 162X_1X_3 + 41X_2X_3 - 88X_1^2 + 69X_2^2 + 86X_3^2$$

$$S_M = 145 - 45X_2 + 119X_3 - 55X_1X_2 + 87X_1X_3 + 63X_2^2 + 38X_3^2$$

Полученные нами математические модели связывают условия синтеза АУ из шлам-лигнина с их характеристиками и позволят моделировать процесс пиролиза, получая при этом адсорбенты с заранее прогнозируемыми свойствами.

Установлено, что дозировка активирующего агента (гидроксида натрия) оказывает наиболее существенное влияние на все изученные нами выходные параметры: во всех моделях, кроме уравнения выхода АУ, данный фактор положителен. Таким образом, увеличивая дозировку щелочи, можно получать угли с высокоразвитой пористой структурой, однако их выход при этом будет снижаться. Температура и продолжительность пиролиза оказывают меньшее влияние на характеристики

активных углей из шлам-лигнина. В то же время, одновременное увеличение данных факторов приводит к некоторому снижению $V_{\text{ВЕТ}}$ и $S_{\text{ВЕТ}}$ и увеличению $S_{\text{М}}$. Используя эффект взаимного влияния T и τ , можно в определенной степени изменять соотношение параметров микропор и мезопор.

По соотношению величин объемов микропор и мезопор и удельных поверхностей $S_{\text{ВЕТ}}$ и $S_{\text{М}}$ сделан вывод о том, что структура полученных АУ является в основном микропористой.

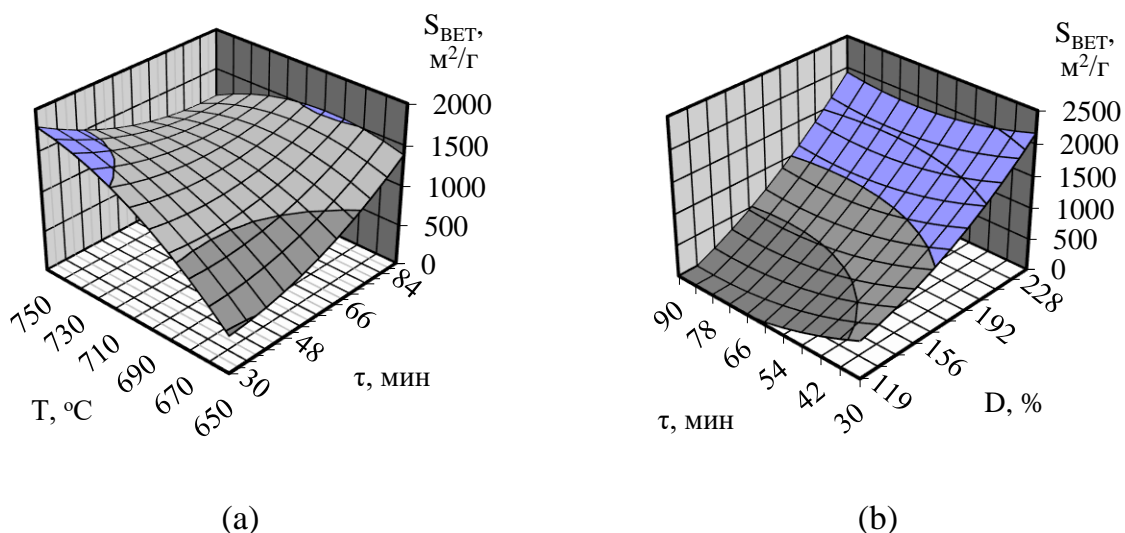


Рис. 1. Зависимость $S_{\text{ВЕТ}}$ от условий получения АУ: при постоянной дозировке NaOH (a) и при постоянной температуре пиролиза (b)

По характеру влияния факторов эксперимента на величину $S_{\text{ВЕТ}}$ установили оптимальные режимные параметры пиролиза шлам-лигнина: $T - 700$ °C, $\tau - 80$ мин, $D - 200$ % (рис.1). Полученные при оптимальных условиях активные угли обладают высокими характеристиками пористой поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} \approx 2000$ $\text{m}^2/\text{г}$) и, в целом, не уступают по своим свойствам адсорбентам, синтезированным из других видов технических лигнинов путем термохимической активации с гидроксидом натрия.

В.И. Дударев, профессор кафедры химии и пищевых технологий ИРНТУ, д. тех. наук: Представленный материал посвящен актуальной задаче при производстве активных углей – синтезу адсорбентов с заданными свойствами и характеристиками, к которым относят параметры, определяющие пористую структуру адсорбентов: объем и удельную поверхность. Приведено решение такой задачи путем получения математических моделей, устанавливающих зависимости характеристик активных

углей из шлам-лигнина с условиями пиролиза методом планированного эксперимента. Результаты имеют определенный научный и практический интерес.

М.В. Талипова, Инженер-технолог НТС СИЗ, АО «Сорбент»:

1. Какой объем макро и микро пор, а так же удельную поверхность Вам удалось достигнуть процессом пиролиза шлам-лигнина?
2. Какова механическая прочность и фракционный состав полученных при оптимальных условиях АУ?
3. Каково происхождение исследуемого шлам-лигнина по месторождению?
4. Где рекомендуется использование АУ, полученного из шлам-лигнина?

Ответы авторов:

- (1) Определяли следующие параметры: объем микропор (около $0.8 \text{ см}^3/\text{г}$), объем мезопор ($0.2\text{--}0.3 \text{ см}^3/\text{г}$) и общий объем пор ($1.0\text{--}1.5 \text{ см}^3/\text{г}$), $S_{\text{ВЕТ}}$ ($2000\text{--}2500 \text{ м}^2/\text{г}$) в зависимости от условий пиролиза;
- (2) В данном исследовании эти параметры не оценивали;
- (3) Шлам-лигнин был получен в лабораторных условиях путем обработки модельной воды алюминий содержащим коагулянтом;
- (4) В процессах очистки сточных вод от органических загрязнений, например, лигнинных веществ.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ НА
КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННЫХ
ГРАНУЛИРОВАННЫХ УГЛЕЙ**

Цуканова А.Н.¹, Фарберова Е.А.², Першин Е.А.², Лимонов Н.В.¹

*¹АО «Сорбент», 614042, Россия, г. Пермь, ул. Гальперина, 6,
angi.tsukanova@gmail.com; nvlimonov@sorbent.su.*

*²Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский просп. 29, elenafarb@gmail.com;
egorpershin96@gmail.com.*

Гранулированные активированные угли нашли широкое применение в очистке газо-воздушных потоков от нежелательных примесей, сточной и питьевой воды, технологических растворов, в процессах рекуперации органических растворителей, в медицине, а также в средствах индивидуальной защиты органов дыхания. На сегодняшний день объёмы производства и ассортимент угольных сорбентов в России не удовлетворяют высокий спрос на рынке, как следствие увеличивается доля импорта. Одной из причин такой тенденции является качество сырья, используемого в производстве активированных углей.

Технология получения гранулированных активных углей состоит из следующих ключевых стадий: получение угольно-смоляной пасты путем смешения угольной пыли и связующего компонента, формирование гранул, карбонизация и парогазовая активация. В качестве связующего могут использоваться различные продукты коксохимической и нефтехимической промышленности. На характеристики гранулированных углеродных сорбентов влияют такие свойства связующего, как вязкость и содержание коксового остатка, которое обеспечивает необходимую прочность гранул готового угля [1]. В настоящее время ведется активный поиск различных видов связующих, использование которых позволило бы получать активированные угли стабильного качества.

В зависимости от вида связующего формирование пористой структуры активированного угля может происходить различным образом. Для эффективного

протекания адсорбционных процессов углеродный сорбент должен иметь большую удельную площадь поверхности и развитую структуру адсорбционного пространства – микро- и мезопор [2].

С целью определения влияния состава связующего на качественные характеристики активного угля и формирование пористости проведены испытания образцов сорбента и анализ изотерм адсорбции, результаты приведены в табл. 1. В работе использовали слабоспекающуюся пыль каменного угля с подшихтовкой полукоксом фракции 5-25 мм, в качестве связующего – каменноугольную смолу (КУС), связующее ВС и смолу тяжелую пиролизную (СТП), соотношение угля и связующего – 70 и 30 % соответственно.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики образцов активированных углей и параметры пористой структуры

Наименование показателя	Значение показателя для образца		
	№ 1*	№ 2	№ 3
Насыпная плотность, г/дм ³	479	468	465
Прочность при истирании, %	88	87	83
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0.87	0.84	0.89
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	949.6	836.3	812.3
Поверхность микропор, м ² /г	1114.0	976.4	955.7
Предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0.4995	0.4217	0.4229
Объем микропор, см ³ /г	0.3959	0,3470	0.3396
Полуширина пор, нм	0.870	0.856	0.851
Энергия адсорбции, кДж/моль	14.943	15.193	15.283

* №1 – КУС 10% + ВС 90%; №2 – КУС 35% + ВС 65%; №3 – СТП 100%.

Согласно табл. 1 образец № 1, изготовленный с использованием композиционного связующего из каменноугольной смолы и связующего ВС в соотношении 1:9, имеет наибольшую удельную площадь поверхности, поверхность микропор, объем адсорбционного пространства и микропор, однако при этом обладает наименьшим значением характеристической энергии адсорбции. Повышение доли каменноугольной смолы в композиции (образец № 2) приводит к значительному снижению поверхности и объема сорбционного пространства, что связано с затруднениями на стадии парогазовой активации продукта. Образец № 3, полученный с использованием альтернативного вида связующего – смолы тяжелой пиролизной, имеет

характеристики, идентичные образцу № 2, но в то же время характеризуется наиболее высокой энергией адсорбции.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для получения гранулированного активированного угля с развитой микропористой структурой и большой площадью поверхности необходимо минимизировать использование каменноугольной смолы на стадии приготовления угольно-смоляной пасты.

Список литературы

1. Цуканова А.Н, Зорина Е.И., Лимонов Н.В. Получение активных гранулированных углей нового поколения. // Химия. Экология. Урбанистика : материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников (с международным участием), г. Пермь, 20-21 апреля 2019 г. / Министерство образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВО "Пермский национальный исследовательский политехнический университет"

2. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. - Москва: Химия, 1984

В.И. Дударев, профессор кафедры химии и пищевых технологий ИРНИТУ, д. тех. наук: Результаты представленной работы отражают целесообразность решения производственной задачи поиска различных видов связующих, использование которых позволило бы получать активированные угли стабильного качества. В итоге выполненных исследований получен вывод, что для получения гранулированного активированного угля с развитой микропористой структурой и большой площадью поверхности необходимо минимизировать использование каменноугольной смолы на стадии приготовления угольно-смоляной пасты. Материалы имеют конкретный практический интерес, важный для производства качественных активированных углей

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА
КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ
АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА**

Цуканова А.Н.¹, Фарберова Е.А.², Лимонов Н.В.¹

*¹АО «Сорбент», 614042, Россия, г. Пермь, ул. Гальперина, 6,
angi.tsukanova@gmail.com; nvlimonov@sorbent.su.*

*²Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский просп. 29, elenafarb@gmail.com*

Современный мир характеризуется высокими темпами развития ряда отраслей промышленности – металлургической, фармацевтической, химической и др. В связи с этим в настоящее время высокий приоритет имеет создание эффективных средств защиты органов дыхания от вредных и отравляющих веществ.

Для снаряжения средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания, фильтров промышленного назначения, способных очищать воздух от вредных выбросов аммиака и сероводорода, используется химический поглотитель марки Купрамит. Купрамит представляет собой гранулированный активированный уголь с развитой пористой структурой и высокой прочностью, импрегнированный активной химической добавкой – сульфатом меди.

Существующая на сегодняшний день технология производства Купрамита в промышленных масштабах не позволяет стабильно получать высокоэффективный продукт. Для определения влияния различных факторов технологического процесса на качество поглотителя предложено использовать метод корреляционного анализа. В химической технологии использование корреляционного анализа помогает установить связь между двумя или несколькими исследуемыми величинами или явлениями. Корреляционный анализ необходим в случае, когда отсутствует теоретическая связь между явлениями, а зависимость носит вероятностный характер и помогает сделать заключение о наличии или отсутствии связи между величинами, применить полученные результаты для корректировки параметров технологического процесса.

Корреляционный анализ проведен на основе данных приемо-сдаточных испытаний промышленных партий поглотителя Купрамит-М за 2018-2020 гг. производства АО «Сорбент» для выявления вероятных зависимостей показателей сорбционной эффективности поглотителя от следующих факторов: качественных характеристик поглотителя, пористой структуры активированного угля-основы и от используемого сырья для изготовления основы.

Для поглотителей, содержащих в своем составе 12–15 % водорастворимой сернокислой меди, зависимость показателей «динамическая активность по аммиаку» и «массовая доля водорастворимой сернокислой меди» характеризуется значимым коэффициентом корреляции, т. е. чем выше доля активной формы меди в указанном интервале, тем выше поглощающая способность сорбента по аммиаку. Однако, при увеличении количества активной добавки более 15–16 % подобная зависимость меняет характер – сорбционная активность по аммиаку снижается, что подтверждается в работах [1, 2]. При этом связь динамической активности по сероводороду от количества внесенной добавки практически отсутствует.

На эффективность поглотителя существенно влияет сырье, используемое для изготовления угольной основы. Так, повышение доли древесной смолы Амзинского ЛХЗ в составе композиционного связующего при изготовлении активного угля позволяет получить более эффективный хемосорбент по отношению к аммиаку и сероводороду. Увеличение доли каменноугольной смолы в составе связующего напротив приводит к обратному эффекту. При этом отмечено, что при повышении доли каменноугольной смолы происходит увеличение доли макропор, и, следовательно, уменьшение предельного объема адсорбционного пространства и доли микропор в активированном угле-основе.

Проведенный анализ позволил выявить ключевые факторы, оказывающие наибольшее влияние на качество серийно выпускаемого химического поглотителя Купрамит. На основании полученных результатов возможно проведение корректировок технологического процесса с целью получения эффективного сорбента.

Литература

1. Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Кобелева А.Р. и др. Поглотитель аммиака и сероводорода на основе активных углей и исследование его свойств. *Бутлеров. сообщ.* 2017. Т.50. №6. С.41–47.
2. Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Подвязников М.Л., Морозова В.Ю. Получение и исследование модифицированного фуллеренами химического поглотителя аммиака на основе активного угля. *Журнал прикладной химии.* 2020. Т. 93. № 5. С. 683–690.

В.М. Мухин, профессор, начальник лаборатории активных углей АО «ЭНПО «Неорганика», д. тех. наук: Во многих промышленных центрах России атмосферный воздух достаточно сильно загрязнен, что отражено в Майском (2018 г.) Указе Президента России. Причем значительная доля загрязнителей атмосферного воздуха приходится на такие газы как аммиак и сероводород. Купрамиты являются, безусловно, самыми эффективными поглотителями таких одорантов. Приведенные в докладе результаты по оптимизации промышленной технологии получения купрамита производства АО «Сорбент» позволяют повысить качество этого сорбента и обеспечить более эффективную защиту атмосферы наших городов.

М.В. Талипова, инженер-технолог НТС СИЗ, АО «Сорбент»: В докладе утверждается, что уменьшение содержания каменноугольной смолы в сырье угля и повышение доли древесной смолы позволяет получить более эффективный хемосорбент по отношению к аммиаку и сероводороду. Не могли бы Вы пояснить, насколько более эффективный и привести результаты?

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Мухин В.М., Гурьянов В.В., Гиматдинов Т.В.

АО «Электростальское НПО «Неорганика», Россия, г. Электросталь, Московская обл., victormukhin@yandex.ru

В настоящее время импорт активных углей (АУ) в Российскую Федерацию оценивается в 30 тыс. тонн в год, причем основную долю составляют АУ на основе скорлупы кокосового ореха [1]. Это обстоятельство обусловлено тем, что они имеют оптимальное сочетание цены и качества. Качественные характеристики АУ на основе скорлупы кокосового ореха характеризуются высокой прочностью (90–95 %) и большим развитием объема сорбирующих микропор (0.50–0.70 см³/г). Это предопределило их широкое применение в процессах санитарной очистки воздуха, противогазовой технике и ряде важных газофазных адсорбционных технологиях (например, в рафинировании гелия).

В РФ для таких задач использовали активные угли на основе каменноугольного сырья типа АГ-3 и АГ-5. Однако в России имеются в наличии довольно большие объемы косточек персика и абрикоса, которые по своей структуре сопоставимы со скорлупой кокосового ореха. В качестве исходного сырья мы использовали косточку персика, поставленную из Краснодарского Края.

Получение активного угля из косточки персика осуществляли путем ее дробления до фракции 1.0–2.0 мм с последующей карбонизацией и парогазовой активацией. Качество полученного активного угля марки ДКС (Дробленый Косточковый Сорбент) в сравнении с промышленным АГ-5 и импортным кокосовым АУ марки GSN 816 (Норит) приведено в таблице 1. Из данных таблицы видно, что активный уголь на основе российского уплотненного растительного сырья (косточки персика) тождественен по своему качеству импортному аналогу и практически в 2 раза превосходит по своему качеству промышленный АГ-5.

Таблица 1.

Образец	Объем пор, см ³ /г				Адсорбционная способность		ВЗД по бензолу, мин	Прочность при истирании, %
	V _{микро}	V _{мезо}	V _{макро}	V _Σ	по йоду, %	по МГ, мг/г		
АГ-5 (пром)	0.29	0.06	0.32	0.75	50	131	45	75
ДКС	0.64	0.26	0.19	1.10	110	310	92	93
GSN 812	0.46	0.15	0.09	0.70	101	250	93	92

Таким образом, скорейшая организация в России производства активных углей из косточек плодов фруктовых деревьев обеспечит их широкое применение в важных адсорбционных технологиях и частично решит проблему импортозамещения в области активных углей.

Литература

1. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л. и др. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их производства // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. Т. 16. Вып. 3. – С.346–353

В.В. Самонин, профессор, зав. кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ) д. техн. наук: Тема доклада, несомненно, актуальна, в связи с тем, что выпускаемые в нашей стране активные угля из относительно дешевого сырья с использованием метода парогазовой активации, характеризуются недостаточно развитой пористой структурой и относительно низкой прочностью, например, угли серии АГ из каменноугольного сырья и угли БАУ из древесины. Применение же метода химической активации, который дает возможность получать более активные углеродные адсорбенты, например, угли серии СКТ из торфа, ведет к образованию большого количества токсичных отходов в виде выбросов и сбросов, что делает их производство неприемлемым. Как показывает мировая практика, наиболее качественные в этом отношении активные угли, получаемые с использованием метода парогазовой активации из растительного сырья высокой степени плотности. Наиболее известны из них активные угли из скорлупы кокосового ореха. В нашей стране, как известно, кокос не произрастает. Однако, на территории РФ растут фрукты, в состав которых входят косточки, отличающиеся высокой плотностью. К ним относятся персики, сливы, абрикосы и пр. В данной работе показана возможность получения высокоактивных, прочных углеродных адсорбентов из косточки персика.

Как видно из приводимой таблицы, характеристики данных адсорбентов находятся на уровне свойств активных углей из скорлупы кокосового ореха. Несомненно, что реализация подобной технологии даст возможность осуществлять сорбционные процессы с использованием подобных высокоактивных и прочных углеродных адсорбентов на более высоком уровне. При этом, конечно, надо учесть сезонность данного сырья, в соответствии с чем необходимо планировать и выстраивать организацию технологического процесса на предприятии, на котором будут производиться данные адсорбенты.

А.В. Лянз, руководитель НТС СИЗ, АО «Сорбент», к.т.н.: В докладе указывалось, что косточковые активные угли способны заменить в РФ активные угли из скорлупы кокоса в важных адсорбционных технологиях со ссылкой на применение в противогазовой технике. В этой связи могли бы Вы привести некоторые сравнительные результаты испытаний на примере одного из катализаторов (или поглотителей), выполненного на основе рассматриваемых в докладе активных углей АГ-5, ДКС и GSN 812?

2) Могут ли, на Ваш взгляд, быть импортозамещающими активные угля из скорлупы грецкого ореха, и почему Вы приоритетно выбрали для импортозамещающих активных углей в качестве основы именно плодовые косточки?

Доклад 18

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПРОГРЕССИРУЮЩЕЙ АКТИВАЦИЕЙ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТА

Мухин В.М.

АО «Электростальское НПО «Неорганика», Россия, Московская обл.,
г. Электросталь, victormukhin@yandex.ru

В настоящее время вопрос повышения качества питьевой воды вышел на государственный уровень. В майских 2018 г. Указах Президента РФ (п.7) прямо сказано: «Повысить качество питьевой воды посредством модернизации систем водоснабжения с использованием перспективных технологий водоподготовки, включая технологии, разработанные организациями оборонно-промышленного комплекса».

Современные озono-сорбционные технологии очистки питьевой воды во многом базируются на использовании высококачественных активных углей (АУ).

Антрацит, безусловно, является перспективным сырьем для получения АУ ввиду своей высокой плотности, низкого содержания золы и практического отсутствия летучих веществ. В качестве исходного сырья был взят антрацит Восточного Донбасса (шахта «Обуховская») в зернении 1-3 мм. Его прогрессирующую парогазовую активацию проводили на электропечи ЭПВ-300 при температуре 870 °С. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Обгар, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Прочность при истирании, % (ГОСТ 161880-70)	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем микропор		Адсорбционная активность по йоду, %		Содер- жание золы, %
				см ³ /г	см ³ /см ³	мг/г	мг/см ³	
0	975	87.0	0.01	0.01	0.009	150	146	3.6
24	735	78.1	0.19	0.09	0.06	290	219	4.5
28	705	72.3	0.24	0.14	0.10	490	345	6.7
30	687	70.0	0.30	0.19	0.13	560	384	9.1
АГ-3	452	75.2	0.80	0.17	0.02	620	280	16.4

Как следует из таблицы, объем сорбирующих микропор и адсорбционная активность по йоду на единицу объема у АУ на основе антрацита значительно выше, чем у

промышленного АГ-3. А так как на стадиях водоподготовки АУ работает в объеме адсорбера, то следует ожидать повышения качества очистки питьевой воды на 25–30 %.

Литература

1. Волков В.В., Коверга А.В., Благова О.Е и др. Новые методы подготовки питьевой воды на Рублевской водопроводной станции // Водоснабжение и санитарная техника. - № 5, 2003. – часть 2, С. 9–14

Н.И. Богданович, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств САФУ им. М.В. Ломоносова», д. тех. наук: Доклад известного ученого и специалиста в области технологий парогазовой активации различных углеродных материалов профессора Мухина В.М. представляет несомненный практический интерес. Получение активного угля из столь, казалось бы, трудно активируемого сырья, каким является антрацит, это новое направление в технологии активации. Как и следовало ожидать, активный уголь из антрацита обладает завидной механической прочностью и достаточно высокими сорбционными свойствами, что делает его пригодным для использования в технологии водоподготовки и приготовления питьевой воды.

Доклад 19

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

Мухин В.М.¹, Королев Н.В.²

¹АО «Электростальское НПО «Неорганика», Россия,
г. Электросталь, Московская область, victormukhin@yandex.ru

²холдинг АО «ТопПром», 654007, Россия, Новокузнецк,
Кемеровская обл., nvkorolev@mail.ru

Производство активных углей стремительно расширяется во всем мире и имеет устойчивый рост 5 % в год, достигнув к 2020 г. объема 1.5 млн. тонн в год. Естественно, идет расширение сырьевой базы и вовлечение в производство активных углей (АУ) новых видов сырья. Как было показано [1], использование углепексовых композиций в качестве исходного сырья позволяет получить активные угли высокого качества. Однако известно, что шихтование различных типов каменноугольного сырья, применяемое в технологии активных углей типа АГ, позволяет повысить их качественные и эксплуатационные показатели.

В данном исследовании мы применяли в качестве исходного сырья шихтовую композицию на основе углей марок Ж и СС Кузнецкого бассейна. Получение активного угля включало следующие стадии: подготовка шихты с различным соотношением углей Ж и СС, их совместный размол с каменноугольным пеком (5 %), брикетирование, дробление брикетов, высев фракции зерен 1–3 мм, их термообработку и парогазовую активацию при 870 °С. Качество полученных активных углей приведено в таблице.

Таблица.

Сырьевая композиция	Насыпная плотность, г/дм ³	Прочность при истирании, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем микропор		ВЗД по бензолу, мин
				см ³ /г	см ³ /см ³	
80%Ж+20%СС	673	91	0.61	0.33	0.22	79
70%Ж+30%СС	609	92	0.59	0.28	0.17	69
50%Ж+50%СС	614	90	0.50	0.30	0.18	68
АГ-5 (пром)	430	75	0.82	0.30	0.13	45

Как следует из результатов, приведенных в таблице, активные угли на основе шихтовой композиции Ж+СС, полученные с использованием в качестве связующего каменноугольного пека, по прочности и времени защитного действия по бензолу

существенно превосходят промышленный АГ-5. Это обстоятельство открывает новым сорбентам широкие возможности в газофазных адсорбционных процессах, особенно в области санитарной очистки отходящих газов, в т.ч. и на мусоросжигательных заводах.

Литература

1. В.М. Мухин, Н.В. Королев Получение активных углей на основе углепекковой композиции // Химия в интересах устойчивого развития. – № 26, 2018. С. 577–582

**НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ
ПЛОТНОСТИ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ХРАНЕНИЯ
ПРИРОДНОГО ГАЗА**

**Соловцова О.В., Чугаев С.С., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л.,
Школин А.В., Фомкин А.А.**

*¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, o.solovtsova@phychе.ac.ru*

Снижение природных запасов нефти и угля, а также экологические проблемы, связанные с их использованием, приводят к постепенному снижению доли этих видов топлива в мировой энергетике за счет роста потребления природного газа [1]. Однако, хранение природного газа при высоких давлениях в случае компримированного природного газа (КПГ) или криогенных температурах в случае сжиженного природного газа (СПГ) не является оптимальным с точки зрения энергоэффективности и пожаро- и взрывобезопасности. Одним из перспективных решений является хранение природного газа в адсорбированном состоянии при более низких давлениях и температурах близких к температуре окружающей среды. В качестве адсорбционных материалов для этих целей наиболее предпочтительны активированные угли [2].

В исходном виде углеродные адсорбенты имеют относительно невысокую насыпную плотность. Эффективность адсорбционных систем аккумуляирования может быть увеличена за счет повышения насыпной плотности адсорбента путем его технологического формования под давлением с использованием связующего. Это позволяет значительно повысить количество аккумулялируемого газа [3] и, как следствие, сделать системы адсорбированного природного газа (АПГ) более конкурентоспособными по сравнению с традиционными системами КПГ и СПГ.

Блочные адсорбционные материалы высокой плотности из скорлупы кокосового ореха (АР) и фрезерного торфа (АТ) получены формованием на прессе при различных давлениях (25, 50 и 100 МПа) с использованием связующих на основе синтетического латекса и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Показано, что насыпная плотность блоков увеличивается с ростом давления прессования, кроме того, при прочих равных условиях плотность блочных адсорбционных материалов на основе АР оказалась выше, по сравнению с АТ. Также отмечено, что использование эмульсии латекса в качестве связующего обеспечивает более высокую насыпную плотность, чем КМЦ. Для изготовления серии образцов материалов с целью дальнейшего исследования адсорбционных и емкостных характеристик по метану, в качестве основного было выбрано давление прессования 100 МПа.

Исследование структурно-энергетических характеристик исходных и формованных образцов (таблица 1) показало, что использование связующего приводит к частичной деградации пористой структуры адсорбентов. При этом более негативное влияние оказывает применение КМЦ в качестве связующего, по сравнению с латексом.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики образцов адсорбентов АР и АТ в исходном и формованном при 100 МПа состоянии с различными связующими.

№	Адсорбент/связующее	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	d , г/см ³	$S_{ВЕТ}$, м ² /г
1	АР исходный	0.57	6.95	0.57	0.380	1580
2	АР/латекс	0.46	7.24	0.55	0.671	1298
3	АР/КМЦ	0.44	7.70	0.51	0.646	1280
4	АТ исходный	0.61	6.58	0.61	0.360	1606
5	АТ/латекс	0.54	6.34	0.64	0.579	1351
6	АТ/КМЦ	0.51	6.80	0.59	0.535	1324

Измерение активной удельной объемной емкости по метану адсорбционных систем на основе формованных материалов осуществляли объемным методом, при давлениях 35 и 100 бар и температуре 273 К. Кроме того, аналогичный параметр адсорбционных систем определяли теоретически, используя подход М.М. Дубинина [4], с целью проверки сходимости результатов и возможности моделирования параметров аккумуляции газа без проведения эксперимента. Результаты эксперимента и расчета представлены в таблице 2.

Таблица 2. Удельная активная емкость формованных материалов при температуре 273 К и давлениях 35 и 100 бар.

№	Адсорбент/связующее	Расчет		Эксперимент	
		Давление, бар			
		35	100	35	100
1	АР/латекс	121	178	117	183
2	АР/КМЦ	112	168	120	179
3	АТ/латекс	124	192	110	177
4	АТ/КМЦ	113	180	117	178

В целом, материалы, полученные с применением латекса в качестве связующего, показали более высокую емкость по сравнению с КМЦ, что объясняется более высокой насыпной плотностью и меньшей деградацией пористой структуры. Из таблицы 2 следует, что экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными, что свидетельствует о целесообразности применения ТОЗМ для предварительных расчетов параметров адсорбционных систем аккумуляции природного газа.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 01201353185.

Литература

1. Arutyunov V.S., Lisichkin G.V. Russ. Chem. Rev. 2017. Vol. 86. P. 777–804.
2. Tsivadze A.Yu, Aksyutin O.E., Ishkov A.G. et al. Russ. Chem. Rev. Vol. 87. P. 950–983.
3. Strizhenov E.M., Zherdev A.A., Petrochenko R.V. et al. Chemical and Petroleum Engineering. 2017. Vol. 52. P. 838–845.
4. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 127 с.

М.Б. Алехина, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева д. хим. наук: В работе изложены новые данные по разработке углеродных адсорбентов в виде блоков для хранения природного газа в адсорбированном состоянии при температурах близких к температуре окружающей среды. Эффективность адсорбционных систем аккумуляции может быть увеличена за счет повышения насыпной плотности адсорбента путем его технологического формования под давлением с использованием связующего. В работе исследованы два вида связующего и показано, что материалы, полученные с применением латекса в качестве связующего, имеют преимущества по сравнению с материалами, формованными с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы.

Замечания по тексту: не расшифровано понятие активной удельной объемной емкости по метану исследованных материалов и не указана ее размерность.

Ответ авторов: Поясним, что активная удельная объемная емкость – это количество газа в пересчете на стандартные (СТД) или нормальные (НТД) термодинамические условия, которое можно извлечь из единицы объема емкости с адсорбентом при изотермическом отборе газа от текущего уровня давления в емкости до заданного минимального значения. Минимальное значение давления соответствует минимальному эксплуатационному порогу подачи газа в систему потребления газа, например, двигатель внутреннего сгорания. В таблице 2 приведены данные по активной удельной объемной емкости в $\text{м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, где НТД – нормальные термодинамические условия для определения объема газов по ГОСТ 2939-63 или в соответствии с Национальным Институтом Стандартов и Технологий США (NIST): $T = 293.15 \text{ К}$, $P = 101.325 \text{ кПа}$.

Доклад 21

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Запевалова Е.С.*, Аникеева И.В., Тренихин М.В., Гуляева Т.И.,

Кряжев Ю.Г.

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, 644040, Омская обл., г. Омск,
ул. Нефтезаводская, 54, *e.s.zapevalova@chemotmsu.ru*

В последние годы в области углеродных материалов становится все более актуальным получение углерод-углеродных наноконпозитов (УУНК). Ранее нами сообщалось о возможности УУНК на примере встраивания частиц наноглобулярного углерода в углеродную матрицу, формируемую из хлорированного поливинилхлорида путем дегидрохлорирования макромолекул карбоцепного хлорполимера [1]. Предложенный подход к синтезу углеродных материалов заключается в щелочном дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров в растворе с образованием поливиниленов, являющихся реакционно-способными предшественниками sp^2 -углеродных структур и способными образовывать углерод при относительно низких температурах (не более 400 °С).

В развитие указанного подхода, в данной работе на стадии дегидрохлорирования хлорполимера вводились различные модифицирующие добавки, обеспечивающие встраивание углеродных наночастиц различного типа.

В качестве прекурсора аморфной углеродной матрицы был использован поливинилхлорид (ПВХ), в качестве модифицирующих добавок использовались: 1) азотсодержащие углеродные нановолокна (N-УНВ), полученные разложением этилен-аммиачной смеси на Ni-Cu катализаторе при 550 °С; 2) оксид графита (ОГ), полученный по классической методике Хаммерса; 3) восстановленный оксид графита (ВОГ), полученный «взрывным» восстановлением оксида графита при 700-750 °С; 4) многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) марки Baytubes C 150 NP; 5) наноглобулярный углерод (НГУ) – электропроводный технический углерод марки П 267-Э, полученный печным способом производства.

После дегидрохлорирования ПВХ с введенной добавкой под действием КОН проводили термообработку выделенной из реакционной смеси композиции «поливинилен – добавка» при 400 °С, в результате чего были получены УУНК. При дальнейшей углекислотной активации при 900 °С образуются пористые углеродные материалы (табл. 1).

Таблица 1. Параметры пористой структуры углерод-углеродных наноконкомпозитов на основе ПВХ

Модифицирующая добавка, 5% масс	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$
УНВ	1100	0.45	0.61
ВОГ	1790	0.62	0.8
ОГ	1115	0.41	0.29
УНТ	803	0.20	0.26
НГУ	791	0.3	0.05
Без добавки	1102	0.40	0.07

ПВХ в отсутствие модифицирующих добавок образует микропористый материал с объемом микропор $0.40 \text{ см}^3/\text{г}$ и удельной поверхностью $1102 \text{ м}^2/\text{г}$. Введение НГУ или УНТ в состав УМ снижает удельную поверхность на 25 %. При встраивании ОГ и УНВ не изменяется общая площадь удельной поверхности по сравнению с материалом без добавки, но наблюдается значительный рост доли мезопор. Возможно наличие гетероатомов (O, N) в структуре N-УНВ и ОГ обуславливают повышенную реакционную способность таких частиц в процессе окислительной газификации углеродного материала. При встраивании ВОГ площадь удельной поверхности увеличивается в 2.5 раза. При этом, наблюдается и значительный рост объема как микро-, так и мезопор, с преобладанием мезопор.

Образование УУНК подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии.

В предыдущей публикации [2] было показано, что УУНК, содержащий встроенные в пористую углеродную матрицу графеноподобные частицы, образуемые ВОГ, являются перспективными для использования в качестве электродов электрохимических суперконденсаторов.

Авторы выражают благодарность за предоставление образцов модифицирующих добавок О.Ю. Подъячевой (синтез N-УНВ [3]) и В.П. Мельникову (синтез ВОГ, ОГ [4]).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

Литература

[1]. Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. и др. // Химия твердого топлива. 2012. № 4. С.70

[2]. Кряжев Ю.Г., Вольфович Ю.М., Мельников В.П. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. №3. С.266

[3]. Shalagina A.E., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu., et.al// Carbon. 2007. V.45. P.1808–1820

[4]. Hummers W. S., Offeman R. E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.

В.М. Мухин, профессор, начальник лаборатории активных углей АО «ЭНПО «Неорганика» д. тех. наук: В последние годы в области углеродных материалов становится все более актуальным получение углерод-углеродных нанокompозитов (УУНК). Авторами предложен новый подход к синтезу таких углеродных материалов, заключающийся в щелочном дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров в растворе с образованием поливиниленов. Исследовано влияние различных модифицирующих добавок, обеспечивающих встраивание углеродных наночастиц различного типа.

В целом работа, несомненно, является весомым вкладом в науку углерод-углеродных нанокompозитов.

Доклад 22

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ВЕТЕРИНАРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Пьянова Л.Г., Делягина М.С., Седанова А.В., Лавренов А.В.

*Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) (ЦНХТ ИК СО РАН), ул. Нефтезаводская, д. 54г. Омск, 644040 Россия
E-mail: medugli@ihcp.ru*

В последнее время для лечения и профилактики заболеваний желудочно-кишечного тракта животных все чаще добавляют в их рацион питания биологически активные добавки и сорбенты. Применение сорбентов в медицине и ветеринарии направлено на нейтрализацию негативного воздействия эндо- и экзотоксинов на организм человека и животных. Различные нарушения «биохимического гомеостаза» не могут не отразиться на системах защиты организма: органах детоксикации, экскреции, иммунитета. «Токсический прессинг» вызывает каскад последующих расстройств, с которыми организм уже не может справиться самостоятельно или с помощью медикаментозной терапии. Это приводит к развитию состояния хронической интоксикации, усугубляющей течение патологических процессов.

Углеродные сорбенты относятся к неселективным материалам, способным сорбировать широкий спектр веществ. Они перспективны в качестве носителей для создания биоспецифических материалов, что обусловлено их уникальными свойствами. Для повышения адсорбционных свойств сорбентов по отношению к токсичным соединениям используют химическое модифицирование углеродной поверхности функциональными группами, биологически активными веществами. С помощью вариации количества групп и их химической природы можно целенаправленно изменить физико-химические свойства углеродных сорбентов, расширяя тем самым сферу их применения.

Цель работы: разработать физико-химические основы модифицирования углеродных сорбентов для ветеринарии. Одна из основных задач исследования - провести модифицирование углеродного сорбента олигомерами и сополимером гликолевой и молочной кислот путем поликонденсации данных гидроксикислот без применения катализаторов и растворителей, проявляющих токсичность,

непосредственно на поверхности и в порах углеродного материала с сохранением его мезопористой структуры. По результатам оценки биологической активности показать перспективность использования новых сорбентов в качестве антибактериальных и противогрибковых препаратов для лечения диарейного синдрома, отравлений животных пестицидами и заболеваний желудочно-кишечного тракта.

При разработке физико-химических основ синтеза модифицированных сорбентов для ветеринарии изучалась взаимосвязь параметров модифицирования с физико-химическими свойствами углеродного сорбента; закономерности адсорбции различных по природе органических веществ, моделирующих токсичные соединения, на исследуемых сорбентах; влияние природы модификаторов и др.

Модифицированные сорбенты обладают высокими адсорбционными свойствами и селективностью по отношению к маркерам токсичных веществ. Сорбент, модифицированный олигомером молочной кислоты, проявляет селективность к красителю метиленовому синему и пестицидному препарату ивермектину, а сорбент, модифицированный олигомером гликолевой кислоты, - к красителю метаниловому желтому и желатину. Кроме того, модифицированные сорбенты являются материалами пролонгированного действия: при энтеросорбции происходит постепенное высвобождение гидроксикислот в результате биodeградации их олигомеров путем гидролиза в биологической среде. При этом локально снижается рН, что приводит к разрушению и гибели патогенных микроорганизмов (бактерий, дрожжеподобных грибов). Это связано с тем, что контакт модифицированных сорбентов с биологическими средами сопровождается гидролизом сложноэфирных связей в закрепленных на поверхности углеродной матрицы цепях олигомеров гидроксикислот и снижением рН среды от 6.3 до 1.8. В процессе десорбции снижается количество нанесенных модификаторов в 1.1–4 раза и увеличивается удельная площадь поверхности сорбентов в 1.3–4.5 раза в зависимости от способа модифицирования. Количество образованных гидроксикислот составляет 7.1–7.6 мг/г сорбента.

Биологическую активность исследуемых сорбентов проводили в Бюджетном учреждении Омской области «Омская областная ветеринарная лаборатория». Исследования проводили на птице (индюшата, куры, гуси, утки) и крупном рогатом скоте (телята). Определение биологической активности модифицированных сорбентов показало, что они могут быть эффективно использованы в качестве антибактериальных препаратов, в частности для лечения диарейного синдрома, отравлений животных пестицидами и заболеваний желудочно-кишечного тракта.

Таким образом, разработанные углеродные сорбенты, модифицированные олигомерами гликолевой, молочной кислот, их сополимером, являются эффективными материалами, проявляющими биологическую активность. Результаты исследований показали, что разработанные сорбенты обладают бифункциональностью: сочетают в себе детоксикационные и биологически активные свойства, обусловленные мезопористой структурой матрицы и кислотно-основными свойствами нанесенных модификаторов.

В.В. Самонин, профессор, зав. кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), д. тех. наук: Синтез эффективных модифицированных углеродных сорбентов для энтеросорбции является несомненно актуальным. В работе показана возможность получения эффективных модифицированных углеродных сорбентов, обладающих одновременно детоксикационными и биологически активными свойствами. К сожалению, в тезисах не показано влияние параметров процесса модифицирования на свойства получаемых сорбентов.

Ответ авторов: По результатам исследований установлено влияние концентрации исходных растворов гидроксикислот (гликолевой, молочной кислот) на физико-химические свойства модифицированных углеродных сорбентов: при увеличении концентрации раствора от 10 до 50% для гликолевой кислоты и от 20 до 80% для молочной кислоты, а также в случае модифицирования их смесью (исходное соотношение 70/30 мас. %) с последующей поликонденсацией закономерно снижаются удельная площадь поверхности от 377 до 2 м²/г, суммарный объем пор от 0.624 до 0.030 см³/г, содержание углерода от 98.46 до 73.46 мас. %, рН физиологического раствора после контакта с образцами в течение суток от 6,3 до 2,3; увеличиваются количество нанесенного олигомера/сополимера гидроксикислот от 9 до 51 мас. % и содержание кислорода от 0.96 до 24.47 мас. %, сосредоточенное преимущественно в поверхностном слое. В зависимости от способа модифицирования олигомер гликолевой кислоты, сополимер гидроксикислот распределены на углеродной поверхности локально в виде мелких полимерных частиц размером менее 1 мкм, олигомер молочной кислоты – в виде неравномерной полимерной пленки. При этом сохраняются высокие адсорбционные свойства модифицированных углеродных сорбентов в отношении маркеров токсичных веществ, несмотря на более низкие значения удельной площади поверхности, объема пор. Установлены различия в адсорбционной активности сорбентов, что обусловлено различными кислотно-основными свойствами и размером молекул модельных веществ: сорбент, модифицированный олигомером молочной кислоты, проявляет селективность к красителю метиленовому синему и пестицидному препарату ивермектину, а сорбент, модифицированный олигомером гликолевой кислоты, - к красителю метаниловому желтому и желатину.

Доклад 23

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ БАУ СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СТОКОВ

Фидченко М.М., Курилкин А.А.*, Каменчук И.Н., Клушин В.Н.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»*

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, akurilkin85@gmail.com

Одним из лучших адсорбционных материалов, традиционно применяемых для очистки различных видов стоков, является активированный уголь. Обычно он используется и в качестве основного фильтрующего элемента, и для доочистки воды [1]. Известно также, что активные угли – это не только эффективные адсорбенты для многих органических веществ, но и хорошие катализаторы процессов разложения сильных окислителей – озона и пероксида водорода. Поэтому окислительная деструкция устойчивых к биохимическому разложению веществ на поверхности активных углей – это современное направление процессов доочистки воды [2].

Каталитическая активность углей зависит не только от их происхождения, но и от специальной обработки поверхности, в частности, от ее модифицирования ионами тяжелых металлов [3]. В качестве металлов, придающих углям высокую каталитическую активность в процессе окисления органических загрязнителей, являются, например, железо и марганец.

В настоящей работе рассмотрен процесс приготовления катализаторов с использованием широко распространенного активного угля марки БАУ. Каталитическая активность угля БАУ без модификаторов была подтверждена ранее в процессах окислительной деструкции пероксидом водорода неионогенных поверхностно-активными веществами (НПАВ).

В качестве модификаторов его поверхности железом и марганцем предложено использовать сточные воды (СВ) предприятия «Ванадий-Тула» из точки отбора «Озеро», содержащие высокие концентрации этих металлов.

Для проведения исследований использовали образец указанных стоков с содержанием марганца 2577 мг/л и общего железа – 556 мг/л. Помимо железа и марганца в стоках отмечено присутствие V_2O_5 , Ca, Si, Al, Mg, и SO_4^{2-} . Количество этих примесей в образце стоков дополнительно не проверяли. Стоки имели кислую реакцию (рН = 3).

Ранее также было установлено, что присутствие железа и марганца в структуре не только БАУ, но также ряда других марок активных углей и монтмориллонитовой глины, приводит к существенному росту их каталитической активности в реакции разложения пероксида водорода и, как следствие этого, более эффективному окислению НПАВ на этих адсорбентах-катализаторах [4].

Процесс модифицирования активного угля БАУ включал: выдерживание в сточной воде различных доз предварительно высушенного при 105 °С образца угля (10÷120 г/л) в течение 2÷12 суток; отделение угля от маточного раствора на фильтре под вакуумом; промывка угля на фильтре 0.1 Н раствором NaOH до достижения рН промывного раствора, равного 10 по показаниям рН-метра; сушка угля до постоянной массы при 105 °С.

Маточный и промывной растворы анализировали на содержание железа и марганца по известным фотометрическим методикам [5]. Содержание железа и марганца в модифицированных образцах определяли в фильтрате и после выщелачивания из них металлов «царской водкой» при кипячении [6].

Восемь образцов модифицированного угля, отличающиеся количеством железа (3.5÷20.2 мг/г) и марганца (15.2÷110.3 мг/г) в их структуре, протестировали на каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода. Навески сорбентов 100 ± 0.002 мг, помещенные в сферические колбы с плоским дном объемом 200 мл, заливали 50 мл раствора окислителя с рН=10 и концентрацией ≈ 150 мг/л и выдерживали их в водяном термостате в течение 30 минут при 70 °С. Затем содержимое колб быстро охлаждали под струей холодной воды до комнатной температуры, адсорбент отделяли от жидкой фазы на фильтре Шотта с бумажным фильтром «синяя лента», фильтрат анализировали на содержание остаточного

пероксида водорода йодометрическим методом [7]. Аналогичным образом определяли каталитическую активность исходного угля БАУ.

Результаты исследования показали, что при дозе угля, равной 40 г/л, достигается максимальная каталитическая активность модифицированных адсорбентов в реакции разложения пероксида водорода. Степень разложения пероксида водорода составила более 92% и почти в 2.5–3 раза превысила таковую для исходного угля БАУ в тех же условиях.

Таким образом, с точки зрения эффективности разложения пероксида водорода, наиболее приемлемой для процесса модифицирования признана доза угля БАУ в металлургический сток, равная 40 г/л. Соотношение железа и марганца в порах модифицированных образцов практически не зависело от дозы угля и составляло в среднем 0.21-0.23, что полностью соответствовало таковому в используемом исходном реальном стоке.

Литература

1. Х. Кинли, Э. Бадер. Активные угли и их промышленное применение. «Химия». Л. 1984, с.215.
2. Курилкин А.А., Морозов А.Р., Родионов А.И. Каменчук И.Н. Адсорбция неионогенных поверхностно активных веществ типа неонол АФ₉-10 на активных углях различных марок. / Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., том XX11, № 13. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. с.54–58.
3. Морозов А.Р., Родионов А.И., Каменчук И.Н. Адсорбционно-каталитическая очистка воды от неионогенных ПАВ с применением пероксида водорода и активного угля. / Успехи химии и химической технологии: сб. науч. тр., том XX, № 6 (64). М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. с.28–33.
4. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М: изд. Иностранной литературы. - 1958, 580с.
5. Морозов А.Р., Фадеев А.Б., Каменчук И.Н. Получение катализаторов на основе активных углей, наномодифицированных железом и марганцем./ Сборник материалов межд. конф. «Химическая технология функциональных наноматериалов. М.: - РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017, с.178–179.

6. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия - 1974, - 335 с.
7. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: учебное пособие / Ю. Я. Харитонов, Д. Н. Джабаров, В. Ю. Григорьева. – 2012. – 368 с.: ил.

Н.И. Богданович, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств САФУ им. М.В. Ломоносова», д. тех. наук: Авторы доклада попытались совместить казалось бы несовместимые задачи: очистку сточных вод металлургических предприятий от ионов железа и никеля с использованием углеродных адсорбентов и синтеза на этой основенового класса адсорбентов, обладающих каталитическими свойствами в отношении некоторых веществ.
Доклад представляет несомненный интерес и соответствует тематике симпозиума.

Доклад 24

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА АКТИВНОМ УГЛЕ БАУ, МОДИФИЦИРОВАННОМ СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СТОКОВ

Фидченко М.М., Курилкин А.А.*, Каменчук И.Н., Клушин В.Н.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»*

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

e-mail: akurilkin85@gmail.com

Следующим этапом работы было нахождение оптимального времени контакта угля со стоком в процессе модифицирования — авторы работы установили эффективность разложения пероксида водорода на модифицированных образцах, прошедших обработку в течение различного промежутка времени (2-12 суток). Эти опыты проводили с модифицированными образцами, полученными с меньшими дозам угля (10 ÷ 40 г/л), обеспечившими высокие степени разложения пероксида. Остальные условия разложения H_2O_2 оставались прежними. Из полученных результатов следует, что содержание как железа, так и марганца в модифицированных образцах, полученных при одинаковой дозе угля, но различной длительности контакта исходного угля со стоком близки. Для проведения модифицирования достаточно двух суток контакта угля с исследуемыми металлургическими стоками, поэтому для продолжения исследований все модифицированные в одинаковых условиях образцы усреднили путем их простого механического смешивания.

С использованием усредненных образцов с максимальным и минимальным содержанием модифицирующих металлов (доза угля 10 г/л и 40 г/л) провели оценку кинетики разложения на них H_2O_2 . Проверили также эффективность исходного, не модифицированного угля БАУ и разложение пероксида в воде без присутствия углей. Время варьировали в интервале 10–40 минут, остальные условия опытов оставались постоянными: рН раствора 10; температура 70 °С; доза адсорбентов 2 г/л. Полученные результаты иллюстрирует рисунок 1.

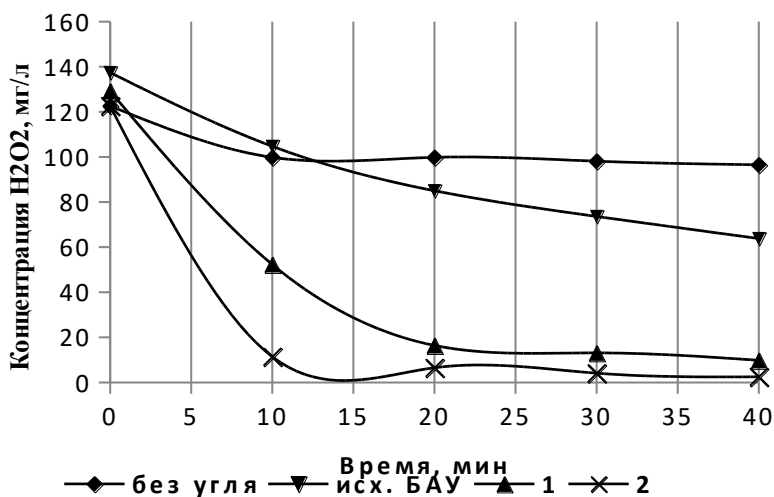


Рис. 1 - Кинетические кривые процесса разложения H₂O₂ на различных образцах угля БАУ и без его присутствия (1 – уголь с 24 мг/г Fe и 106,8 мг/г Mn; 2 – уголь с 6,7 мг/г Fe и 31,4 мг/г Mn,)

Установлено, что без присутствия угля в растворе разложение пероксида водорода в первые 10 минут от начала опыта происходит со скоростью 0.114 мг/мин. При этом степень разложения H₂O₂ по истечении 40 минут не превышает 21 отн. %. В присутствии исходного угля БАУ после 40 минут опыта остаточная концентрация пероксида уменьшается практически вдвое, а модифицированные образцы за то же время разлагают его более чем на 92 %. При этом существенные преимущества в скорости разложения имеет образец, содержащий меньшее количество железа и марганца (см. таблицу 1).

Таблица 1. Скорость разложения пероксида водорода на образцах активного угля БАУ и без него (pH = 10, t = 70°C, τ = 10 мин, доза угля = 2 г/л)

Образцы угля БАУ	Скорость разложения H ₂ O ₂	
	мг/мин	мг/г · мин
Без угля	0.114	-
Исходный	0.164	1.6
Модифицированные 1–24 мг/г Fe и 106.8 мг/г Mn	0.385	3.8
2–6.7 мг/г Fe и 31.4 мг/г Mn	0.556	5.6

Таким образом, проведенное исследование показало перспективность применения сточных вод производства пентоксида ванадия, содержащих высокие концентрации

общего железа и марганца для получения эффективного катализатора разложения пероксида водорода на основе широко распространенного адсорбента - активного угля БАУ. Полученные образцы по своей каталитической активности превосходят исходный уголь почти вдвое и обладают высокой удельной скоростью разложения пероксида.

Н.И. Богданович, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств САФУ им. М.В. Ломоносова», д. тех. наук: Тема доклада связана с решением частной задачи: изучение кинетики разложения пероксида водорода в водных растворах с использованием специально синтезируемого углеродного адсорбента, модифицированного ионами железа и никеля. Работа представляет скорее теоретический интерес, но полученные результаты могут быть использованы в некоторых частных случаях.

2D УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ УРАНА

Карманов А.П.¹, Возняковский А.П.², Кочева Л.С.³, Рачкова Н.Г.¹,
Демин В.А.⁴, Богданович Н.И.⁵

¹Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

²ФУГП «НИИСК им. С.В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, Россия

³Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

⁴Сыктывкарский лесной институт, г. Сыктывкар, Россия

⁵С(А)ФУ им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия

Природные и антропогенные процессы, связанные с миграцией радиоактивных элементов, их растворением–осаждением, сорбцией–десорбцией неизбежно приводят к загрязнению подземных и поверхностных вод. В дальнейшем радионуклиды могут включаться в пищевые цепи «почва–растение–животное–человек» и провоцировать возникновение многих, в том числе онкологических, заболеваний. В связи с этим поиск путей эффективной очистки природных вод от радиоактивного загрязнения является актуальной научно-практической и социальной задачей.

Данная работа посвящена оценке возможности использования 2D углеродных наноструктур, полученных нами из природных и технических лигнинов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-синтеза), в качестве высокоэффективных адсорбентов урана из водных сред, а также установлению взаимосвязи между особенностями поверхностно-пористой структуры и сорбционными свойствами углеродных наноматериалов.

В качестве адсорбентов использовали: лигнины из березовой древесины *Betula verrucosa* (образец L-1) и стеблей брусники *Vaccinium vitis-idaea* (L-2); технические гидролизный (L-3) и сульфатный (L-4) лигнины. Наноуглеродные материалы серии СL получали карбонизацией образцов L-1–L-4 методом СВС-синтеза.

Установлено, что среди лигнинов наиболее высокой адсорбционной способностью в отношении урана обладают образцы L-3 и L-4: величина адсорбции А достигает значений 94,6 и 88,6 % соответственно (таблица). Наименьшей адсорбционной

способностью характеризуется препарат L-1 (30.1%), причем лишь половина (50.4%) урана сорбируются необратимо.

Таблица. Сорбция-десорбция урана образцами лигнинов и карбонизированных материалов*

Sample	A, %	D _{H2O}	D _{CH3COONH4}	D _{HCl}	A _F , %
L-1	30.1	24.9	6.5	18.2	50.4
L-2	88.6	1.6	1.0	26.2	71.2
L-3	94.6	20.0	1,0	39.0	40.0
L-4	86.2	1.6	0.73	8.1	89.6
CL-1	87.0	0.46	5.7	8.0	85.9
CL-2	85.1	4.12	0.6	6.75	88.5
CL-3	97.7	0.2	1.8	45.6	52.4
CL-4	88.4	0.93	2.5	40.4	56.2

* исходный раствор UO₂(NO₃)₂, c=1.02×10⁻⁶ г/мл, pH 6

После проведения СВС–синтеза для образца CL-1 показатель A по сравнению с исходным материалом увеличился практически в 3 раза, показатель D_{H2O} уменьшился в 50 раз. Это говорит о значительном увеличении прочности связи урана с сорбентом: 85.9% урана адсорбируется очень прочно и не вымывается ни водой, ни уксуснокислым аммонием, ни раствором кислоты. Образцы CL-2 и CL-3 также показывают более высокие адсорбционные характеристики, чем исходные образцы лигнинов.

Согласно классификации Brunauer-Emmett-Teller (BET) представленные изотермы (рис. 1) относятся к типу H1. Изотермы S-образной формы связывают с механизмом полимолекулярной адсорбции, когда взаимодействие адсорбент-адсорбат превалирует над взаимодействиями других типов, а также когда физическая адсорбция сопровождается хемосорбцией. Изотермы образцов CL-1 и L-1 заметно отличаются друг от друга, что связано с особенностями их поверхностно-пористой структуры.

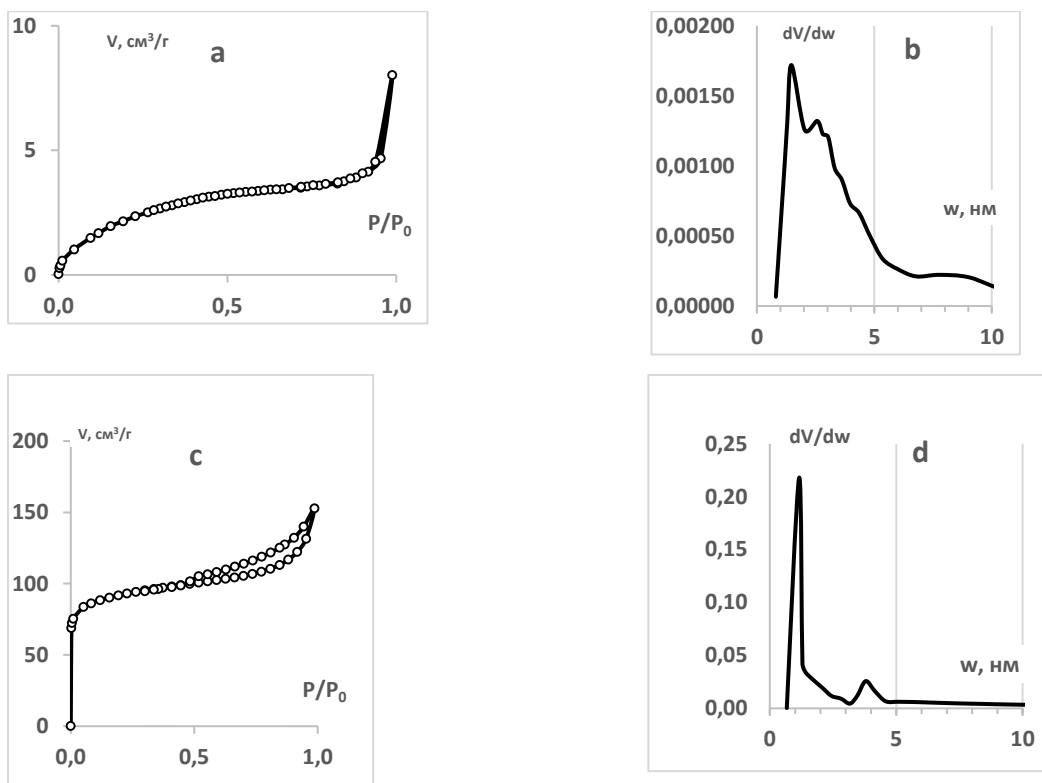


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота для образцов L-1 (a) и CL-1 (c); распределение пор по размерам для L-1 (b) и CL-1(c).

Природные лигнины представляют собой матрицу, построенную из глобулярных частиц и их агрегатов нанометрового, субмикронного и микронных размеров. Межглобулярное пространство, в котором происходят сорбционные процессы, состоит из микропор (шириной до 2 нм) и мезопор (2-6 нм). В отличие от этого карбонизированные образцы состоят из криволинейно-плоскостных (чешуйчатых) частиц графенового типа. Этот вывод основан на результатах исследования методами электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Кроме того, препараты CL-1 и CL-2 имеют максимальные величины удельной площади поверхности (УПП) (288 и 283 м²/г, соответственно, метод SSA-BET). Анализ корреляционных зависимостей демонстрирует, что повышенные показатели УПП карбонизированных образцов оказывают положительное влияние на адсорбцию урана. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что карбонизация лигнинов в условиях процесса СВС является перспективным путем получения эффективных сорбентов для очистки водных сред от урана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-24129мк.

Пьянова Л.Г., вед. научн. сотрудник лаборатории синтеза функциональных углеродных материалах Центра новых химических технологий Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Омский филиал), д. биол. наук, доцент: Исследования посвящены актуальной проблеме: очистке природных вод от радиоактивного загрязнения. Авторы предлагают интересное решение этой задачи: применить 2D углеродные наноструктуры, полученные из природных и технических лигнинов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-синтеза), в качестве высокоэффективных адсорбентов урана из водных сред. Установлена взаимосвязь между особенностями поверхностно-пористой структуры и сорбционными свойствами углеродных наноматериалов. Проведенные исследования показали, что карбонизация лигнинов в условиях процесса СВС является перспективным путем получения эффективных сорбентов для очистки водных сред от урана.

При ознакомлении с работой возник ряд вопросов:

1. Чем обоснован выбор лигнинов в качестве адсорбентов соединений урана? В чем их преимущество перед другими адсорбционными материалами?
2. Какие еще 2D углеродные наноструктуры используют в качестве сорбентов радиоактивных элементов?
3. Почему выбран метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-синтез) для проведения карбонизации лигнинов?

Ответы авторов:

(1) Лигнины – природные полимеры растительного происхождения, которые являются неисчерпаемым ресурсом исходных материалов для производства различных практически полезных продуктов, в том числе для адсорбентов. Технические лигнины – это отходы производства ЦБП и лесохимической промышленности, которые следует утилизировать, в том числе с точки зрения экологии. Поисковые исследования, направленные на получение недорогих адсорбентов тяжелых радионуклидов урана, радия, тория, показали, что они являются достаточно хорошими адсорбентами тяжелых металлов, в том числе радионуклидов. Поэтому есть основания для изыскания новых путей получения эффективных и достаточно дешевых адсорбентов для дезактивации водных сред и удаления ионов урана. К числу преимуществ лигнинов следует отнести неисчерпаемую сырьевую базу, доступность, высокую реакционную способность этого биополимера, связанную с наличием активных функциональных групп – карбоксильных COOH-групп и фенольных OH-групп;

(2) К настоящему времени нами поставлены эксперименты по сорбции радионуклидов 2D углеродными наноструктурами, полученными карбонизацией в процессе СВС как индивидуальных жесткоцепных биополимеров - крахмала, лигнина, целлюлозы, так и сложных природных биоконплексов - коры хвойных деревьев, биомассы борщевика Сосновского. Часть полученных экспериментальных данных по сорбции радионуклидов 2D наноуглеродом, полученным карбонизацией крахмала, описана в

работе [A.Vozniakovskii, S.Kidalov, A.Vozniakovskii, A. Karmanov, et al. FULLERENES, NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES, 2020. V.28, No. 3. P.238–241];

(3) Уникальная структура макромолекул лигнина ограничивает возможности его переработки в рамках классической химии и биохимии и требует привлечения междисциплинарного подхода. Эти ограничения приходится учитывать и при выборе методики карбонизации лигнина. Также необходимо учитывать, что предлагаемая методика должна отвечать современным жестким требованиям по обеспечению экологических параметров, предъявляемых к методикам, предназначенным для масштабирования вплоть до промышленного производства. В частности, иметь низкое энергопотребление, иметь необходимую сырьевую базу, желательно основанную на возобновляемых источниках, не нуждаться в дорогостоящем технологическом оборудовании, иметь производительность, отвечающую реальным потребностям потребления. Наиболее полно, по нашему мнению, этим требованиям отвечает методика СВС. Отметим, что до настоящего времени для карбонизации лигнина используется достаточно эффективная методика его пиролиза. Однако, существующая технология рассчитана в основном на получение биогаза. Получение 2D нанотрубок на существующих установках либо невозможно, либо требует существенных конструктивных изменений. С этой точки зрения методика СВС выглядит предпочтительней.

СИНТЕЗ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Архилин М.А.¹, Самсонова В.В.¹, Богданович Н.И.¹, Ефремова С.В.²

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002
Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17, E-mail: m.arhilin@narfu.ru

²Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики
Казахстан, 050036 Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Жандосова, д. 67;
s_yefremova@cmrp.kz

Магнитовосприимчивые адсорбенты (МВА) имеют, как правило, порошкообразную форму, что позволяет интенсифицировать процесс адсорбции, они могут быть легко отделены от очищаемой фазы методами электромагнитной сепарации. Тем самым МВА выгодно отличаются от других видов адсорбентов.

Цель данной работы – изучить влияние режимных параметров синтеза на сорбционные и магнитные свойства МВА и на формирование их пористой структуры. Синтез проводили на основе гидролизного лигнина (ГЛ) с использованием в качестве активатора гидроксида железа (III), осаждённого из раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 25%-м раствором аммиака. Смесь ГЛ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отмывали от противоионов, подсушивали и подвергали пиролизу в трубчатой печи.

Исследование проводили методом планированного эксперимента. Был использован центральный композиционный ротатабельный равномерный план второго порядка для 3 факторов (табл. 1). Выходные параметры: выход адсорбентов V , адсорбционная активность по метиленовому голубому $A(\text{МГ})$, по иоду $A(\text{I}_2)$, по парам гексана $A(\text{Г})$ и по водяному пару $A(\text{H}_2\text{O})$, относительная магнитная восприимчивость ОМВ и параметры пористой структуры: суммарный объём пор V_Σ , объёмы микропор V_{mi} и мезопор V_{me} , удельная поверхность пор S , удельная поверхность мезопор S_{me} , средняя ширина пор d . С целью практического применения МВА были также определены параметры очистки спиртовых растворов бетулина: степень извлечения примесей $\delta_{\text{прим}}$, бетулина $\delta_{\text{бет}}$ и селективность извлечения примесей S .

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования факторов

Переменные факторы	Характеристики плана					
	Шаг, λ	Уровни варьирования факторов				
		-1.682 ($-\lambda$)	-1	0	1	1.682 ($+\lambda$)
Содержание железа $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, % (X_1)	5	21.6	25	30	35	38.4
pH обработки образца (X_2)	1.2	6.0	6.8	8.0	9.2	10.0
Температура пиролиза $T_{\text{пир}}$, °C (X_3)	40	773	800	840	880	907

Уравнения регрессии, представляющие собой математические модели зависимости выходных параметров от варьируемых факторов, представлены ниже.

$$V = 44.1 - 1.20X_3 - 0.51X_2^2 - 0.84X_3^2;$$

$$A(\text{MГ}) = 222 + 20.3X_1 + 8.5X_2 + 9.8X_3 + 11.3X_2X_3 - 6.8X_2^2;$$

$$A(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 185 + 31.1X_1 + 19.3X_2 - 16.2X_3 - 23.3X_2X_3 + 37X_1^2 - 10.5X_3^2$$

$$A(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 167 + 25.1X_1 + 16.8X_2 - 14X_3 - 22.3X_2X_3 + 29X_1^2 - 7.7X_3^2$$

$$A(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 149 + 19.4X_1 + 14.7X_2 - 11.7X_3 - 21.5X_2X_3 + 21.3X_1^2 - 5.1X_3^2$$

$$A(\text{H}_2\text{O}) = 245 - 10.6X_1 + 15.3X_2 + 9.2X_3 + 13.8 X_1X_2 + 10.2X_2X_3 - 19.7X_2^2 - 20.8X_3^2$$

$$A(\text{I}_2) = 750 + 122X_1 + 26X_2 + 109X_3 + 43X_1X_3;$$

$$\beta_{\text{fob}} = 13 + 3.4X_1 - 3.7X_3 - 1.4X_1X_2 - 2.6X_2X_3 + 2.5X_1^2 + 1.5X_2^2;$$

$$\text{OMB} = 131 + 15.8X_1 - 21.1X_2 + 12.4X_3 - 19.7X_1X_3 - 21.6X_1^2;$$

$$V_{\Sigma} = 0.258 + 0.035X_1 - 0.040X_2 - 0.041X_2X_3 + 0.042X_1^2 - 0.018X_2^2 - 0.018X_3^2;$$

$$V_{\text{me}} = 0.171 + 0.039X_2 - 0.014X_3 - 0.055X_2X_3;$$

$$V_{\text{mi}} = 0.088 - 0.006X_1 - 0.007X_2 + 0.009X_3 - 0.007X_1X_3 + 0.010X_2X_3 - 0.010X_1^2;$$

$$S = 274 - 9.4X_1 + 21.3X_2 + 13.2X_3 - 8.6X_2^2;$$

$$S_{\text{me}} = 115 + 33.8X_2 - 14.7X_2X_3 + 14.3X_1^2 - 5.6X_2^2 - 9.6 X_3^2;$$

$$d = 3.59 + 0.69X_1 + 0.38X_2 - 0.44X_3 - 0.65X_2X_3 + 0.78X_1^2 - 0.29X_3^2;$$

$$\delta_{\text{прим}} = 17.6 + 3.6X_1 - 1.8X_2 - 3.3X_3^2;$$

$$\delta_{\text{бет}} = 11.7 + 1.1X_2 - 2.0X_1X_3 + 1.2X_1^2 - 1.6X_2^2;$$

$$C = 1.58 - 0.4X_2 - 0.2X_1^2 + 0.3X_2^2 - 0.4X_3^2.$$

Все уравнения оказались адекватными (значения критерия Фишера не превышали табличных значений).

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что по составу МВА представляют собой композиты углерода, железа, оксидов и карбидов железа, а ОМВ образца растёт пропорционально содержанию основных магнитоактивных соединений

– α -Fe, Fe₃C, Fe₃O₄ (табл. 2). Изучение магнитной проницаемости образцов МВА показало, что они обладают смешанной магнитной природой – это ферромагнетики с долей суперпарамагнетизма, характерного для магнитных наночастиц. Методом электронной микроскопии подтверждено наличие железосодержащих наночастиц на поверхности адсорбента диаметром до 50 нм (белые сферические частицы), а также видны мезопоры средней шириной 10–20 нм (чёрные точки) (рис. 1б).

Таблица 2. Магнитные компоненты в составе МВА

№	Образец	Условия получения			Основные рентгеноактивные компоненты (в порядке убывания интенсивности пиков)	ОМВ, %
		$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ %	pH	T _{пир} , ° C		
1	13	25.0	8.0	770	Fe ₃ C > γ -Fe ₂ O ₃ > Fe ₃ O ₄ > C	83.2
2	14	25.0	8.0	910	α -Fe > Fe ₃ O ₄ > FeO > C > γ -Fe > γ -Fe ₂ O ₃ > Fe ₃ C	141
3	15	25.0	8.0	840	α -Fe > C > Fe ₃ C > γ -Fe ₂ O ₃	112
4	9	21.6	8.0	840	FeO > α -Fe > C > γ -Fe ₂ O ₃ > Fe ₃ O ₄ > Fe ₃ C > γ -Fe	48.9
5	10	38.4	8.0	840	FeO > C > Fe ₃ C > α -Fe	60.0

Пористая структура адсорбентов представлена как микро-, так и мезопорами, последние имеют щелевидную форму (петли гистерезиса типа НЗ и Н4, рис. 1а).

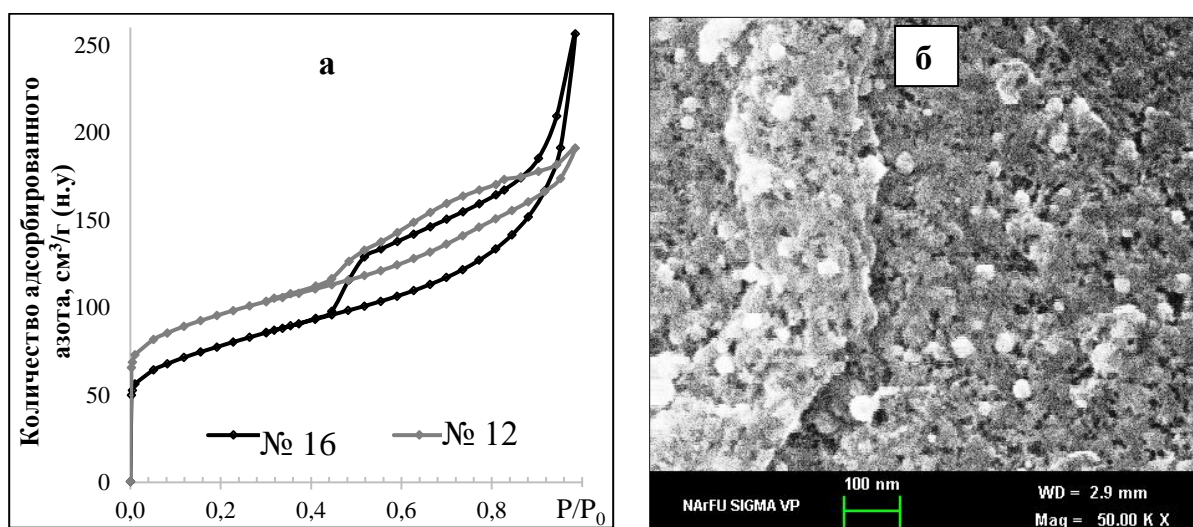


Рис. 1. Исследование характеристик и структуры МВА: изотермы адсорбции азота (а), микроструктура МВА (б)

Методом термогравиметрического анализа изучен процесс пиролиза смеси ГЛ и гидроксида железа(III). По полученным данным определён порядок реакции и константы скорости реакции. Значения энергии активации оказались в 2 раза меньше,

чем при пиролизе ГЛ (126 и 270 кДж/моль соответственно), поэтому сделан вывод, что реакция каталитическая, а в роли катализатора выступает гидроксид железа(III).

Л.И. Бельчинская, профессор Воронежского государственного лесотехнического университета, д. тех. наук: Тезисы доклада посвящены вопросом получения наносорбента нового поколения. Исследовался режим синтеза магнитовосприимчивых адсорбентов на формирование пористой структуры, её сорбционные и магнитные свойства. Авторы получали сорбент на основе гидролизного лигнина и гидроксида железа (III). Для исследование использовали метод планирования эксперимента. Для оценки сорбционных свойств выбраны классические параметры и параметры очистки спиртовых растворов бетулина. Приведены уровни и интервалы варьирования трёх выбранных факторов. Считаю, что в тезисах докладов не целесообразно приводить 18 уравнений регрессии для доказательства полученных математических моделей. К сожалению, не приведены адсорбционные показатели для наиболее эффективного сорбента. Указаны магнитные компоненты в пяти образцах. Какое количество образцов исследовалось в данной работе? В таблице 2 не показаны магнитные компоненты для образцов 16 и 12, изотермы которых представлены на рис. 1а. Следовало указать порядок и константы скорости реакции. Авторы не акцентировали основное направление исследования в виде адсорбционных и каталитических свойств получаемых сорбентов. Следовало указать для какой цели необходима магнитная восприимчивость адсорбентов.

UNIQUE PROPERTIES OF NEW CARBON MATERIAL WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA AND HIGH PSEUDOCAPACITANCE: POSSIBLE APPLICATION IN SUPERCAPACITORS

**Volkovich Yu.M.¹, Sosenkin V.E.¹, Rychagov A.Yu.¹,
Melezhik A.V.², Tkachev A.G.², Kabachkov E.N.³, Korepanov V.I.⁴,
Shulga Yu.M.³**

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Leninsky pr. 31, Moscow 119071, e-mail: yuvolf40@mail.ru*

²*Tambov State Technical University, ul. Leningrad 1, Tambov, 392000*

³*Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, Chernogolovka 142432, Moscow Region*

⁴*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, RAS, Chernogolovka 142432, Moscow Region*

A new carbon material (NCM-R) was studied, which has a number of unique properties: a high specific surface area according to the BET ($S_{\text{BET}} = 3270 \text{ m}^2/\text{g}$), a high micropore volume ($\sim 1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$), and a very high specific capacity of 870 F/g.

According to the manufacturer (“NanoTechCenter” LLC, Tambov, Russia), a new carbon material (NCM-R) was obtained by alkaline activation of a carbonized mixture of graphene oxide and dextrin. The bar obtained by pressing a powder mixture of NCM-R with 15% PTFE had a specific gravity of 0.26-0.28 g/cm³. The adsorption-desorption isotherm for NCM-R is characteristic for microporous samples. Table 1 shows the data obtained by the method of standard contact porosimetry (MSCP) [1].

Table. 1. Characteristics of NCM-R porous structure and hydrophilic-hydrophobic properties: V_{Σ} - volume of all pores, S_{Σ} - specific surface area of all pores, S_{me} - specific surface area of mesopores, θ^* - average wetting angle of water, $\cos^*\theta$ - average $\cos \theta$ of water.

	$V_{\Sigma}, \text{cm}^3/\text{g}$	$S_{\Sigma}, \text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{me}}, \text{m}^2/\text{g}$	θ^*	$\cos^*\theta$
Pores with octane	5.42	3530	1130		
Hydrophilic pores	5.28	3090	1466	35.4	0.66
Hydrophobic pores	0.14	-	-	-	-

The following main conclusions can be drawn from the data of MSCP:

- 1) The specific surface area values measured for octane (3530 m²/g) and for water (3090 m²/g) are very large and indicate the uniqueness of the structural properties of NCM-R.
- 2) NCM-R is a rather hydrophilic material, unlike most carbon materials. The volume fraction of hydrophobic pores is only 2.6% of the total volume of all pores.
- 3) The values of the total specific surface area measured by MSCP and BET are close to each other.
- 4) Micropore volume is very high: 1.72 cm³/g for octane and 1.29 cm³/g for water.

Figure 1 shows the cyclic volt-farad (CVF) curves: (1) measured at the potential sweep rate $w = 1$ mV/s; (2) at $w = 5$ mV/s; and (3) at $w = 0.5$ mV/s. Curve 1 corresponds to the classical form characteristic of charging electrical double-layer (EDL) with specific capacity of about 210 F/g. Deep cathodic charging (curves 2 and 3, Fig. 1) leads to the appearance of two maxima **Red1** and **Ox1** with a high specific pseudocapacitance. The average value of the anode capacitances (552 F/g for 5 mV/s and 756 F/g for 0.5 mV/s) exceeds the capacity of the EDL, which indicates the significantly greater contribution of pseudo-capacity to the total capacity. The deep cathodic charging capacity has a significant dependence on the potential sweep rate. A comparison of curves 2 and 3 shows that the anodic processes of the reaction under consideration pass with greater kinetic inhibition than cathodic processes. As the potential sweep rate increases, the potential difference ΔU between the maxima on the anode curve (**Ox1**) and on the cathode curve (**Red1**) increases.

Coulometric studies of NCM-R were carried out by potentiostatic charging followed by discharge in the galvanostatic mode (direct current) with a change in time and charging potential. As a result, we obtained a family of discharge curves in coordinates: the amount of electricity versus potential in a wide range of charging times and a family of curves of the dependence of the amount of electricity on the potential at a constant charging time (Fig. 2).

Figure 2 shows a family of discharge curves obtained at a constant charging time of 200 seconds for different potentials in the range of the Faraday process from 125 mV to -375 mV. A comparative analysis shows that the charging rate increases significantly with a shift in the charging potential in the negative direction. The inset shows the dependence of the total value of the discharge amount with respect to the electricity on the charging potential. This dependence has a sigmoid character with an inflection point located at the potential of the cathode maximum for the capacitance-voltage curves (Fig. 1).

Figure 2 follows the maximum value of the discharge amount of electricity $Q_{\max} = 870 \text{ C/g}$ with a change in potential $\Delta E \sim 1.0 \text{ V}$. Therefore, the obtained maximum specific discharge capacity is equal to $C_{\max} = 870 \text{ F/g}$. This value is close to the value obtained in [26] for the AAC-J (see above). According to [2], the mechanism for achieving such an ultrahigh specific capacity mainly due to pseudo-capacitance consists in the intercalation of hydrogen into carbon with the formation in the charged state of a C_xH compound (where $x > 6$) and in the limit C_6H , which has a higher resistance than carbon in a discharged state condition.

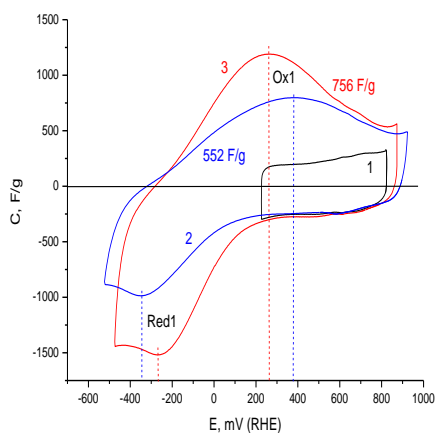


Fig.1. The cyclic volt-farad curves for NCM-R at various potential sweep rates: 1 - 1 mV/s, 2 - 5 mV/s, 3 - 0.5 mV/s.

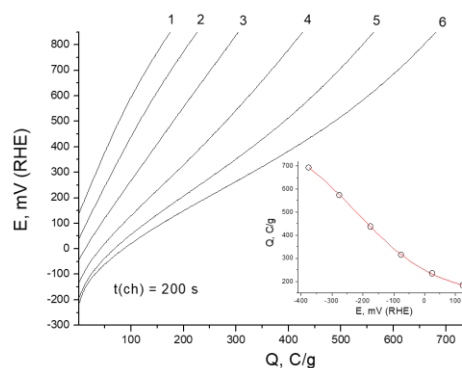


Fig.2. Discharge galvanostatic curves measured at a current of 3.3 mA/cm^2 after a potentiostatic potentiostat charge for 200 s at different charging potentials NCM-R: 125 mV (1); 25 mV (2); -75 mV (3); -175 mV (4); -275 mV (5); -375 mV (6). The inset shows the dependence of the total value of the discharge electricity amount on the charging potential

The limiting stage of the intercalation process is the solid-phase diffusion of hydrogen into carbon. A mathematical model confirmed all these factors. It was noted that the average capacity of the discharge curve (240 F/g) exceeds the average charging capacity of the EDL (210 F/g) even at 2 seconds charging time. The discharge capacity is close to 360 F/g at 10 second charging. Thus, even at times of the order of several seconds, deep cathodic charging can significantly increase the discharge capacity, which makes it possible to consider NCM-R as a promising material of negative electrodes for fast energy storage systems.

A large C_{\max} value indicates that NCM-R can be used as an anode material for high-energy supercapacitors.

References

1. Yu.M. Volfkovich, A.N. Filippov, V.S. Bagotsky, Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology, Engineering Materials and Processes. (2014).
2. Y.M. Volfkovich, D.A. Bograchev, A.A. Mikhalin, V.S. Bagotsky, Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance, J. Solid State Electrochem. 18 (2014) 1351–1363.

Аристов Ю.И., профессор, главн. научн. сотрудник лаборатории синтеза и исследования новых материалов для ресурсосберегающих каталитических и адсорбционных процессов НГУ, д. хим. наук: В целом, авторы представили новый интересный углеродный материал с высокой электрической емкостью, который может представлять интерес для суперконденсаторов. Тезисы могут быть приняты, хотя в них и не рассматриваются ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ И ТЕХНОЛОГИИ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ. Замечания: Термин "specific saracity" обычно используют для обозначения теплоемкости материала или его адсорбционной емкости (по крайней мере, на этом Симпозиуме). Для того, чтобы избежать путаницу, электрическую емкость лучше называть "saracitance".

Ответ авторов:

1. Первое из объявленных Оргкомитетом основных направлений Интернет симпозиума таково: «Физико-химические проблемы синтеза нанопористых и наноразмерных функциональных материалов для газовой, нефтеперерабатывающей промышленности и энергетики». Поскольку данная работа имеет прямое отношение к следующему направлению «Физико-химические проблемы синтеза нанопористых и наноразмерных функциональных материалов для энергетики», то наша работа вполне обоснованно участвует в данном интернет симпозиуме.
2. Данная работа не имеет никакого отношения к теплоемкости, а имеет отношение к электрохимической энергетике, в которой удельная емкость переводится на английский язык как "specific saracity" или как "specific saracitance ". Можно согласиться с рецензентом, что второй термин является более точным.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Грызлов Д.Ю., Сосенкин В.Е.,
Бограчев Д.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ
РАН), Ленинский пр. 31, 119071, Москва, yuvolf40@mail.ru*

Как известно, активированные угли (АУ) вследствие очень высоких величин площади удельной поверхности (~от 500 до 2500 м²/г) являются одними из наиболее распространенных углеродных материалов, применяемых в качестве основы для электродов электрохимических суперконденсаторов (ЭХСК). Это объясняется тем, что емкость двойного электрического слоя (ДЭС), являющаяся основной характеристикой ЭХСК, практически пропорциональна емкости ЭХСК [1, 2]. С другой стороны, известно, что в АУ содержится большое количество функциональных поверхностных групп [2]. Эти ФГ бывают основными, кислыми, фенольными, карбоксильными, гидроксильными, лактонными и др. Окисление АУ приводит к существенному увеличению концентрации ФГ в основном за счет гидроксигрупп. Многие ФГ активированных углей обладают как катионообменными, так и анионообменными свойствами, т.е. АУ являются **электроно – ионообменниками** [3]. Угли легко хемосорбируют на воздухе молекулярный кислород окружающей среды. Хемосорбция кислорода увеличивается с ростом температуры и формирует различные функциональные группы на углеродной поверхности, например, -COOH, =CO, хинон – гидрохинонные и другие. Электрохимическое окисление приводит к возрастанию ёмкости АУ. Добавочный вклад в суммарную емкость обусловлен псевдоемкостью редокс- реакций поверхностных групп. Одним из примеров обратимых редокс- реакций ФГ, вносящих вклад в псевдоемкость угольных электродов, является восстановление – окисление циклической диацилпероксидной группы до двух карбоксильных групп по реакции, приведенной на рис. 1.

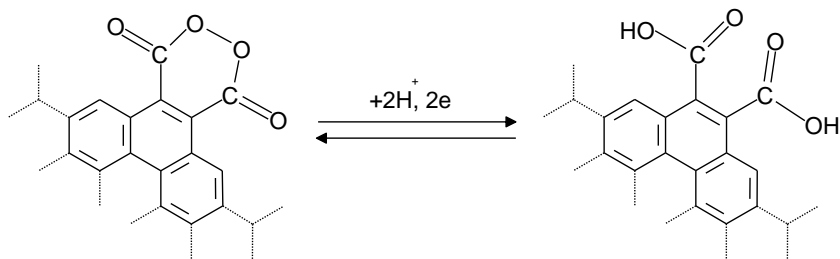


Рис. 1. Вариант механизма поверхностной редокс- реакции ФГ групп на угле.

Нами было обнаружено влияние редокс- реакций ФГ на КПД по энергии (это отношение энергии разряда к энергии заряда) ЭХСК на основании измерений гальваностатических кривых. Следует подчеркнуть важный факт, что КПД по энергии двойнослойных конденсаторов (ДСК) не лимитируется поляризацией электродных реакций, в отличие от аккумуляторов, а ограничивается только омическими потерями энергии. Поэтому в принципе КПД ДСК может приближаться к 100%. На рис 2 представлены экспериментальная и теоретическая зависимости КПД от тока для симметричного ЭХСК (с двумя одинаковыми электродами) на основе АУ Norit. Эта зависимость имеет колоколообразный вид. Из этой зависимости видно, что величина КПД при движении в сторону больших токов сначала возрастает, затем достигает максимума КПД (около 90%), а затем уменьшается. Это объясняется тем, что при малых токах в суммарную емкость, кроме емкости ДЭС, вносит вклад псевдоемкостной (аккумуляторный) процесс, у которого КПД мал вследствие поляризации электродной реакции, а при больших токах проявляются омические потери. При средних же токах имеет место практически только заряд ДЭС без псевдоемкостных процессов и омических потерь. Эта зависимость важна для практики применения ЭХСК для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей, поскольку в этом случае нужно стремиться работать в области максимального КПД. Нами была разработана математическая модель, учитывающая как заряд ДЭС, так и псевдоемкость редокс- реакций ФГ. Из рис. 2 видно, что рассчитанная таким образом зависимость КПД от тока близка к экспериментальной, что подтверждает принятый механизм работы ЭХСК.

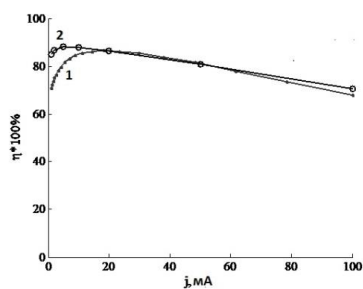


Рис. 2. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости КПД от тока для ЭХСК на основе АУ Norit.

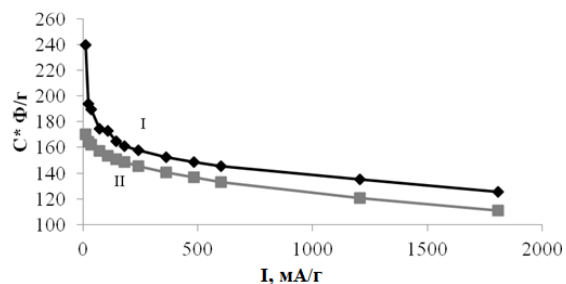


Рис. 3. Зависимости емкости АУЭ Norit заряда (I) и разряда (II) от плотности тока для ЭХСК на основе АУ Norit.

Как видно из рис.3, емкость возрастает с уменьшением тока. В области больших токов возрастание достаточно медленное; оно обусловлено снижением омических потерь. Однако при малых токах имеет место резкое возрастание емкости до величин 170 и 240 Ф/г соответственно для разряда и заряда. Это обусловлено появлением существенного вклада pseudocapacitance редокс-реакций ФГ.

Влияние редокс-реакций ФГ было также исследовано в суперконденсаторе на основе близкой по свойствам к АУ сажи КЖЕС 600/Li с неводным электролитом: 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат (1/3), диэтилкарбонат (1/3), диметилкарбонат (1/3). На рис. 4 приведены интегральные кривые распределения пор по эффективным радиусам $r^* = r / \cos \theta$, измеренные для сажи КЖЕС 600 методом эталонной контактной порометрии в октане и в воде, где r – истинный радиус пор, измеренный по воде, а θ – угол смачивания водой [4].

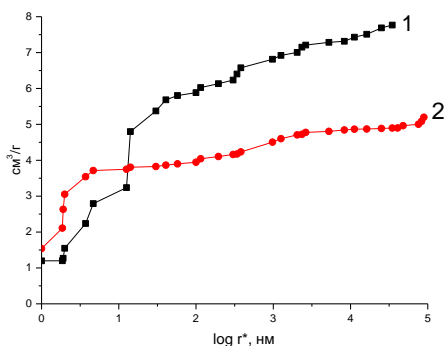


Рис. 4. Интегральные кривые распределения пор по эффективным радиусам, измеренные для сажи КЖЕС 600 МЭКП в октане (1) и в воде (2).

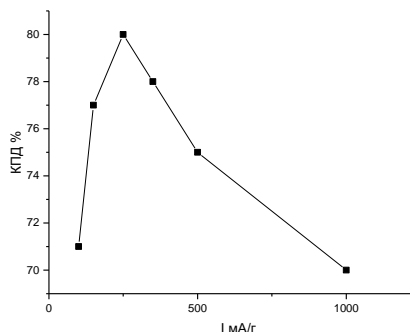


Рис. 5. Зависимость КПД по энергии от разрядного тока для суперконденсатора КЖЕС 600/Li в неводном электролите.

Из этого рисунка видно, что максимальная пористость по октану существенно больше, чем пористость по воде, что говорит о наличии как гидрофильных, так и гидрофобных пор. Интересно, что в области мелких пор с $r \sim 10$ нм эти кривые пересекаются, т.е. кривая по воде сдвинута в сторону меньших величин r^* по сравнению с октановой кривой. Поскольку октан практически идеально смачивает все материалы, то для него $\theta \sim 0$; следовательно это пересечение означает, что данный материал (КЖЭС 600) смачивается водой еще лучше, чем октаном. Это явление можно назвать «супергидрофильностью», которое объясняется большим количеством ФГ, которые гидратируются в воде, что приводит к набуханию материала. Из гальваностатических кривых была рассчитана зависимость КПД по энергии от разрядного тока (рис. 5). Как видим, эта зависимость имеет максимум, как и у кривой на рис. 2. Наличие этого максимума объяснено выше.

Заключение.

Таким образом, установлено существенное влияние функциональных групп активированных углей на важнейшую характеристику электрохимических суперконденсаторов, а именно, на КПД по энергии.

Список литературы

1. В. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2013.
2. И.А. Тарковская, *Окисленный уголь*. 1981. Киев. Наукова думка.
3. Ю.М. Вольфович, А.А. Михалин, А.Ю. Рычагов, В.Е. Сосенкин, Д.А. Бограчев. Активированные угли как нанопористые электронно – ионообменники. *Электрохимия*. 2020. т. 56. №11, с. 963–977.
4. Yu.M. Volkovich, A.N. Filippov, V.S. Bagotsky. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. *Springer Publisher*, 2014. London.

В.В. Самонин, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), д. тех. наук: Классическим электродным материалом в технологии суперконденсаторов являются активированные угли, однако электрохимическое поведение и влияние функциональных поверхностных групп пористых углеродных материалов на свойства суперконденсаторов остаются недостаточно изученными. Изучение влияния функциональных групп активированных углей на КПД электрохимических суперконденсаторов по энергии и возможность расчета зависимости КПД от тока имеет большое практическое значение.

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА НА
АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ НА ЕГО ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ,
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Вольфкович Ю.М.¹, Горончаровская И.В.², Евсеев А.К.², Сосенкин В.Е.¹,
Шабанов А.К.², Гольдин М.М.²**

*¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
Москва, 119071, Ленинский просп., 31, e-mail: yuvolf40@mail.ru*

*²Научно-исследовательский институт им. Н.В. Склифосовского, Москва, 129090,
Большая Сухаревская пл., 3*

Исследовано влияние предварительного контакта активированного угля (АУ) марки Norit RXS с раствором пиррола и электрополимеризации пиррола на поверхности этого угля на его гидрофильно- гидрофобные, электрохимические и биологические свойства. Было исследовано влияние условий электросинтеза полипиррола на поверхности АУ на характеристики сорбента, определяющие его геосовместимость. Электрохимический синтез полипиррола на поверхности АУ Norit RXS проводили в потенциостатическом режиме при потенциале +800 мВ из раствора 0,15М NaCl, содержащего 0,1М пиррола; электрополимеризацию пиррола заканчивали по достижении количества пропущенного электричества 20 Кл. В качестве вспомогательного электрода использовали термически расширенный графит, электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Для выявления влияния предварительного контакта исходного угля с раствором пиррола, уголь выдерживали в растворе пиррола в течение от 1 часа до 1 суток, после чего проводили электрохимическую полимеризацию.

Геосовместимость углей по отношению к клеткам крови оценивали по степени гемолиза эритроцитов при контакте с образцами углей. В контакт приводили 0.5 мл угля и 5 мл эритроцитной массы, отмытой от остатков плазмы и разбавленной физиологическим раствором до гематокрита 0.4. Время экспозиции составляло 1 час. Концентрацию свободного гемоглобина определяли спектрофотометрически. Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств исходного угля Norit RXS и модифицированных полипирролом использовался метод эталонной

контактной порометрии (МЭКП) [1]. На основании закона Фарадея оказалось, что в среднем масса полипиррола, приходящаяся на 1 г АУ, составляла 4.9 мг (0.35% от общей массы угля). Доля поверхности АУ, покрытой полипирролом, оказалась равной всего лишь 0.13%. Однако, оказалось, что электрополимеризация пиррола значительно влияет на биологическую активность синтезированных композитов, вопреки столь низкой величине степени заполнения. Таким образом, изменение электрохимических свойств и биологической активности композитного материала по отношению к клеткам крови, вероятно обусловлено каталитическими свойствами, которые полипиррол придает композитам. Затем было исследовано влияние условий электросинтеза полипиррола на поверхности АУ Norit RXS на характеристики сорбента, определяющие его геосовместимость, ПРЦ и рН.

Было установлено, что с увеличением длительности предварительного контакта АУ с раствором пиррола происходило увеличение сдвига величин ПРЦ в сторону его уменьшения от 159 мВ непосредственно после проведения электрополимеризации пиррола до 147 мВ при контакте с раствором пиррола в течение суток; и от 199 мВ до 178 мВ через 30 суток хранения после проведения электрополимеризации. Существенное влияние оказал предварительный контакт угля с раствором пиррола также на величину рН полученных композитов: с увеличением длительности контакта величины рН получаемых композитов снижались. Так, если у композита [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (здесь ПП – это полипиррол), синтезированного без предварительного контакта с раствором пиррола, величина рН составляла 7.63, то у композита, синтезированного после контакта с раствором пиррола в течение 1 часа, величина рН составила 6.96, а в течение 1 суток – 6.2.

Исследование травмирующей активности исследованных в настоящей работе образцов по отношению к эритроцитам показало, что исходный уголь Norit RXS оказался обладающим наибольшей травмирующей активностью, что приводило к частичному разрушению эритроцитов и, соответственно, к увеличению уровня свободного гемоглобина на 0.12 г/л. Отсутствие гемосовместимости этого угля, связано, вероятно, с высокими величинами рН угля. Нанесение полипиррола на поверхность угля приводило к сдвигу рН до физиологических значений, и,

соответственно, повышению его гемосовместимости. Показано, что предварительный контакт угля Norit RXS в растворе пиррола в течение 1 суток до синтеза, оказался вполне достаточным для получения композитов, практически не разрушающих эритроциты. Методом ЦВА кривых были исследованы электрохимические свойства исходного и полимеризованного пирролом АУ в растворе 0,15М NaCl со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Оказалось, что при увеличении времени предварительного выдерживания угля в растворе пиррола происходило определенное уменьшение удельной емкости образцов Norit RXS/ПП/Cl⁻. Величина этого уменьшения возрастала с увеличением времени предварительного контакта пиррольного раствора с углем. Ввиду незначительности содержания полипиррола, и, как следствие, отсутствия его значимого влияния на пористую структуру угля, в данной работе было решено исследовать влияние полипиррола на смачиваемость полученных композитов водой, поскольку ранее [2] нами было установлено, что нанесение пленки полипиррола на поверхность активированного угля марки СКТ-6А приводило к его гидрофиллизации вследствие гидрофильности полипиррола.

МЭКП были измерены октаном и водой порометрические кривые для исходного угля марки Norit RXS, угля без предварительного выдерживания в растворе пиррола и углей, предварительно выдержанных в растворе пиррола в течение 1 часа и 1 суток. Из представленных данных было установлено, что в интервале радиусов пор от $r = 1$ нм до $r \sim 3000$ нм все порометрические кривые близки друг к другу, что свидетельствует об отсутствии влияния полипиррола на объем микро- и мезопор. Ввиду незначительности содержания полипиррола, и, как следствие, отсутствия его значимого влияния на пористую структуру угля, было решено исследовать влияние полипиррола на смачиваемость полученных композитов водой вследствие гидрофильности полипиррола.

В таблице приведены величины полной площади удельной поверхности и площади удельной поверхности мезопор, измеренные октаном и водой.

Таблица. Величины полной площади удельной поверхности ($S_{\text{полн.}}$) и площади удельной поверхности мезопор ($S_{\text{мезопор}}$), измеренные октаном и водой.

Название	$S_{\text{полн.}}, \text{ м}^2/\text{г}$			$S_{\text{мезопор}}, \text{ м}^2/\text{г}$		
	Октан	вода	Δ	Октан	Вода	Δ
АУ немодиф.	1470	1310	160	38.8	86.8	48
[АУ/Оx]	1530	1290	240	44.9	102	57
[АУ/ПП/Cl ⁻] 0ч.	1453	1230	223	41.7	83.9	42.2
[АУ/ПП/Cl ⁻] 1ч.	1310	1165	145	39.3	133	93.7
[АУ/ПП/Cl ⁻] 24ч.	1390	1210	180	35.8	135	99.2

Как видно из данных, представленных в таблице, величины $S_{\text{полн.}}$ для всех образцов композитов, измеренные октаном, больше, чем соответствующие величины $S_{\text{полн.}}$, измеренные водой, а также то, что соответствующие величины $S_{\text{полн.}}$, измеренные и по октану, и по воде, уменьшаются после полимеризации. Из таблицы следует, что допирование полипирролом АУ RXS приводило к увеличению $S_{\text{мезопор}}$, измеренных водой, причем разность Δ между величинами $S_{\text{мезопор}}$, измеренными водой и октаном, возрастала с увеличением времени выдержки угля в растворе пиррола вплоть до 1 суток.

Таким образом, на основании полученных порометрических данных можно заключить, что, несмотря на очень малое содержание полипиррола на поверхности угля Norit RXS, он оказывает существенное гидрофилизирующее влияние на этот уголь в области мезопор. Итак, впервые обнаружено существенное влияние микроколичеств полипиррола на поверхности АУ на его электрохимические, гидрофобно-гидрофильные и биологические свойства.

Литература

1. Volkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. London: Springer Publisher, 2014.
 2. Volkovich Yu.M., Goroncharovskaya I.V., et al. // Russ. J. Electrochem. 2017, 53, 1334.
- В.В. Самонин, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), д. тех. наук:** Создание совместимых с кровью энтеросорбентов несомненно актуально и имеет практическую значимость. Авторами убедительно доказано, что нанесение пиррола приводит к гидрофилизации поверхности угля, снижению его травмирующей активности.

Доклад 30

АДСОРБЦИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ЕГО ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С ВЫСОКИМ ОБЪЕМОМ МИКРОПОР

Артамонова С.Д., Прибылов А.А., Фомкин А.А.,

Меньщиков И.Е., Школин А.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, 31. стр.4.
e-mail: svetlana.artamonova@gmail.com*

Природный газ является одним из важнейших энергетических ресурсов во всем мире. В состав природного газа кроме основного компонента метана входят также легкие углеводородные фракции $C_2 - C_4$, которые являются ценным сырьем для нефтехимии. Содержание этановой и пропановой фракций в зависимости от месторождения и происхождения может составлять от 1 до 15 % и от 1 до 10 %, соответственно [1]. Несмотря на невысокое содержание углеводородных фракций, их выделение из природного газа может быть экономически выгодным благодаря высоким объемам добываемого газа. В связи с этим задача адсорбционного выделения этана и пропана из природного газа является важной и актуальной.

Применимость адсорбционных технологий требует знания величин адсорбции компонентов в широком диапазоне температур и давлений для оценки селективности и емкости адсорбции адсорбента, а также энергетики процесса. Эффективность адсорбционного аккумулирования существенно зависит от структурно-энергетических характеристик адсорбентов и прежде всего от развитости объема микропор адсорбента [2]. Поэтому важной задачей является разработка адсорбента, эффективного для адсорбционного аккумулирования природного газа и легких углеводородных компонентов.

Целью данной работы являлась оценка адсорбционной активности нового микропористого углеродного адсорбента ACW с высоким объемом микропор ($1.44 \text{ см}^3/\text{г}$) и бимодальным распределением пор по размерам по отношению к легким углеводородам (метан, этан, пропан) в условиях, приближенных к реальному давлению в газопроводе.

Представлены экспериментальные данные по однокомпонентной адсорбции паров метана, этана и пропана, полученные объемно-весовым методом при температурах 303, 313, 323 и 333 МПа в интервалах давлений метана 0.1 – 40 МПа, этана – 0.01–3.8 МПа и пропана – 0.01–0.9 МПа. При температуре 303 К максимальная величина адсорбции метана достигает 42.4 мас. %, этана – 75 мас. % и пропана – 95 мас.%. В области малых давлений (рис.1), где происходит наиболее сильный рост адсорбции, адсорбция этана и пропана значительно превышает адсорбцию метана, что позволяет провести выделение примесей этана и пропана из природного газа метана.

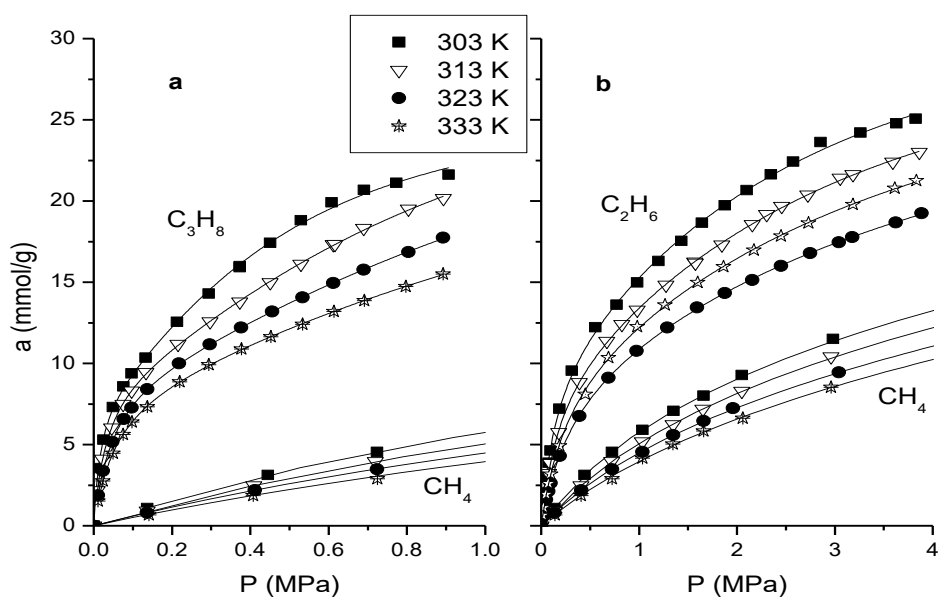


Рис. 1. Изотермы абсолютной адсорбции для систем метан-пропан (а) и метан-этан (б) на АСВ при 303 - 333 К. Символы – экспериментальные данные, сплошные линии - расчет по (2).

Рассчитаны дифференциальные мольные теплоты адсорбции метана, этана и пропана с учетом неидеальности газовой фазы. В начальной области заполнения микропор (~ до 7 ммоль/г) теплота адсорбции метана, этана и пропана практически постоянна для всех температур и составляет соответственно 14, 22 и 28 кДж/моль. С увеличением степени заполнения микропор происходит постепенное падение теплоты адсорбции. В области высоких давлений учет неидеальности газовой фазы приводит к появлению температурной зависимости теплоты адсорбции. При температуре 333 К и

величине адсорбции 22 ммоль/г, дифференциальная мольная теплота адсорбции метана и этана падает в 2 раза сильнее по сравнению с теплотой при 303 К.

Из анализа абсолютной и относительной эффективности адсорбции метана, этана и пропана, а также оценки равновесной адсорбции смесей $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ и $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ сделано заключение, что наиболее предпочтительная область давлений работы адсорбционного аккумулятора лежит в диапазоне от 3 до 5 МПа.

Коэффициенты разделения систем $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$ и $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_6$ ($T = 303 \text{ K}$), рассчитанные по соотношению констант Генри с использованием уравнения Бакаева, составляют соответственно около 8, 50 и 6. Для технически востребованного давления 3.5 МПа [3] и температуре 303 К при содержании в природном газе 5 об.% этана и 5 об.% пропана возможно выделение до ~ 60 мас.% этана и ~ 75 мас.% пропана.

Полученные данные позволяют сделать заключение о возможности использования данного адсорбента для выделения легких алканов из природного газа.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием, проект № 01201353185 и планом Научного совета РАН по физической химии (тема № 20-03-460–01).

Литература

1. Соколова В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972.
2. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Стриженов Е.М., Зайцев Д.С., Твардовский А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 459.
3. Burchell T., Rogers M. // SAE Technical Papers. 2000-01-2205.

Комментарии авторов к рецензии профессора А.М. Толмачева (см. доклад 11):

Работа важна для решения практической задачи выделения легких углеводородов из природного газа, в котором основным элементом является метан. В работе представлены результаты расчета коэффициентов разделения газов на новом, перспективном микропористом углеродном адсорбенте и показана возможность практического выделения легких углеводородов из метана в диапазоне давлений от 3 до 5 МПа.

**РАСЧЕТЫ АДСОРБЦИИ ЭТАНА НА СУПЕРАКТИВНОМ
МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР**

Гринченко А.Е.,^а Меньщикова Е.Е.,^{а,б}

Меньщиков И.Е.,^а Школин А.В.,^а Фомкин А.А.^а

^а *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4*

^б *Лицей Национального исследовательского университета «Высшая школа
экономики» 101000, Москва, Большой Харитоньевский переулок, д. 4,
e-mail: i.menshchikov@phych.e.ac.ru*

Теорию объемного заполнения микропор (ТОЗМ) широко используют для расчета адсорбции газов и паров на микропористых углеродных адсорбентах [1-4]. Адсорбенты с бимодальным распределением пор по размерам представляют особый случай. В работе проведены расчеты адсорбции этана на адсорбенте МПУ-007 (удельный объем микропор $W_0 = 1.44 \text{ см}^3/\text{г}$; ширина микропор первой моды $x_{01} = 1.5 \text{ нм}$; ширина микропор второй моды $x_{02} = 3.5 \text{ нм}$; удельная поверхность по азоту $S_{БЭТ} = 2520 \text{ м}^2/\text{г}$) в области сверхкритических температур.

Для расчета адсорбционных равновесий использовали два подхода. Первый подход основан на расчете «стандартных состояний» предполагает определение равновесных давлений пара с помощью линейной зависимости $\ln P_s - T^{-1}$ экстраполированной в область сверхкритических температур. Предельную величину адсорбции, в свою очередь, определяли экстраполяцией линейной зависимости $\ln a_0 - T$ в область сверхкритических температур. Второй подход основан на использовании свойства линейности изостер адсорбции в широком интервале температур и давлений, т.е. построении линейных изостер адсорбции по температурам кипения и критической, и последующей экстраполяции в область докритических и сверхкритических температур [5].

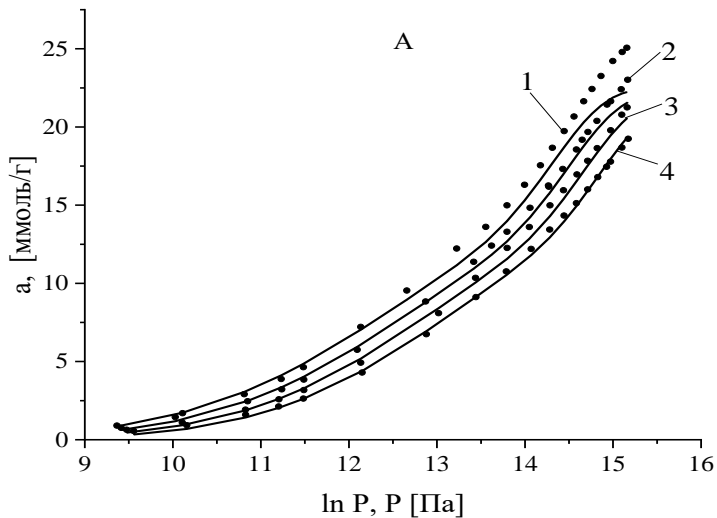


Рис. 1. Изотермы адсорбции этана на адсорбенте МПУ-007.

Значки – экспериментальные данные при температурах, К: 303 (1), 313 (2), 323 (3), 333 (4). Сплошные линии расчет по уравнению Дубинина-Радушкевича (метод «стандартных состояний»)

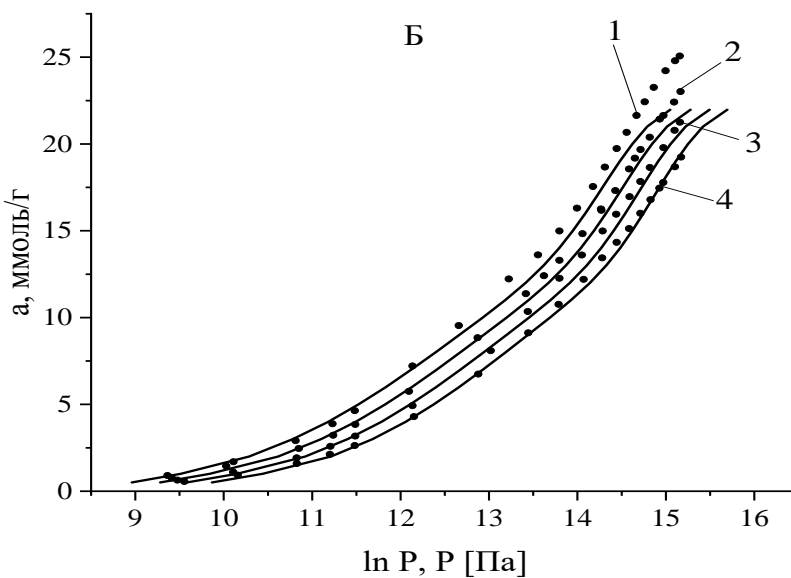


Рис. 2. Изотермы адсорбции этана на адсорбенте МПУ-007.

Значки – экспериментальные данные при температурах, К: 303 (1), 313 (2), 323 (3), 333 (4). Сплошные линии расчет по уравнению Дубинина-Радушкевича (метод «линейности изостер»)

Отклонения рассчитанных величин от полученных экспериментально [6], при разных заполнениях Θ , представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения максимальной относительной погрешности между экспериментальными данными и расчетными. Метод расчета по уравнению Дубинина-Радушкевича: I – метод «стандартных состояний», II – метод «линейности изостер» адсорбции.

Температура, К	Метод расчета	Погрешность, %		
		Степень заполнения Θ , %		
		$\Theta < 30$	$30 < \Theta < 70$	$\Theta > 70$
303	I	6	9	11
	II	25	9	11
313	I	19	5	6
	II	21	10	10
323	I	29	6	4
	II	28	7	9
333	I	41	4	2
	II	30	5	18

Согласно данным рис. 1 и 2, оба подхода обладают хорошей сходимостью с экспериментальными данными и могут быть рекомендованы для расчета адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах с бимодальным распределением пор по размерам.

В целом, из рис. 1 и 2 можно сделать вывод об удовлетворительной сходимости расчетных и экспериментальных данных, что позволяет использовать эти методы для первичной оценки термодинамических свойств адсорбции этана на микропористом углеродном адсорбенте.

Расчет дифференциальной мольной теплоты адсорбции проводили по изотермам адсорбции, рассчитанным по методу стандартных состояний.

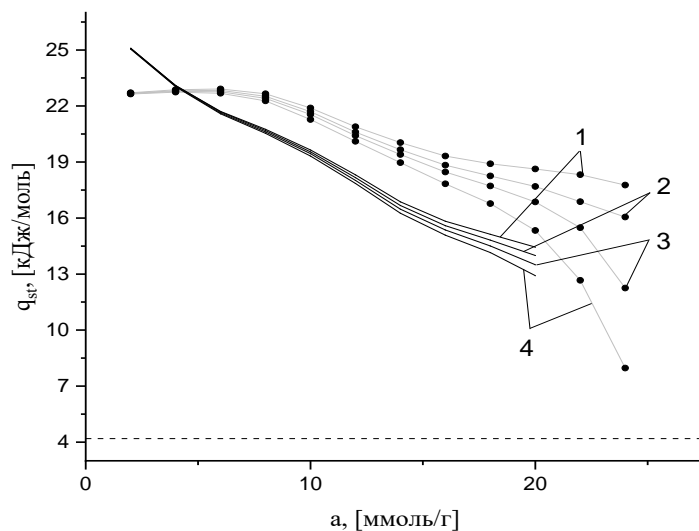


Рис. 3. Дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции, рассчитанные методом «стандартных состояний» (сплошные линии) и расчет по экспериментальным данным (точки, сплошные линии – аппроксимация) при температурах, К: 303 (1), 313 (2), 323 (3), 333 (4). Пунктир – теплота конденсации этана при 300 К (~ 4.2 кДж/моль).

Из рис. 3 следует, что ход расчетных кривых теплоты адсорбции близок к экспериментальным и значительно превышает теплоту конденсации, что свидетельствует об особых свойствах адсорбата в микропорах (НДС-состояние).

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Проект № 01201353185 и планом Научного совета РАН по физической химии (тема № 20-03-460–01).

Литература

1. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: изд-во ВАХЗ, 127.
2. Толмачев А.М. //Адсорбция газов, паров и растворов. Из-во Граница. 2012.
- 3.Меньшиков И.Е., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Стриженов Е.М., Пулин А.Л.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. №4. С. 345-360.
4. Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г., Фоменков П. Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 339-344.
- 5.Фомкин А.А. Чхаидзе Э.В., Серпинский В.В., Цицишвили Г.В., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер.хим.- 1986, №4.- С.929-931.
6. Fomkin A. A., Pribylov A. A., Tkachev A. G. et al.// Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2020, Vol. 56, No. 1, pp. 1–5.

М.Б. Алехина, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева д. хим. наук: Работа посвящена расчету адсорбционных равновесий в закритической области. Использовано два подхода. Первый - определение равновесных давлений пара с помощью линейной зависимости $\ln P_s - T^{-1}$, экстраполированной в область сверхкритических температур. Значение предельной величины адсорбции, a_0 определяли экстраполяцией в область сверхкритических температур линейной зависимости $\ln a_0 - T$. Второй подход основан на использовании свойства линейности изостер адсорбции в широком интервале температур и давлений, т.е. построении линейных изостер адсорбции по температурам кипения и критической, и последующей экстраполяции в область докритических и сверхкритических температур. Оба подхода известны и неоднократно обсуждались на конференциях. Сопоставление результатов расчета при использовании обоих подходов для адсорбции этана на адсорбенте МПУ-007 говорит об удовлетворительной сходимости расчетных и экспериментальных данных, что позволяет использовать эти методы для первичной оценки адсорбционного равновесия на микропористом углеродном адсорбенте.

Результаты работы имеют важное теоретическое и практическое значение и могут быть рекомендованы к публикации в сборнике интернет-симпозиума. На мой взгляд, следовало бы привести дополнительные сведения об адсорбенте МПУ-007. Из какого сырья получен, каким методом проводили активацию?

Ответ авторов. Сведения об адсорбенте МПУ-007 содержатся в статье: *Fomkin A. A., Pribylov A. A., Tkachev A. G. et al.*// Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2020, Vol. 56, No. 1, pp. 1–5.

**SELECTIVE SORPTION OF ETHANE FROM NATURAL GAS BY CARBON
ADSORBENTS WITH A TAILORED POROUS NANOSTRUCTURE**

**Men'shchikov I.E.¹, Shkolin A.V.¹, Grekov D.I.², Gaidamavichute V.V.¹,
Pré P.², and Fomkin A.A.¹**

¹*M.M. Dubinin Laboratory of sorption processes,
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
Leninsky pr. 31, building 4, Moscow, 119071, Russia*

²*IMT Atlantique, GEPEA UMR CNRS 6144, Nantes, F-44307, France,
e-mail: i.menshchikov@phyche.ac.ru*

The adsorption method is one of the most promising for creating energy-efficient systems for separating gases and vapors. At present, the separation of a methane/ethane mixture is one of the most demanded in practical terms, which is determined, on the one hand, by the relatively low ethane content in methane, and, on the other hand, by the wide application of ethane in industry, in particular in the large-scale polymer production. The problem of separating hydrocarbons contained in natural gas is of great current interest, especially for Russia, in connection with the new gas fields commissioning, as well as gas chemical production and gas-energy centers developed in Siberia, the Far East, and Yamal.

The key element of the adsorptive gas separation technology is a special adsorption material with high selectivity to one of the components of a binary gas mixture. In this case, the principle of separation of substances can proceed according to one of two mechanisms – kinetic or adsorption. The first mechanism is characterized by using so-called molecular sieve adsorbents, the second – adsorbents with a higher energy of adsorption of one of the components, usually with a lower concentration. Currently, from the point of view of the technical implementation of the separation process, pressure swing adsorption (PSA) units are the most common technique.

It is important to note that high requirements are currently imposed on gas separation plants, involving, in particular, an ability to flexibly vary operational conditions in wide ranges of temperatures and pressures at different stages of the processing chain of natural gas production and applications – from the bore-well (upstream) to the end consumer (downstream). In this regard, the development and optimization of the state parameters of the "*P-T-concentration-*

adsorbent" system for the most efficient gas separation process is an important and urgent scientific and practical task is of scientific and practical significance.

Nanoporous carbon adsorbents are the most promising materials for PSA units intended to separate a binary "methane-ethane" mixture, due to the possibility of varying the parameters of their structural and energy characteristics, the specific volume of micropores W_0 , the standard characteristic adsorption energy E_0 and the average effective radius micropore x_0 , in a wide range of values. In contrast to a new class of advanced materials such as metal-organic framework structures (MOF), carbon adsorbents have a chemically and mechanically stable structure resistant to moisture. The low-cost production of activated carbons makes them suitable for use in PSA units.

In this work, the structural and energy characteristics of carbon adsorbents with strongly different porous structures were studied. In accordance with the Dubinin theory of volume filling of micropores [1], the specific volume W_0 and the effective radius x_0 of micropores varied in the ranges 0.4–1.5 cm³/g and 0.40–0.80 nm, respectively. The absolute adsorption isotherms of the pure methane and ethane on the studied adsorbents were measured experimentally in the range of pressures from 0 to 100 bar and temperatures from 0 to plus 60°C. Based on the experimental data on adsorption and the Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) [2], the adsorption equilibria of co-adsorption of the CH₄/C₂H₆ mixture with the composition of 95/5 vol.% were calculated, and the effective gas separation factors were determined.

It was shown that in separation systems operating at pressures below and near atmospheric, it is most advantageous to use adsorbents with ultra-micropores, while at high pressures over 10 bars, materials with high micropore width and volume are more efficient. The obtained results and optimization parameters can be used in designing the scaled pilot plants for the separation of the CH₄/C₂H₆ mixture under various operating conditions.

Acknowledgments:

*This work was carried out within the framework of the joint research program of the IPCE RAS and IMT Atlantique (Agreement on Joint Research from 13/10/2020) with financial support from the French Embassy in the Russian Federation within the framework of the “**I.I. Metchnikov scholarship program**”.*

References

1. M. M. Dubinin, in *Progress in Surface Science and Membrane Science*, Ed. D. A. Cadenhead, Academic Press, New York, 1975, 9, 1.
2. A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 1965, 11, 121–127.

**АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА
ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Зайцев Д.С.¹, Твардовский А.В.¹, Фомкин А.А.²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», наб. Афанасия
Никитина, 22, г. Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru*, zaytsev.d.s@mail.ru

²ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»,
Ленинский просп., 31, корп.4, Москва, Российская Федерация, 119071

E-mail: fomkinaa@mail.ru

На рисунках 1 и 2, 3, 4 соответственно представлены изотерма адсорбции паров бензола на адсорбенте ФАС-3 и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента ($\Delta l/l$) при адсорбции тетрахлорметана, бензола и гексана из потока газа-носителя азота от времени t для различных количеств введенного адсорбтива в неравновесных условиях. В работе использовали установку для исследования адсорбционной деформации твердых адсорбентов, изготовленную в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Для измерений применялся проточный dilatометр, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа – носителя [1]. Применялся адсорбент ФАС-3, синтезированный на основе сверхсшитого фурфурола. Структурно-энергетические характеристики пористой структуры угля ФАС-3 определяли стандартным способом Дубинина по изотерме адсорбции паров бензола при 293 К. На изотерме адсорбции бензола в области давлений $p/p_s \geq 0.65$ обнаружена петля адсорбционного гистерезиса «адсорбции-десорбции». В этой области структурные характеристики определяли с использованием уравнения Кельвина. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики пористой структуры микропористого углеродного адсорбента ФАС-3.

Удельный объем микропор; W_o , см ³ /г	0.51
Стандартная характеристическая энергия адсорбции; E_o , кДж/моль	23.9
Эффективная ширина микропор, X_o , нм	1.0
Удельная поверхность по БЭТ; $S_{уд}$, м ² /г	1088
Поверхность мезопор; $S_{ме}$, м ² /г;	32.2
Диаметр мезопор; d_{max} , нм	12.8
Суммарный объем пор; W_s , см ³ /г	0.73

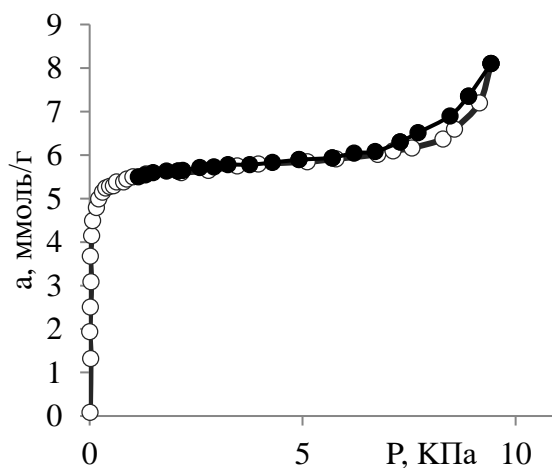


Рис. 1. Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К.

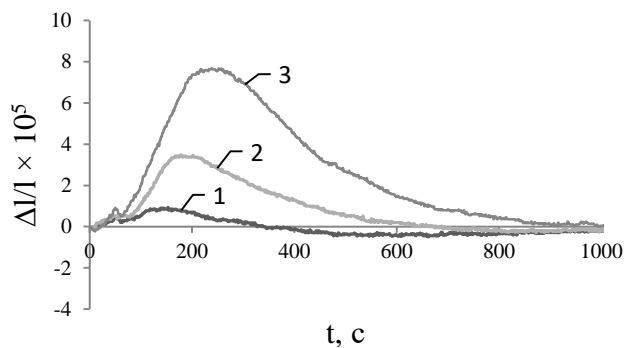


Рис. 2. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции четыреххлористого углерода из потока

от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0.125 мл, 2 – 0.25 мл, 3 – 0.75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

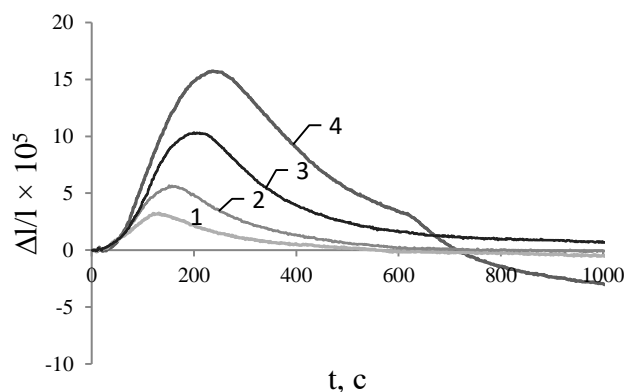


Рис. 3. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0.075 мл, 2 – 0.125 мл, 3 – 0.25 мл, 4 – 0.5 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

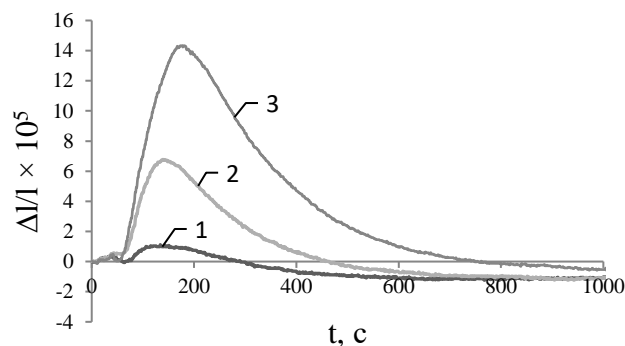


Рис. 4. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-гексана из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0.125 мл, 2 – 0.25 мл, 3 – 0.75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

На рисунках 2–4 представлены кривые сорбострикции – изменения относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента ФАС-3 во времени при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана из потока газа-носителя азота при различных вводимых объемах в газ-носитель. Формы кривых сорбострикции связаны со структурно-энергетическими свойствами адсорбента и с физико-химическими свойствами адсорбатов. Как видно на рисунках 2–4 в самой начальной области для всех трех кривых наблюдается небольшой пик зависимости Δ/l от t . Это объясняется тем, что микропористый адсорбент обладает некоторой неоднородностью пористого пространства. Наименьшие поры имеют наибольшую энергетику адсорбционного взаимодействия с молекулами органического адсорбтива, эти поры заполняются в первую очередь. Далее мы видим стремительный рост адсорбционной деформации адсорбента для всех кривых в связи с заполнением всего пористого пространства ФАС-3 молекулами адсорбтива, что сопровождается ростом внутреннего давления в адсорбционной системе из-за нарастания сил отталкивания между молекулами адсорбирующегося вещества. Заполняется основное пористое пространство адсорбента, в котором поры имеют ширины около 1.0 нм. После прохождения пика на кривых наблюдается падение величин Δ/l как функции t , поскольку происходит постепенное вымывание молекул адсорбтива из пористого пространства адсорбента. Из рисунков 2–4 видно, что амплитуда сорбострикции коррелирует с количеством введенного вещества. При этом время выхода на максимум деформации также изменяется – в общем случае, увеличивается с увеличением количества вводимого вещества.

ВЫВОДЫ

В работе представлен анализ адсорбционной деформации адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана в неравновесных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А. Сорбострикция микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров органических веществ из потока газа-носителя азота. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2017. Т. 60. № 4. С. 54-59.

В.В. Самонин, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), д. тех. наук: Доклад посвящен мало исследованной области - адсорбционной деформации пористых тел. Адсорбционная деформация сорбционного материала может оказывать существенное влияние на термодинамические функции адсорбционной системы, обратимость адсорбционных процессов, а также механические свойства сорбента, что определяет продолжительность его работы в многоцикловых процессах. В связи с этим тема доклада несомненно актуальна.

К сожалению, текст тезисов доклада не имеет введения, которое отражало бы актуальность проводимых исследований, а содержит только результаты проведенных исследований.

В докладе представлен комплекс исследований сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 паров тетрахлорметана, бензола и гексана в неравновесных условиях. Показано, что амплитуда сорбострикции коррелирует с количеством введенного вещества и время выхода кривых сорбострикции на максимум – индивидуально для каждого из исследованных веществ и зависит от количества вводимого вещества.

Представленный комплекс данных анализа адсорбционной деформации адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана в неравновесных условиях может быть использован для прогнозирования циклических нагрузок на гранулы адсорбента и определения оптимальных режимов работы адсорберов.

А.В. Лянг, Руководитель НТС СИЗ, АО «Сорбент», к. тех. наук: Каково состояние и перспективы производства адсорбента ФАС-3 и других синтетических адсорбентов с аналогичными сорбционными свойствами в настоящее время?

Ответ авторов: Промышленное производство адсорбентов типа ФАС-3, как известно, было организовано на производственной площадке АО «ЭНПО «Неорганика». Перспективы производства на настоящий момент не ясны, так как отсутствует область адсорбционной техники, в которой адсорбенты такого типа имели бы ключевое преимущество по адсорбционным характеристикам, при котором эффект от их применения превышал бы затраты. В настоящий момент имеются на рынке, и синтезируются в лабораторных условиях, адсорбенты со схожими адсорбционными характеристиками из более дешевых сырьевых материалов. Как правило, эти материалы существенно отличаются от адсорбентов типа ФАС по механическим свойствам и содержанию водорастворимых примесей. Возможной перспективной областью применения адсорбентов ФАС-3 может стать медицина.

Доклад 34

АДСОРБЦИЯ *n*-БУТАНА НА СУПЕРАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ

Прибылов А.А., Фомкин А.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, 31. стр.4.*

Природный газ является одним из важнейших энергетических ресурсов во всем мире. В состав природного газа, в том числе попутного нефтяного газа, кроме основного компонента метана входят также легкие углеводороды $C_2 - C_4$, которые являются ценным энергетическим и химическим сырьем. Пропан-бутановые смеси широко используются в быту, химической промышленности, в качестве моторного топлива и для снабжения локальных потребителей. Для разработки адсорбционных процессов выделения *n*-бутана из газовых смесей актуальным является исследование адсорбции на адсорбентах с высокой адсорбционной активностью. Однако большинство промышленных активных углей имеют объемы микропор не превышающие $0.5-0.6 \text{ см}^3/\text{г}$ [1].

В работе исследовали адсорбцию *n*-бутана ($n-C_4H_{10}$) на суперактивном микропористом адсорбенте ACW с бимодальным распределением пор по размерам. По данным исследования азота при 77К методом теории объемного заполнения микропор Дубинина, адсорбент имел следующие структурно-энергетические характеристики: удельный объем микропор $W_0 = 1.44 \text{ см}^3/\text{г}$; удельный объем микропор первой моды $W_{01} = 0.94 \text{ см}^3/\text{г}$; удельный объем микропор второй моды $W_{02} = 0.50 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристическая энергия адсорбции по бензолу первой моды $E_{01(C_6H_6)} = 15.6 \text{ кДж/моль}$; характеристическая энергия адсорбции по бензолу второй моды $E_{02(C_6H_6)} = 4.3 \text{ кДж/моль}$; ширина микропор первой моды $x_{01} = 1.5 \text{ нм}$; ширина микропор второй моды $x_{02} = 3.5 \text{ нм}$; удельная поверхность по азоту $S_{БЭТ} = 2520 \text{ м}^2/\text{г}$; удельная поверхность мезопор $S_{ME} = 444 \text{ м}^2/\text{г}$; удельный объем мезопор $V_{ME} = 0.59 \text{ см}^3/\text{г}$; общий удельный объем пор $W_0 = 2.03 \text{ см}^3/\text{г}$; насыпная плотность $d_n = 120 \text{ г/дм}^3$. Адсорбцию определяли как абсолютное содержание адсорбата в микропорах. Плотность адсорбента составляла

2.0 г/см³. Физико-химические характеристики *n*-бутана (*n*- C₄H₁₀): молярная масса – 58 г/моль; плотность (0°C): 0.6010 г/см³; температура плавления –138,4°C; температура кипения, –0.5°C; чистота *n*-бутана – 99.9 об.% [2]. Измерения адсорбции *n*-бутана проводили с использованием методики, описанной в [3].

На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции *n*-бутана на суперактивном микропористом адсорбенте ACW.

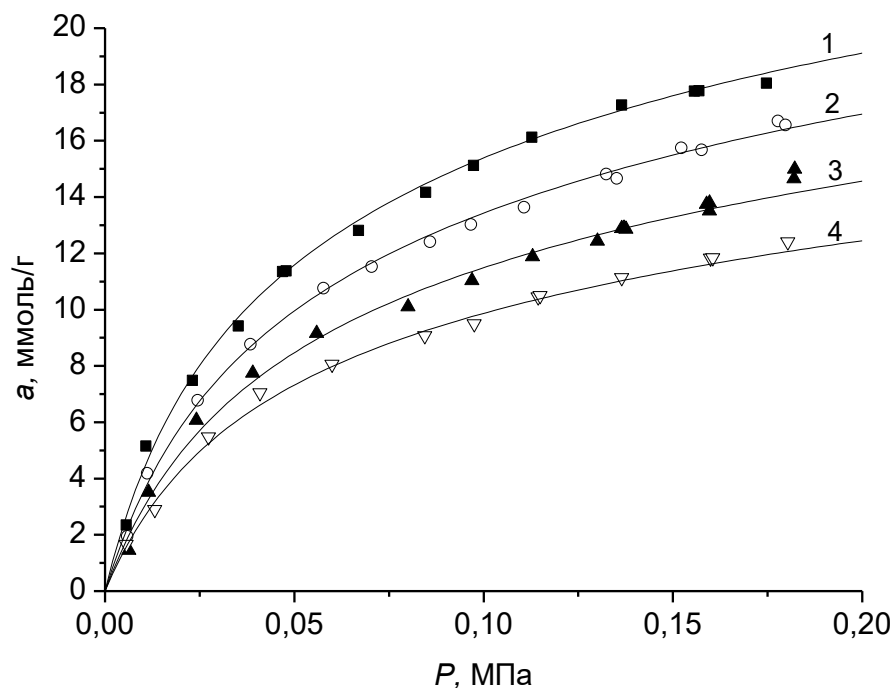


Рис. 1. Изотермы адсорбции полного содержания *n*-бутана на адсорбенте ACW при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

Изотермы адсорбции описали уравнением (1), полученном с использованием ячеечной модели адсорбции и подходов статистической термодинамики [4]:

$$a = k_0 \frac{k_1 P + 2k_2 P^2 + 3k_3 P^3}{1 + k_1 P + k_2 P^2 + k_3 P^3} \quad (1)$$

где a – адсорбция газа при данном давлении p ; k_0, k_1, k_2, k_3 - константы.

При давлении, стремящемся к нулю $p \rightarrow 0$ уравнение (1) переходит в уравнение Генри:

$$a = k_0 k_1 p = Kp \quad (2).$$

K – константа Генри. Константы Генри представлены в таблице 1. Начальная дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции *n*-бутана на адсорбенте АСW составила $q_{st} = 15.4$ кДж/моль.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Проект № 01201353185 и планом Научного совета РАН по физической химии (тема № 20-03-460–01).

Литература.

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Metallurgy, 2000.
2. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 1972. М.: Наука. 1972.
3. Прибылов А. А., Калашников С. М., Серпинский В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. №6. С. 1233. 1990.
4. Бакаев В.А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971. №2. С. 2648.

М.Б. Алехина, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, д. хим. наук: Очень интересное сообщение. Для лучшего восприятия материала следовало бы привести сравнительные данные по адсорбции бутана на промышленных углеродных адсорбентах, а также дополнительные сведения об микропористом адсорбенте АСW. Из какого сырья получен, метод активации?
Безусловно, результаты работы имеют важное теоретическое и практическое значение.

**АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ
АДСОРБЕНТАХ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ГЕНЕЗИСОМ**

Фомкин А.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, 31. стр.4
e-mail: fomkinaa@mail.ru*

Водород широко используется во многих отраслях промышленности – в химической технологии, при переработке нефти, производстве аммиака, метанола и др.[1]. Интенсивные исследования по использованию водорода в качестве энергетического газа, теплоносителя, аккумулятора энергии, источника энергии для разного рода потребителей, проводятся в последние десятилетия. Использование водорода, как высокоэнергетического газа с практически неограниченной сырьевой базой, для двигателей внутреннего сгорания оправдано, прежде всего, тем, что высокая теплота сгорания водорода, (~120 МДж/кг), превышает более чем в 4 раза теплоту сгорания бензина (около 25 МДж/кг). Интенсивно проводятся также работы по созданию перспективных водородных топливных элементов.

При всех его достоинствах, водород в газообразном состоянии обладает низкой температурой сжижения ($T_b = 20.38$ К), низкой плотностью при атмосферном давлении ($695 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$)[1] и, следовательно, низкой объемной энергией. Массовое использование водорода в качестве экологически чистого источника энергии зависит от решения проблем эффективного его хранения и транспортировки. В связи с этим перспективными также являются абсорбционные и адсорбционные методы хранения водорода [2–5]. В таких материалах адсорбированный водород находится в усиленном адсорбционном поле, создаваемом потенциальными полями противоположных стенок микропор. В таких порах, вследствие суперпозиции потенциальных полей, адсорбция происходит по механизму объемного заполнения микропор [6].

Адсорбция водорода на существующих промышленных углеродных адсорбентах достигает ~1.5 % масс при 293К и давлении до 10 МПа. При температуре 77К и

давлении ~ 5 МПа она может достигать гравиметрической плотности ~ 3 % масс [7]. Максимальная величина адсорбции водорода ~ 6.2 %масс получена в работе [8] при 77 К и давлении 5.1 МПа. В тоже время для перспективного использования технологии адсорбционного аккумулирования водорода требуется достижение адсорбционной активности по водороду около ~ 5 %масс [9] при комнатных температурах. В соответствии с ТОЗМ, адсорбционная активность углеродных микропористых адсорбентов по водороду растет с ростом удельного объема микропор. Экспериментальные изотермы абсолютной адсорбции водорода от давления на углеродных микропористых адсорбентах разного генезиса с увеличивающимися объемами микропор, представлены на рисунке 1.

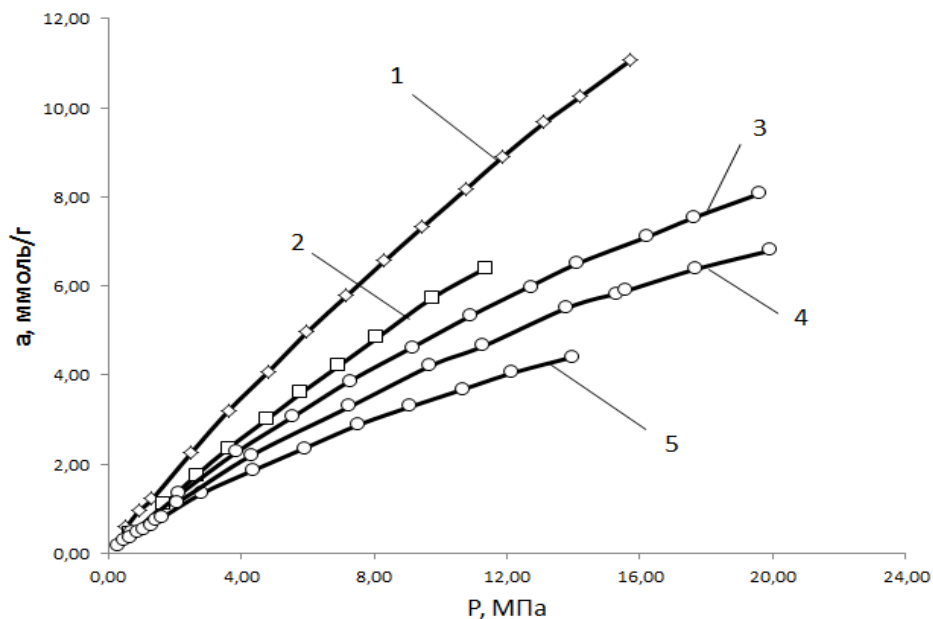


Рис. 1. Изотермы адсорбции водорода при температуре 303 К на адсорбентах: 1 – МПУ-007, 2 – ФАС-2008, 3 – ФАС-3, 4 – АУК, 5 – ПАУ-700,

Как следует из рис. 1, наибольшая адсорбция водорода ~ 11 ммоль/г (2.2 %вес.) при 15,7 МПа достигается на адсорбенте МПУ-007, наименьшая – 4 ммоль/г (0.8 % вес.) на адсорбенте ПАУ-700 при том же давлении. В таблице 1 представлена зависимость адсорбции водорода в изобарных условиях при 10 МПа и 303 К.

Таблица 1. Экспериментальные величины адсорбции водорода на микропористых углеродных адсорбентах при 10 МПа, 303 К и рассчитанные по ТОЗМ при 20 К предельные величины адсорбции.

Адсорбенты	ПАУ-700	АУК	ФАС-3	ФАС-2008	МПУ-007
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.46	0.51	0.71	0.96	1.44
Эффективная ширина микропор, X_0 , нм	0.80	0.82	1.34	1.70	0.71
Адсорбция водорода (10 МПа, 303 К, эксперимент), % масс.	0.66	0.84	1.0	1.16	1.48

Из таблицы 1 следует, что увеличение удельного объема микропор углеродных адсорбентов не приводит к существенному увеличению адсорбции водорода. В соответствии с ТОЗМ увеличение адсорбции водорода возможно с ростом характеристической энергии адсорбции.

Аналитическое моделирование адсорбции водорода в супрамолекулярных структурах на основе графенов с использованием ТОЗМ показало [10], что такой подход может быть перспективным (таблица 2).

Таблица 2. Адсорбции водорода на модельном адсорбенте АУЗ:5 при давлении 20 МПа и различных температурах (расчет по ТОЗМ).

Температура, К	77	200	300	400
Адсорбция, ммоль·г ⁻¹	53.5	46.6	39.5	32.7
Гравиметрическая плотность по Н ₂ при 20.38К, % (масс)	10.7	9.3	7.9	6.5
Объемная плотность по Н ₂ при 20.38К, м ³ (Н ₂)/м ³	671	585	496	410

Аналогичные результаты получены в супрамолекулярных структурах на основе углеродных нанотрубок [11].

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Проект № 01201353185 и планом Научного совета РАН по физической химии (тема № 20-03-460–01).

Литература

1. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубровкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, хранение транспортирование, применение. М.: Химия. 1089. С.672.
2. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. Киев.: Наукова думка, 1980
3. Тарасов Б.П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А.// Российский химический журнал. 2006. Том L. №6. Р.34.
4. Yakovlev V.Yu., Fomkin A. A.// Colloid Journal. 2009. V. 71, №. 6, P. 877.
5. Богданов А.А. // Журнал технической физики. 2005. том 75. вып.9, С.142
6. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ. 1972.
7. Chahine R., Bose T.K. // Int. J. Hydrogen Energy. 1994.V. 19. P. 161
8. Фомкин А.А., Синицын В.А., Гурьянов В.В. // Коллоидный журнал. 2008. Т.70. №3. С.408-412
9. Sverdrup G. Trans. World Renewable Energy Congress VIII, USA, Denver, 2004.
10. Яковлев В.Ю., Фомкин А.А. // Защита металлов , 2008, Т. 44, № 2, С. 163
11. Яковлев В.Ю., Фомкин А.А.// Коллоидный журнал, 2009, Т. 71, № 6, С.1.

М.Б. Алехина, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, д. хим. наук: По-прежнему актуальным является поиск адсорбентов для хранения водорода. Водородное топливо сегодня рассматривается как наиболее перспективное, представляющее собой экологически чистую замену углеводородному топливу. Для использования технологии адсорбционного аккумулирования водорода требуется достижение емкости адсорбента по водороду в размере 5,5 мас. % при комнатной температуре и давлении 3-100 бар.

Из результатов работы следует, что увеличение удельного объема микропор углеродных адсорбентов не приводит к существенному увеличению адсорбции водорода.

Автор предлагает другой подход к проблеме: путем моделирования адсорбции водорода в супрамолекулярных структурах на основе графенов и углеродных нанотрубок.

Результаты работы имеют реальный практический и научный интерес.

Замечание: в тексте встречаются мас. % и вес. %, лучше все-таки использовать одну размерность.

ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ ОТ ВИРУСОВ

Фомкин А.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, 31. стр.4
E-mail: fomkinaa@mail.ru*

Существующие средства индивидуальной защиты органов дыхания человека основаны на применении широкопористых материалов (повязки, респираторы) и микропористых адсорбентов (противогазы). Особенности фильтрующих средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) состоят в наличии у них фильтрующего элемента, с помощью которого загрязненный воздух очищается от пыли и аэрозолей, которые оседают на волокнах противоаэрозольного фильтра. В комбинированных фильтрующих средствах дополнительно вредные пары и газы поглощаются слоем активного угля. Для каждого вида СИЗОД предназначены свои фильтры, в зависимости от области их применения и назначения. В связи с тем, что фильтры имеют определенную направленность на защиту от конкретных химических веществ, применение СИЗОД эффективно только тогда, когда состав опасных соединений заранее известен [1].

Фильтры противогазов имеют более широкий спектр защиты и используются в условиях повышенной опасности – защиты от опасных для здоровья газов [2]. Данный вид СИЗОД защищает от вредных воздействий не только органы дыхания, но и органы зрения, кожу лица, а отдельные модели и всю голову [3]. Известно, что основным путем проникновения коронавируса в организм человека является дыхательная система и поверхности слизистых оболочек тела человека. При дыхании, кашле, чихании, при выделении носоротовых мокрот, вирус распространяется в окружающую среду вместе с капельной жидкостью. Наличие водожидкостной оболочки для вируса является необходимым условием его существования. СИЗОД - марлевые повязки, респираторы, угольные противогазы обеспечивают кратковременную защиту человека от коронавируса. Они имеют, как правило, поры в 100-1000 раз больших размеров, чем

коронавирус COVID-19, размеры которого составляют около 100 нм [4]. Существующие активные угли в своей пористой структуре содержат в основном микропоры с размерами до 3 нм (80–90%), мезопоры от 3 до 20–40 нм (10–15%) и совсем небольшой объем макропор – до 1000 нм. Таким образом, для эффективной очистки вдыхаемого и выдыхаемого воздуха от коронавируса COVID-19 необходимо разработать новые прецизионные сорбирующие пористые структуры высокой емкости с размером пор около 200 нм. Кроме селективной сорбции коронавируса, параллельно должна быть решена задача обезвоживания и каталитической деструкции вируса, что приведет к его гибели. В связи с этим, важной и актуальной является задача синтеза бипористого адсорбента для улавливания коронавируса, который должен выполнять триединую задачу:

1. Улавливать коронавирус (поры размером 200 нм);
2. Обезвоживать вирус (поры меньше 3 нм);
3. Катализировать реакцию деструкции вируса, создавая тем самым условия, для его гибели.

Для решения поставленной задачи целесообразно использовать новые гидрофобные адсорбенты, импрегнированные солями серебра.

В работе использовали композитные бипористые макро- микропористые углеродные адсорбенты, полученные по технологии синтеза систем сложения на основе новых микропористых углеродных адсорбентов. Предполагается получить адсорбенты с узким распределением макропор (около 200 нм) по размерам и удельным объемом до 1 см³/г. Объем микропор исходного углеродного адсорбента, используемого для приготовления макропористого сорбента составляет около 0.8 см³/г, а удельная поверхность до 1500 м²/г. Адсорбционная активность полученных материалов будет тестироваться по стандартным методикам Дубинина, БЭТ и по сорбции модельных полимерных аэрозолей с свойствами поверхности, близкими к физико-химическим свойствам поверхности коронавируса.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Проект № 01201353185 и планом Научного совета РАН по физической химии (тема № 20-03-460–01).

Литература

1. Капцов В.А., Чиркин А.В. Об эффективности средств индивидуальной защиты органов дыхания как средства профилактики заболеваний (обзор) // ФБУЗ "Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ." Роспотребнадзор. Токсикологический вестник. — Москва, 2018. — № 2 (149). — С. 2-6. — ISSN 0869-7922
2. Справочник. Средства коллективной защиты, Пермь. Зелинский групп. 2019
3. Денисов Э.И и др. Проблема реальной эффективности индивидуальной защиты и привносимый риск для здоровья работников // Медицина труда и промышленная экология. — Москва, 2013. — № 4. — С. 18-25. — ISSN 1026-9428
4. Картель Н.А., Макеева Е.Н., Мезенко А.М. Генетика. Энциклопедический словарь. — Минск: Беларуская наука, 2011.— 991с.

Ю.М. Вольфович, главный научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН: Эта работа весьма интересная и актуальная, особенно в настоящее время пандемии по коронавирусу.

Однако, мое замечание вызвано следующей фразой в докладе: «Существующие активные угли в своей пористой структуре содержат в основном микропоры с размерами до 3 нм (80-90%), мезопоры от 3 до 20–40 нм (10-15%) и совсем небольшой объем макропор – до 1000 нм» . Я согласен насчет наличия микропор и мезопор в активированных углях (АУ), однако утверждение о небольшой доли в них макропор, видимо, основано на применении наиболее распространенного в настоящее время метода БЭТ и ему подобных методов, которые практически не позволяют мерить макропоры. Между тем, разработанный нами ранее метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) и признанный IUPAC, позволяет мерить поры в интервале размеров ~ от 2 до 2×10^5 нм [1]. Применение МЭКП к активированным углям показало, что объемная доля макропор в интервале их размеров ~от 200 нм до 200000 нм существенно больше, чем объемные доли микропор и мезопор, см. например, [2,3].

МЭКП дает возможность также исследовать гидрофильно – гидрофобные свойства исследуемых образцов. Очевидно, что сорбция активированными углями вирусов, содержащихся во влажной макроте при чихании и кашле, существенным образом зависит от гидрофильно- гидрофобных свойств АУ. Как было показано нами, практически все АУ содержат как гидрофильные, так и гидрофобные поры, причем соотношение между их объемами зависит от вида АУ [1, 2,3].

Публикации

1. Yu.M. Volkovich, A.N. Filippov, V.S. Bagotsky. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer-Verlag London, 2014.
2. Ю. М. Вольфович, и др. Электрохимические, структурные и термогравиметрические исследования активированных суперконденсаторных

электродов на основе карбонизированной целлюлозной ткани. Журн. физ. хим., 2020, том 94, с. 1–10.

3. Ю.М. Вольфович, и др. Активированные угли как нанопористые электронно – ионообменники. Электрохимия. 2020. т. 56. с. 963–977.

Пьянова Л.Г. Вед. научн. сотрудник лаборатории синтеза функциональных углеродных материалах Центра новых химических технологий Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Омский филиал), д.б.н., доцент:

Проведен обзор и анализ фильтрующих средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД). Цель работы: разработка новых прецизионных сорбирующих пористых структур высокой емкости для эффективной очистки вдыхаемого и выдыхаемого воздуха от коронавируса COVID-19. Предложено решение в виде гидрофобных сорбентов, импрегнированных солями серебра, которые позволят улавливать вирусные частицы, инактивировать их. На данный момент синтезированы образцы и проведены первые этапы исследований по изучению их физико-химических свойств.

При ознакомлении с работой возник ряд вопросов:

1. За счет чего будет происходить инактивация вирусных частиц при контакте с сорбентом?

2. Какие каталитические реакции с участием серебра будут протекать на сорбенте при контакте с вирусными частицами?

3. Соответствует ли сорбент требованиям медицины? Какие исследования планируется проводить в этом направлении?

Ответы автора: Известно, что вирусы COVID-19 быстро погибают при отсутствии жидко-водяной оболочки. Адсорбция воды микропористой структурой активного угля приводит к «оголению» вирусов, а присутствие ионов серебра, как и в активных углях, вероятно, катализирует окисление их кислородом воздуха. Эти работы ведутся в инициативном порядке совместно с ИМБП РАН.

**ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
АССОРТИМЕНТА СОВРЕМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ПРОТИВОГАЗОВ И
РЕСПИРАТОРОВ. СООБЩЕНИЕ 1.**

Лянг А.В.

*Акционерное общество «Сорбент», г. Пермь, ул. Гальперина, 6, 614042;
E-mail:avl@sorbent.su.*

Вследствие развития техники и интенсивного роста промышленности ужесточаются требования к средствам индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), в том числе к фильтрам для противогазов и респираторов.

Практика применения адсорбентов для формирования ассортимента современных фильтров для противогазов и респираторов основывается на достигнутом нами уровне и базируется на следующих подходах:

1 Использование и разработка микропористых активных углей (АУ) и новых химических поглотителей на их основе. Установлено, что на свойства и эффективность адсорбентов основное влияние оказывают особенности их угольной основы: объём микропор, характер химической поверхности АУ и его поведение при пропитке водными щелочными растворами добавок. Наиболее оптимален АУ на основе скорлупы кокоса с объёмом микропор 0.5–0.6 см³/г, имеющий наиболее высокую поглощающую способность по парам воды в области низких концентраций (до 0.5 Р/Рs) и щелочной характер поверхности [1].

2 Проектирование состава поликомпонентных химических поглотителей на основе АУ, обладающих определённой универсальностью действия при детоксикации вредных веществ, по принципу химической индифферентности, который выполняется в случае применения в качестве импрегнирующих добавок солей с одноимёнными анионами [1].

3 Разработка поликомпонентных химических поглотителей на основе АУ, обладающих определённой универсальностью действия при детоксикации вредных

веществ, с совместным использованием в качестве импрегнирующих добавок солей кислого и основного характера.

4 Оптимизация фракционного состава адсорбентов.

5 Принципиально иная технология снаряжения фильтров, основанная на естественном гравитационном осаждении частиц адсорбентов по принципу «snow storm» («падающий снег»).

6 Автоматизация технологии изготовления фильтров.

Последние два фактора позволяют проектировать состав шихты фильтров, обладающих повышенной степенью универсальности действия, по принципу многофункциональной многослойности шихты с несмешивающимися равными или неравными по объёму слоями адсорбентов.

В результате проведённых работ нами достигнуто формирование фильтров со следующими вариантами свойств в сравнении с гармонизированными с европейскими нормами:

1 Повышенные нормированные защитные характеристики при сохранении габаритов и массы.

2 Сохранение нормированных защитных характеристик при уменьшении нормативов по габаритам и массе.

3 Сохранение нормированных защитных характеристик при увеличении степени универсальности без изменения габаритов и массы.

4 Повышенные нормированные защитные характеристики при сохранении достигнутого по степени универсальности действия, габаритам и массе.

Для фильтров, обладающих повышенной степенью универсальности действия, используется принцип многофункциональной двухслойной шихты с несмешивающимися слоями, один из которых представляет собой поликомпонентный поглотитель, полученный с использованием принципа химической индифферентности или импрегнирующих солей кислого и основного характера, а выбор второго слоя обусловлен требованиями к степени универсальности действия СИЗОД (поглотитель Купрамит-М, гопкалит и др.). Либо в многофункциональной шихте используется два

поликомпонентных поглотителя: один с использованием принципа химической индифферентности, другой – с использованием солей кислого и основного характера. Проведённые работы позволили создать ассортимент новых фильтров ДОТпро, который в сравнении с аналогами серийно выпускаемых фильтров ДОТ отличается увеличением доли универсальных фильтров, а также увеличением класса эффективности практически каждой марки.

Применение новых адсорбентов и шихты позволило разработать фильтры ДОТпро и UNIX, нормативное время защитного действия которых намного выше требований межгосударственного стандарта ГОСТ 12.4.235-2019 и европейского стандарта EN 14387:2004+A1:2008 в пределах соответствующего класса эффективности защиты.

Литература

- 1 Лянг А.В. Разработка новых химических поглотителей и фильтров СИЗОД на их основе для использования в чрезвычайных ситуациях // Автореферат диссертации по специальности «Безопасность в чрезвычайных ситуациях (химическая технология)», код 05.26.02 / ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», ЗАО «Сорбент–Центр Внедрение». – 2007 г. – Санкт-Петербург. – С.4, 17.

В.М. Мухин, профессор, начальник лаборатории активных углей АО «ЭНПО «Неорганика» д. тех. наук: Работа посвящена совершенствованию фильтрующих средств защиты органов дыхания – противогазов и респираторов, что снова становится актуальным.

Автор разработал новые принципы снаряжения противогазовых коробок по принципу многофункциональной многослойности шихты с несмешивающимися равными или неравными по объёму слоями адсорбентов.

Применение нового типа шихты позволило разработать фильтры ДОТпро и UNIX с высокими защитными характеристиками.

**ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
АССОРТИМЕНТА СОВРЕМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ПРОТИВОГАЗОВ И
РЕСПИРАТОРОВ. СООБЩЕНИЕ 2**

Талипова М.В., Лянг А.В.

*АО «Сорбент», 614042, Россия, г. Пермь, ул. Гальперина, 6,
E-mail: talipova@sorbent.su; avl@sorbent.su*

Вследствие развития техники и интенсивного роста промышленности ужесточаются требования к средствам индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), в том числе к фильтрам для противогазов и респираторов.

Ранее нами было показано, что в связи с улучшением условий и охраны труда работающих возникает необходимость в малогабаритных лёгких фильтрах (МЛФ) СИЗОД, обладающих низким сопротивлением дыханию, с высокой эффективностью защиты от аэрозолей, а также эффективной защитой от газов и паров при их невысокой концентрации до 3 предельно-допустимых концентраций (ПДК) по ГОСТ 12.1.005-88. Создание такого фильтра(ов) с единым противогазоаэрозольным элементом (ПГЭ) с низким сопротивлением потоку воздуха при дыхании является актуальной задачей [1].

Анализ практики применения адсорбентов и их исследования показали, что ПГЭ может быть в плоском или гофрированном виде и получен из использованного совместно с адсорбентом фильтрующего материала (ФМ) для защиты от аэрозолей или адсорбента в виде единого фильтрующе-сорбирующего материала (ФСМ) на основе ФМ. Как правило, в качестве частиц адсорбента используется микропористый активный уголь на основе скорлупы кокоса с различной активностью и размером частиц.

При этом установлено, что ФСМ в общем случае может быть получен:

- ламинированием расплава частиц адсорбента с клеем и ФМ;
- нанесением частиц адсорбента на подложку из ФМ.

Определено, что достоинством ламинирования является прочность ФСМ, отсутствие осыпания частиц адсорбента, низкая увлажняемость адсорбента вследствие защиты

клеевой плёнкой. Недостаток – снижение защитных свойств вследствие обволакивания частиц клеевой плёнкой в расплаве.

Нанесение частиц адсорбента на подложку из ФМ, по-нашему мнению, напротив, способствует более высоким значениям защитных показателей, но ведёт к возможности осыпания частиц.

Также представляет интерес получение ФСМ при получении ФМ импрегнированием ФМ активным углём.

Среди ассортимента адсорбентов для совместного применения с ФМ наиболее перспективным, на наш взгляд, является объёмный материал, заключённый между двумя неткаными подложками, в виде напылённых частицами активного угля полимерных волокон – (АУ+ПВ), позволяющий достигать достаточно высокого уровня по времени защитного действия, за счёт, предположительно, создания локальных зон высокой турбулентности вокруг частиц активного угля. Недостатком адсорбента (АУ+ПВ) является осыпание частиц, что требует применения ФМ с двух его сторон.

Проведены сравнительные испытания некоторых адсорбентов с полученными образцами ФСМ и (АУ+ПВ), анализ результатов. Определена степень оптимальности полученных образцов для видов МЛФ. Определён требуемый размер частиц адсорбента и его параметры.

Нам представляется, что для формирования ассортимента современных МЛФ для противогазов и респираторов дальнейшее продолжение исследований должно основываться на достижении недостигнутого в следующих выводах анализа практики применения адсорбентов:

- 1 Как правило, МЛФ предназначены только для защиты органических паров. То есть опыт создания поглотителей на основе активных углей для противогазовых и комбинированных фильтров по ГОСТ 12.4.235-2019 использован недостаточно.

- 2 Ламинированные ФСМ на основе ФМ из стекловолокна не имеют должного распространения в СИЗОД. Факт применения ФСМ, полученного при получении ФМ импрегнированием ФМ активным углём, в МЛФ нам неизвестен.

- 3 Технология нанесения частиц адсорбента на подложку из ФМ недостаточно отработана.

Намечены дальнейшие исследования, основанные на получении ФСМ различными способами, в том числе на основе ФМ из стекловолокна, (АУ+ПВ) и различных МЛФ, полученных на основе ФСМ и (АУ+ПВ), предназначенных для защиты от органических, неорганических и кислых газов и паров, аммиака в составе противогазов и респираторов.

Список литературы

1. Талипова М.В., Лянг А.В.: Материалы 5 международной научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В.И. Комарова, 11–14 сентября 2019 г. / М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Федер. гос. автоном. образоват. учреждение высш. образования «Сев. (Аркт.) федер. Ун-т им. М.В. Ломоносова». – Архангельск: [б. и.], 2019.-368 с.: ил.

Мухин В.М., профессор, начальник лаборатории активных углей АО «ЭНПО «Неорганика» д. тех. наук: Вследствие развития техники и интенсивного роста промышленности ужесточаются требования к средствам индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), в том числе к фильтрам для противогазов и респираторов.

В работе рассмотрены новые подходы к получению фильтрующе-сорбирующих материалов (ФСМ) для противогазовой техники путем импрегнирования фильтрующего материала (ФМ) активным углём (АУ).

Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых типов противогазовых коробок.

СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

Трошкина И.Д., Буракова И.В. *, Вей Мое Аунг, Гакиев А.Л.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»*

125190, Москва, А-190, Миусская пл., 9. E-mail: tid@muctr.ru

**ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106. E-mail: iris_tamb68@mail.ru*

К нетрадиционным дополнительным сырьевым источникам редких элементов относят сернокислые растворы подземного выщелачивания урановых полиметалльных руд, содержащие, наряду с целевым компонентом – ураном, такие попутные элементы, как рений, скандий, редкоземельные элементы, в основном, легкой группы, молибден, селен и др. [1]. Содержание рения, стратегически важного тугоплавкого металла, используемого в авиакосмической, нефтеперерабатывающей и электронной отраслях, составляет 0,п – п мг/л. Для извлечения микросодержаний этого элемента целесообразно использовать сорбционные материалы.

Альтернативными используемым смолам являются углеродные нанокompозиты, содержащие графен или углеродные нанотрубки (УНТ).

Цель работы – исследование сорбционных характеристик по рению этих материалов при извлечении из сернокислых растворов, моделирующих по составу растворы подземного выщелачивания урана.

Сорбцию рения углеродными нанокompозитами изучали из раствора, имитирующего по основным ионам сернокислые растворы подземного выщелачивания урана: [Re] – 20 мг/л, [SO₄]²⁻ – 10 г/л; [Cl]⁻ – 1 г/л, pH 2. Углеродные нанокompозиты изготовлены в Тамбовском государственном техническом университете. Предварительными исследованиями было показано, что сорбция рения и скандия нанокompозитами ПГХ (оксид графена/полигидрохинон) и ПАК (полиаминокумулен/УНТ) незначительна. Лучшими характеристиками обладает нанокompозит полианилин (ПАНИ)/УНТ. Полианилин – полимер, содержащий фенилендиамин и группы иминохиноидов. Сравнение изображений УНТ и композита на его основе (рис. 1) [2] показывает, что

композит приобрел более плотную структуру за счет полимерного покрытия поверхности УНТ.

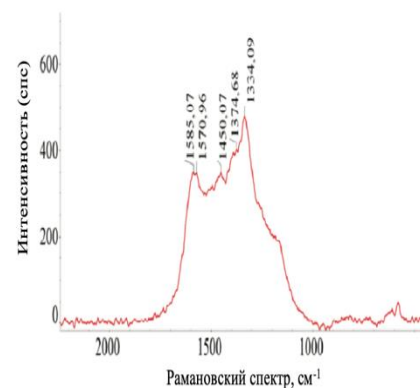
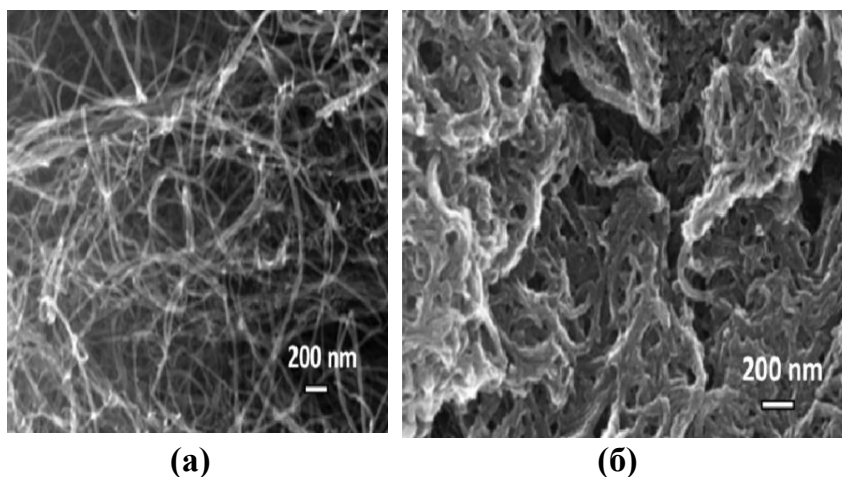


Рис. 1. Изображения структуры УНТ (а) и поверхности ПАНИ/УНТ (б) **Рис. 2.** Рамановский спектр (ПАНИ/УНТ)

На рамановском спектре композита ПАНИ/УНТ (рис. 2) присутствуют пики, характерные для протонированной формы ПАНИ в виде соли эмеральдина: 1585 см^{-1} – пик G соответствует растягивающим колебаниям связей C—C в графеновых слоях, 1570 см^{-1} – валентные колебания C=C связей в фрагментах хинондиимина, 1450 см^{-1} – деформационные колебания C=N связи в фрагментах (биполярных) хинондиимина, 1334 см^{-1} – пик D указывает на образование алмазоподобных связей sp^3 с появлением топологических дефектов в графеновых слоях и наличием аморфных частиц углерода.

Изотерма сорбции рения нанокompозитом ПАНИ/УНТ имеет линейный характер и описывается уравнением Генри с константой 3000 мл/г.

Кинетические данные по сорбции рения, полученные методом ограниченного объема раствора, более адекватно описываются уравнением модели псевдвторого порядка (таблица).

Таблица. Константы скорости сорбции рения композитом ПАНИ/УНТ

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
0.0017	0.715	0.124	0.999	2.87	0.859	0.0912	0.952

Полученные данные позволяют высказать предположение, что механизм сорбции рения нанокompозитом ПАНИ/УНТ носит диффузионный характер. Линеаризованная прямая (модель внутренней диффузии) не проходит через начало координат; этот факт свидетельствует о протекании процесса во внешнедиффузионной, либо смешаннодиффузионной области. Кроме того корреляция данных с уравнением Еловича указывает на энергетическую неоднородность активных центров композита.

Наличие в нанокompозите ПАНИ/УНТ амино- и иминогрупп может увеличить долю химического взаимодействия в механизме сорбции, поскольку наряду с вероятной физической адсорбцией молекул перрената уранила или молибденила [1], возможен анионный обмен перренат-иона с этими группами.

Литература

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
2. Aung W.M., Marchenko M.V., Troshkina I.D., Burakova I.V., Gutnik I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G. Scandium Adsorption from Sulfuric-Chloride Solutions by Nanocomposite PANI/CNTs // *Advanced Materials & Technologies*. 2019. No. 4(16). P. 58–65. DOI: 10.17277/amt.2019.04.pp.058–065.

В.В. Самонин, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), д. тех. наук: Тема доклада несомненно актуальна, в связи с тем, что в России в настоящее время отсутствуют собственные сырьевые источники рения и получение рения за счет извлечения его из нетрадиционного минерального сырья, например, при подземном выщелачивании урановых руд ведет к снижению импорта.

В работе показано, что адсорбция рения из сернокислых растворов, моделирующих по составу растворы подземного выщелачивания урана, композитом ПАНИ/УНТ описывается с помощью модели псевдвторого порядка, и протекает во внешнедиффузионной, либо смешаннодиффузионной области. На основании корреляции кинетических данных с уравнением Еловича авторами установлена энергетическая неоднородность активных центров композита ПАНИ/УНТ.

Доклад 40

РОЛЬ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ДИСПЕРСНОСТИ СОРБЕНТОВ- НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ЭМИССИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ДРЕВЕСНО- КЛЕЕНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кулькова Т.А., Петухова Г.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский пр-кт, 31, к. 4

e-mail: petukhova_galina@mail.ru

Одним из перспективных направлений применения сорбционных технологий является использование адсорбционных наполнителей в древесно-клееных композитных строительных материалов. Их применение позволяет снизить выделение свободного формальдегида из таких материалов из-за применения в них синтетических клеев. Эффективность применения адсорбентов обязана их развитой пористой структуре, значительной площади поверхности и ее химическому состоянию, что позволяет им адсорбировать широкий круг токсичных веществ с различными физико-химическими свойствами, включая формальдегид. Кроме того, они характеризуются гидрофобностью, термостойкостью, недороги, не требуют регенерации, сохраняют прочность независимо от фракционного состава. Дисперсность адсорбента также существенно влияет на эффективность адсорбента, так как влияет на изменение потенциальной энергии на границе фаз.

В работе проведен сравнительный анализ применения углеродсодержащих адсорбентов в качестве наполнителя древесно-клееных композитных материалов, исследовано влияние пористой структуры и дисперсности на снижение эмиссии формальдегида из древесно-клееных образцов березовой фанеры.

В качестве объектов изучены микропористый активированный уголь БАУ-7, мезопористый наноструктурированный углеродный материал Сибунит, непористый технический углерод (сажа) марки ПМ-75 и шунгит-III Зажогинского месторождения (Карелия). Параметры пористой структуры адсорбентов приведены в таблице.

Для повышения эффективности адсорбентов проводили фракционирование частиц,

вводимых в клеевую композицию, и диспергирование шунгита. Фракции адсорбентов были получены с помощью вибрационного просеивателя FRITSCH просеиванием сухих образцов сквозь систему сит с постоянным встряхиванием. Дисперсность порошков определяли методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano S. Серия образцов подвергалась измельчению в бисерном диспергаторе DYNOMILL (Multi Lab, Испания) по технологии мокрого размолла с гранулами циркония в дисперсной жидкой среде под воздействием механических сил при скорости 700 об./мин., температуре 40 °С и ультразвуковом диспергаторе Ultrasonic Homogenizers (Hielscher Ultrasonics, Германия). На рис. 1 представлено распределение частиц шунгита по размерам в результате его измельчения по технологии мокрого помола и диспергирования в виде суспензии в 0,1% -ном растворе олеиновой кислоты в воде. Как видно из рисунка, данная методика позволила получить образцы высокодиспергированного шунгита с преобладающим радиусом частиц 100 нм.

Таблица. Параметры пористой структуры адсорбентов

Образец	Объем микропор W_0 , см ³ /г	Ширина микропор H , нм	Объем мезопор V_{me} , см ³ /г	Уд. пов. $S_{БЭТ}$, м ² /г
Шунгит	0.03	20.50	0.06	2
БАУ-7	0.23	1.12	0.10	50*
Сибунит	-	-	0.72	300
ПМ-75	-	-	-	75

* - для образца микропористого активированного угля приведена удельная поверхность мезопор.

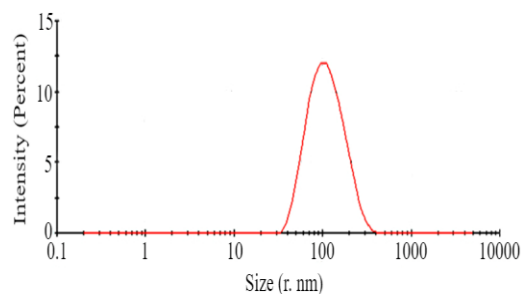


Рис. 1. Распределение частиц по размеру шунгита, измельченного по технологии мокрого помола и диспергированного в виде суспензии в 0,1%-ном растворе олеиновой кислоты в воде.

EDAX анализ элементного состава образцов исходного шунгита и нанодиспергированного до среднего размера частиц около 100 нм показал, что диспергирование способствует обуглероживанию исходного образца и вызывает разрушение силикатной основы, при этом практически сохраняется сложный минеральный состав (концентрация С для исходного - 39,5 % масс, для диспергированного – 76,5 % масс.). Механоактивация, как способ диспергирования, позволила достичь устойчиво стабильных размеров мелкодисперсного материала в

диапазоне от 90 нм до 40 мкм, а также увеличить удельную поверхность образца в 35 раз. При этом происходит разрушение силикатного каркаса, высвобождение шунгитового углерода, связанного в агрегаты с кварцем. Образование большого количества несвязанного углерода, дефектных структур и активных центров приводит к повышению химической и адсорбционной активности шунгита.

Для образцах фанеры, содержащих в клеевой композиции следующие адсорбционные наполнители: нанодиспергированный механоактивированный шунгит, активный уголь БАУ-7, Сибунит, углерод технический ПМ-75, а также для контрольного образца фанеры, склеенной чистым клеем, изучена эмиссия формальдегида камерным методом. Как видно из рис. 2, увеличение эмиссии формальдегида в атмосферу происходит около 6 суток, затем наблюдается спад для образцов с адсорбционными наполнителями. Равновесие наступает через 2 недели. Для контрольного образца рост эмиссии наблюдается в течение 8 суток с последующим спадом.

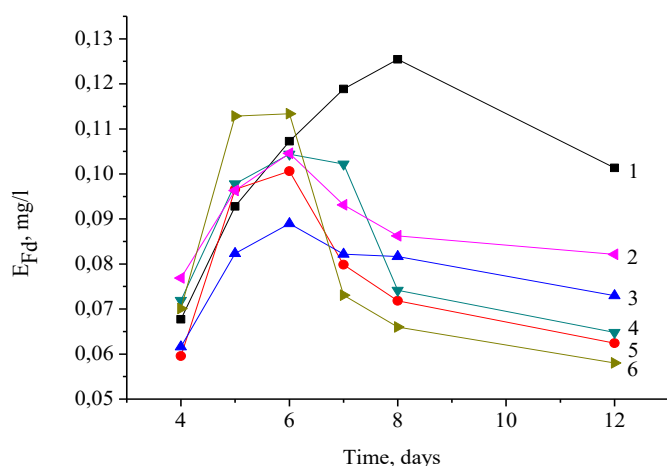


Рис. 2. Эмиссия формальдегида (E_{Fd} , mg/l) из древесно-клееных материалов, содержащих в композитном клее адсорбционные наполнители: 1 – чистый клей (без наполнителя); 2 – шунгит (размер частиц 40 мкм); 3 – ПМ-75; 4 – БАУ-7; 5 – сибунит; 6 – нанодиспергированный механоактивированный шунгит.

Наиболее низкие значения выброса свободного формальдегида в атмосферу характерны для образцов древесно-клееных материалов, содержащих в композитном клее нанодиспергированный механоактивированный шунгит и мелкодисперсный Сибунит. Содержание выделяемого в воздух формальдегида составляет при этом 0.040 мг/м³, что в 2.5 раза ниже Европейской нормы 0.124 мг/ м³ формальдегида в воздухе.

**ХАРАКТЕРИСТИКА МАССОПЕРЕНОСА L-ГИСТИДИНА ПРИ
АДСОРБЦИИ – ДЕСОРБЦИИ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ
ВОЛОКНЕ**

Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б.

*Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690922 Владивосток,
п. Аякс, 10; e-mail: tsvetnov.ma@dvfu.ru*

Адсорбционные методы используют при очистке сточных вод, поскольку они позволяют полностью извлекать вредные вещества; для разделения, выделения и очистки различных веществ, в том числе и биологических компонентов. В медицине используется гемосорбционная детоксикация организма при лечении острых отравлений. Для развития последнего представляет интерес исследование массообменных характеристик активированного углеродного волокна в динамических процессах адсорбции – десорбции L- гистидина.

Использованное активированное углеродное волокно “Актилен - Б” по паспортным данным имеет удельную поверхность $700 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $0.4 \text{ см}^3/\text{г}$ при среднем размере пор 0.4 нм . L-гистидин характеризуется молекулярной массой 155.16 г/моль при растворимости в воде 277 ммоль/л и $\text{pK}_1 = 1.8$, $\text{pK}_2 = 6.1$ и $\text{pK}_3 = 9.2$.

Нами была получена изотерма адсорбции L-гистидина на АУВ “Актилен – Б”. Для динамических исследований по предварительным опытам было выбрано значение скорости потока 0.6 мл/мин , остальные условия эксперимента и методы расчета были такими же, как и в [1].

Фронтальные кривые насыщения для L-гистидина при различных потенциалах и выбранной скорости потока приведены на рисунке 1. Как видно из фронтальных кривых быстрее всего адсорбционное насыщение достигается при нулевом потенциале. При анодных потенциалах увеличивается время до проскока. При катодных потенциалах увеличение этого времени менее значительно.

Фронтальные кривые вымывания, характеризующие процесс десорбции гистидина, показали, что изменение потенциала не приводит к уменьшению времени элюирования,

необходимого для полной десорбции. Это объясняется тем, что процесс десорбции лимитируется внутридиффузионной стадией.

Зависимость коэффициентов внутри- и внешнедиффузионного массообмена от приложенного потенциала для процесса адсорбции представлена на рис. 2.

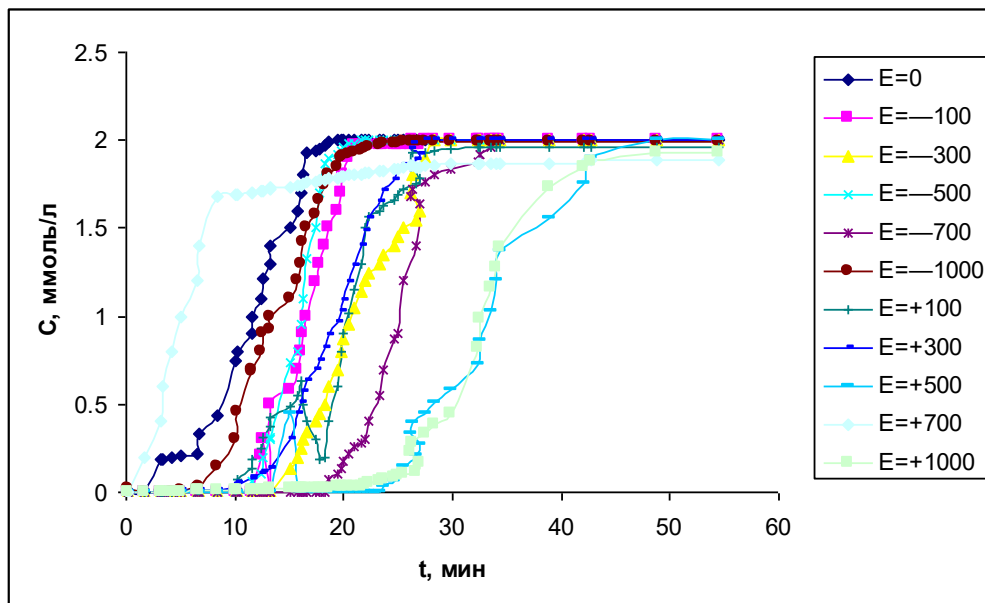


Рис. 1. Фронтальные кривые насыщения при различных потенциалах (E , мВ).

Процесс насыщения волокна гистидином имеет смешанный контроль, с тенденцией к преобладанию внутридиффузионного механизма.

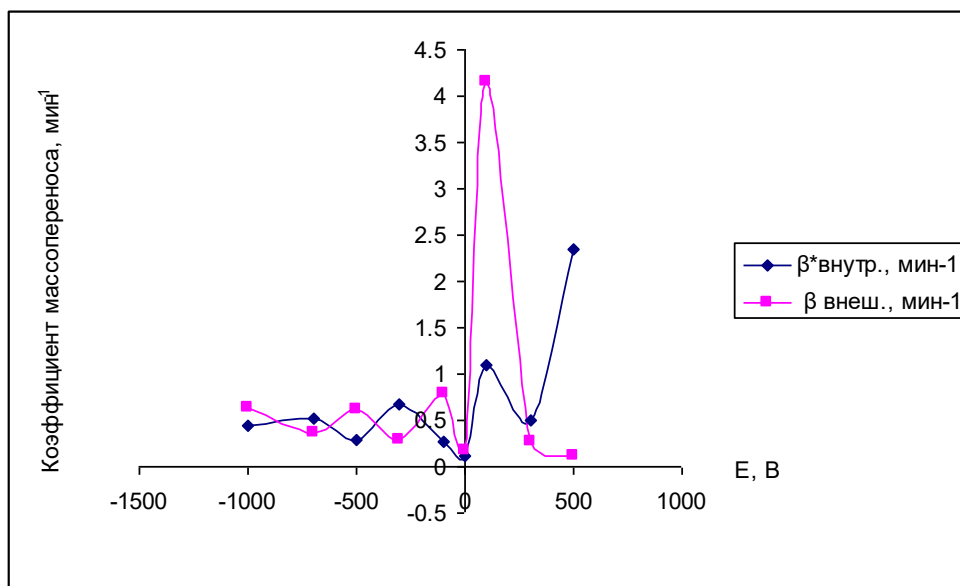


Рис. 2. Зависимость коэффициентов массообмена, вычисленных из фронтальных кривых насыщения, от межфазного потенциала.

Расчет зависимости коэффициентов массопереноса от потенциала для процесса десорбции показал его контролируемость внутридиффузионным механизмом. Расчет выявил (см. Табл.), что наложение потенциала приводит к уменьшению толщины работающего слоя, при сохранении высокой степени использования адсорбента.

Таблица. Толщина работающего слоя (L_0) и степень использования адсорбента (α) для фронтальных кривых вымывания

E, В	L_0 , см	α
0	1.94	0.9871
-100	0.64	0.9956
-300	0.64	0.9966
-500	0.8	0.9945
-700	1.075	0.9945
-1000	0.965	0.9832
+100	0.99	0.9776
+300	0.94	0.9779

При смещении потенциала от его стационарного значения время насыщения и вымывания увеличивается и в катодной и анодной областях. Поскольку при этих условиях гистидин находится в растворе в виде цвиттер-ионов мы предприняли попытку исследовать массообмен незаряженной и анионной форм. Для этого создавались кислая среда ($pH=2.14$), в которой молекулы гистидина нейтральны, и щелочная ($pH=11.2$) – в виде анионов.

Было обнаружено, что углеродное волокно насыщается нейтральной формой гистидина в катодной и анодной областях потенциалов быстрее, чем при стационарном потенциале, время до проскока при этом также сокращается. Вымывание в катодной области потенциалов протекает интенсивнее, чем в анодной, и при анодных потенциалах не полностью. Насыщение углеродного волокна нейтральной формой гистидина идет в целом по смешанному механизму с незначительной тенденцией к внутридиффузионному контролю. Насыщение анионной формой гистидина происходит быстрее при анодных потенциалах, чем при катодных. При наложении

потенциала время до проскока сокращается. Вымывание в обеих областях потенциалов неполное.

Литература

1. М.А. Цветнов, Н.П. Моргун, Н.Б. Кондриков Исследование массообмена бензойной кислоты при адсорбции на АУВ «Актилен-Б» в условиях навязанного электрического потенциала // Материалы Всероссийского интернет-симпозиума с международным участием “Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов” 14–18 октября 2019 года, Москва с.105–108

В.В. Угрозов, профессор Финансового университета при Правительстве РФ, доктор физ.-мат. наук: Следует отметить важность проведенных исследований.

Бондарева Л.П., доцент кафедры физической и аналитической химии, факультет экологии и химической технологии ВГУИТ, к. хим. наук: В работе изучены условия массопереноса и массообмена L-гистидина в различных ионных формах при адсорбции и десорбции на активированном углеродном волокне. Определено, что адсорбция протекает по смешанно диффузионному механизму с незначительным лимитированием внутренней диффузии, а десорбция контролируется лишь внутренней диффузией. Установлены оптимальные условия использования адсорбента.

Полученные результаты позволят применять изученную сорбционную систему как в медицинских целях, так и в различных биотехнологических отраслях промышленности.

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)

Иринчинова Н.В., Дударев Д.И., Дударев В.И.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074. Россия, Иркутск, ул.Лермонтова, 83, vdudarev@mail.ru*

В водных растворах природного и техногенного происхождения никель может находиться в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии, в зависимости от состава воды, температуры и значений кислотности среды. Наиболее распространены в растворах соединения никеля, в которых он находится в степени окисления +2. Присутствие никеля в природных водах обусловлено составом пород, через которые проходит вода: он обнаруживается в высоких концентрациях в местах месторождений железоникелевых руд и сульфидных медно-никелевых руд. Растворенные формы представляют собой главным образом комплексные ионы, наиболее часто с аминокислотами, гуминовыми и фульвокислотами, а также в виде прочных комплексов с компонентами промышленных растворов никелирования. Техногенные соединения никеля в водные объекты поступают со сточными водами из цехов никелирования машиностроительных предприятий, заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик [1]. Никель принадлежит к числу канцерогенных элементов, его предельно допустимая концентрация в воде водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 0.1 мг/л [2].

Одним из эффективных способов извлечения ионов никеля(II) из водных растворов является сорбционный, с использованием углеродных адсорбентов[3]. Нами изучена возможность такой очистки углеродными адсорбентами, подвергнутыми различному модифицированию. Модифицирование путем введение в их структуру и на поверхность функциональных групп придает им специфические сорбционные свойства. Углеродные адсорбенты содержат в своей структуре поверхностные кислородсодержащие функциональные группировки, такие как карбоксильные, фенольные, карбонильные, хинонные и др., которые образуются при карбонизации и

активации исходных сырьевых материалов [4]. В процессах сорбции они являются функционально-активными и способны присоединять ионы металлов. Наиболее эффективным оказалось модифицирование исходных образцов адсорбентов органическими реагентами, имеющими в своём составе функционально-аналитические группировки (ФАГ), избирательно взаимодействующие с ионами никеля(II) [5]. Такими реагентами являются диметилглиоксим (ДМГ) и ацетгидразидин (АГ), которые используются в аналитической химии в качестве специфических реагентов для качественного и количественного определения никеля. В кислой среде сорбция ионов никеля(II) исходным сорбентом мала и составляет 0.0085 ммоль/г. В нейтральной среде модифицированный ДМГ адсорбент сорбирует около 0.034 ммоль/г. Сорбционное извлечение никеля резко возрастает при pH 9–11. Предельная сорбционная емкость модифицированного адсорбента по никелю равна 0.43 ммоль/г и 0.61 ммоль/г для ДМГ и АГ соответственно. Величины предельной сорбции исходным образцом в оптимальных условиях составляют 0.10 ммоль/г.

Окислительная обработка поверхности углеродных адсорбентов известна как один из способов повышения их сорбционной емкости по отношению к катионам металлов [6]. Нами получены модифицированные образцы углеродного адсорбента после окислительной обработки поверхности материала азотной кислотой. Окисление проводили на образцах гранулированных углеродных адсорбентов с размером гранул от 0.5 до 2.0 мм, отсеянных от пыли и мелких частиц. Окислителем служила разбавленная азотная кислота (1:1) в присутствии мочевины. Время окисления составило не менее 3 часов при температуре 80° С. Промытый до pH 4 и высушенный образец применяли для исследования сорбционной способности по отношению к ионам никеля(II). Установлены оптимальные условия и термодинамические характеристики процесса извлечения никеля окисленными образцами сорбента в сравнении с исходным. Новый окисленный образец адсорбента обладает повышенной сорбционной активностью по отношению к никелю [7]. Модифицированные углеродные адсорбенты использовали для очистки сточных вод действующих производства. Результаты показали высокую эффективность и экономичность очистки стоков от никеля.

Работа выполнена в соответствии с планом Научного совета РАН по физической химии. Регистрационный № 18 - 03-460-09.

Литература

1. Никель: в 3-х томах. Т.2. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд/ И.Д.Резник, Г.П.Ермаков, Я.М.Шнеерсон. – М.: ООО «Наука и технологии». 2004. – 468 с.– ISBN 5-93952-004-9
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: Глобус, 2002. –352 с.
3. Дударева Г.Н. Сорбционное извлечение и аналитическое определение никеля. Иркутск, изд-во ИРНТУ, 2015 г. – 154 с.
- 4.Тарковская И.А., Томашевская А.Н., Рыбаченко В.И. и др. Исследование химической природы поверхности активных углей методом ИК-спектроскопии//Адсорбция и адсорбенты, 1980, вып. 8, с. 43-48.
5. Дударева Г.Н., Рандин О.И., Сорбция ионов никеля (II) модифицированными углеродными сорбентами // Журн. Прикладная химия и биотехнология. 2013. вып. 1(4). С. 34-38.
6. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук. Думка, 1981. С. 196.
7. Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Тимошенко Ю.С., Житов С.И. «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»: Материалы III Международной научно-практической конференции: Тамбов, 13 - 15 ноября 2019. Под общей редакцией оргкомитета. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2019. –С. 182-183 с. ISBN 978-5-905724-92-3

Н.И. Богданович, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств САФУ им. М.В. Ломоносова, д. тех. наук: Очистка сточных вод от водорастворимых соединений никеля представляет собой важную задачу для многих предприятий металлургического профиля, особенно при сбросе очищенных сточных вод в водоемы рыбохозяйственного назначения. Авторы убедительно доказали, что решение данной задачи может быть осуществлено с использованием сорбционных технологий. Доклад соответствует тематике симпозиума, представленные в нем результаты имеют как практический, так и теоретический интерес.

С.Б. Ярусова, старший научн. сотрудник лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН, к. хим. наук: Представленная научная работа направлена на решение актуальной эколого-технологической проблемы, касающейся очистки водных растворов от ионов никеля. Актуальность исследований, представленных в данной работе, обусловлена тем, что никель и его соединения обладают высокой токсичностью. В программе глобального мониторинга, принятой ООН в 1980 г., никель признан одним из наиболее опасных загрязняющих веществ. Поиск эффективных и экологически безопасных сорбентов для очистки

водных растворов от ионов никеля и в настоящий момент представляет определенный научно-практический интерес. В качестве сорбентов авторами выбраны модифицированные углеродные адсорбенты, которые показали высокую эффективность и экономичность очистки стоков от никеля.

Вопросы:

1. Следовало бы дать более подробную характеристику выбранного модифицированного адсорбента. Изменяется ли состав, морфология, удельная поверхность углеродного адсорбента после модификации?
2. При каких условиях проводили эксперименты по сорбции ионов Ni²⁺ исследуемыми материалами (концентрация металла в растворе, pH, Т:Ж, температура, время, солевой фон)? Как изменяется сорбционная емкость углеродного сорбента после модификации (указать значения)?
3. Изучалась ли кинетика сорбции ионов никеля?

Ответы авторов:

- 1) Адсорбент представляет собой черные гранулы неправильной формы со средним размером частиц от 0.5 до 2.0 мм.

Таблица 1. Физико-химические свойства углеродных адсорбентов

Параметр	Углеродный адсорбент		
	исходный	модиф.ДМГ	модиф.АГ
Удельная поверхность, ГОСТ23401-78, м ² /г	550	500	520
Механическая прочность,ГОСТ 16188-70, %	82	85	83
Суммарный объём пор, ГОСТ 17219-71,см ³ /г	0.61	0.55	0.53
Сорбционная активность по иоду, ГОСТ 17823.2-72, %	84	77	78
Статическая ионообменная ёмкость, ГОСТ 20255.1-84, мг-экв/г:	q _{н+}	1.84	1.62
	q _{он-}	7.52	8.89
Насыпная плотность , ГОСТ 16190-70,г/дм ³	550	560	560

Для изучения поверхности углеродного адсорбента проведено его исследование методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония). Изображение гранулы адсорбента в обратно рассеянных электронах при увеличении в 100 раз, показало на неоднородно пористый характер его поверхности. При модифицировании ДМГ и АГ удельная поверхность адсорбента уменьшается до 520–500 м²/г, но при этом возрастает механическая прочность.

С целью обнаружения различий между исходными образцами сорбента и его модифицированными аналогами были исследованы их образцы на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD-7000». Было обнаружено, что между исходными и модифицированными образцами внутри линий «УС–УС модифицированный – УС модифицированный после сорбции никеля» значимых структурных различий не обнаружено, т.е. внутри линий они идентичны. Модифицирование образцов не приводит к структурным изменениям.

Поглотительная способность адсорбентов обусловлена наличием пор различного размера. Результаты изучения пористости методом низкотемпературной адсорбции азота (объём пор, средний радиус пор, распределение пор по размерам) и методом равновесного насыщения образцов парами бензола (параметры микропор, наличие мезопор) подтверждают, что у

исходного адсорбента из 0.26 см³/г – доля мезопор составляет лишь 0.07 см³/г, т.е. образец относится к преимущественно микропористым адсорбентам.

2. Адсорбцию никеля из производственных растворов проводили в статических условиях. Испытательный раствор объемом 50 см³ помещали в коническую колбу вместимостью 0.25 дм³, при перемешивании раствор аммиака (NH₃) до pH = 9.5–10 по универсальной индикаторной бумаге. Смесь перемешивали в течение 30 мин на магнитной мешалке. Далее адсорбент отфильтровывали на бумажный фильтр и направляли на регенерацию. Фильтр ополаскивали 3–5 мл 0.1 N раствором соляной кислоты (HCl) и водой по каплям до нейтральной реакции. Фильтрат количественно переносили в мерную колбу (объем 50 см³), приливали необходимые реактивы и доводили до метки дистиллированной водой. Количественное определение никеля проводили по методике с N-ацил-ацетгидразином. Сорбент подвергали регенерации с одновременным концентрированием никеля в малом объеме элюента. Модифицированные углеродные адсорбенты способны эффективно извлекать ионы никеля(II) из слабощелочной водной среды. Установлено, что с ростом температуры предельная величина адсорбции и константа сорбционного равновесия увеличиваются. У модифицированных сорбентов предельная величина адсорбции больше, чем у исходных сорбентов. Максимальная предельная величина адсорбции достигается в случае модифицированного сорбента АД. Константы адсорбции:

Константы	Исходный УС			УС, модиф.ДМГ			УС, модиф.АГ		
	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К	298 К	318 К	338 К
$A_{\infty}10^{-4}$, моль/г	1.01	1.53	1.66	2.87	3.10	4.38	4.61	5.62	6.40
K_p	394	416	524	1132	2310	3040	2418	2795	3380

3. Кинетику сорбции никеля (II) УС изучали методом переменных навесок и ограниченного объема раствора. Время установления равновесия составляет от 1 до 2 часов в зависимости от массы навесок сорбентов. Определено, что сорбционная емкость модифицированных сорбентов больше, чем у исходных сорбентов. Константы скорости рассчитывали из графических зависимостей $\lg(C_0/C_p) = f(t)$ по углу наклона $\operatorname{tg}\alpha$ при различных температурах. Энергию активации рассчитывали по классической формуле:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

где k_1 и k_2 – константы скорости при температурах T_1 и T_2 соответственно; R – универсальная газовая постоянная. Значения констант скорости сорбции возрастают при повышении температуры процесса сорбции. Кинетические характеристики сорбции никеля исходным и модифицированными сорбентами приведены ниже:

Параметр/Температура		Исходный адсорбент	Адсорбент модифицированный ДМГ	Адсорбент модифицированный АГ
K_1	298К	0.204	0.243	0.307
K_2	318К	0.229	0.273	0.411
K_3	338К	0.287	0.352	0.471
E_a , кДж/моль		7.10	6.78	6.25

Доклад 43

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ СРЕД ОТ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОСТАВНОЙ ШИХТЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФУЛЛЕРЕНАМИ

Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Самонин В.В., Подвязников М.Л.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26б, spiridonova_elena@live.ru

Комплексы обеспечения жизнедеятельности человека включают в свой состав системы очистки газовых и жидких сред закрытого или открытого цикла для предупреждения и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций, в том числе, в условиях возникновения пожаров. Конструкционно, гермоотсеки для обитания человека в настоящее время состоят из прочных композиционных материалов, отвечающих таким требованиям, как высокая прочность на разрыв и изгиб, низкая проводимость тепла и электричества и др., но в то же время в случае чрезвычайных ситуациях – взрыв, пожар и пр. при их разложении или горении возможно выделение в газовую среду различных токсичных веществ. Для того чтобы нивелировать их негативное воздействие на человека, системы жизнеобеспечения оснащаются устройствами очистки, которые запускаются в экстренных ситуациях.

Такие системы очистки должны обеспечивать чистоту воздуха, определенного объема в течение заданного промежутка времени. Качественный и количественный состав атмосферы после очистки определяется требованиями, предъявляемыми к системам очистки в зависимости от длительности пребывания человека в гермоотсеках. При этом, как правило, устанавливается широкий спектр химических веществ, которые необходимо удалить до очень низких значений, в том числе, ниже, чем уровень предельно допустимых концентраций в рабочей зоне. Поэтому для обеспечения работы такой системы очистки используют сорбционные технологии, которые представлены процессами физической адсорбции, хемосорбции и каталитическими окислительно-восстановительными реакциями.

Данное исследование направлено на разработку системы очистки воздушной среды от продуктов горения. Качественный состав продуктов горения и разложения композиционных пластиков представлен широким спектром токсических веществ. В работе исследовали работу композиционной сорбционно-каталитической шихты по ароматическими углеводородам, предельным углеводородам, фтороводороду, хлороводороду и ряду других компонентов (табл. 1). Относительная влажность очищаемого воздуха при температуре 40 °С составляла 85 %, удельная скорость газовой воздушного потока 0.5 дм³/мин·см² при продолжительности работы шихты не менее 8 часов с достижением на выходе глубокой степени очистки.

Для проведения испытаний была разработана и аттестована динамическая установка, позволяющая создавать сложную многокомпонентную систему с различными концентрациями токсических веществ на входе в адсорбер.

Таблица 1 – Концентрация токсических веществ в воздухе

вещество	начальная концентрация, мг/м ³	проскоковая концентрация, мг/м ³
бензол	170	0.3
н-декан	350	105.0
хлористый водород	50	6.0
фтористый водород	2	0.6
диоксид азота	20	1.5
диоксид серы	85	6.0

Значительная сложность при конструировании установки для исследования процесса очистки газовой среды от микропримесей заключалась в трудности создании стабильного газовой воздушного потока заданной влажности с микроколичествами токсических веществ и поддержанием их постоянной концентрации на протяжении всего эксперимента. Схема установки представлена на рис. 1.

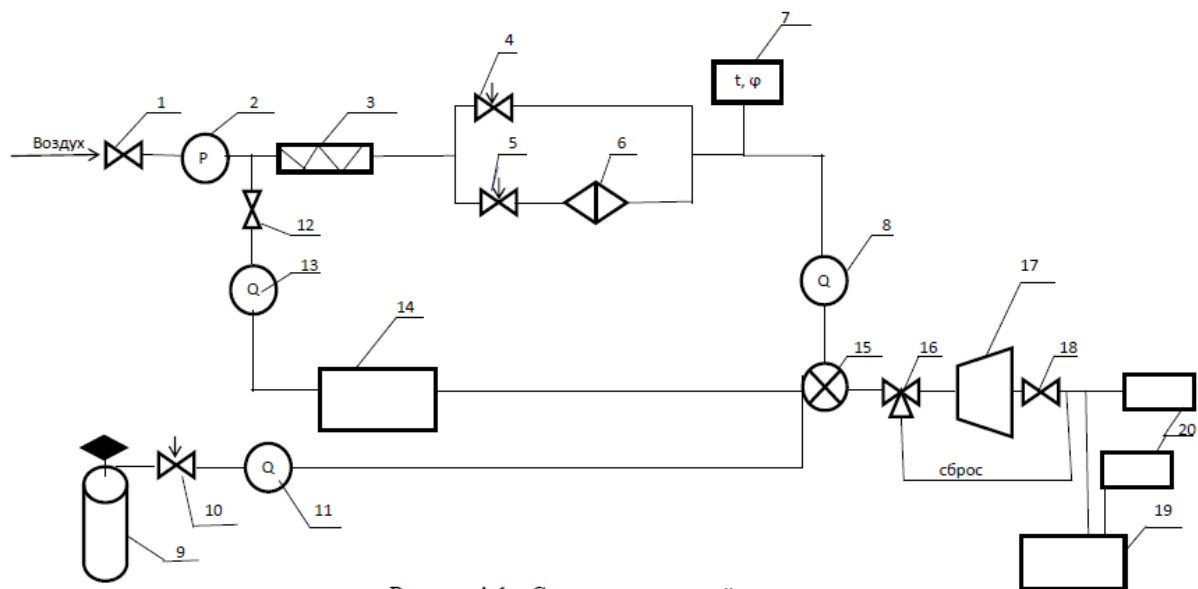


Рис. 1. Схема установки проведения процесса очистки:

1, 12, 18 –запорные краны; 2 – регулятор давления; 3 – нагреватель;
 4,5 – регулирующие вентили; 6 – увлажнитель; 7 – термогигрометр;
 8,11,13 – регуляторы расхода; 9 – баллон с ПГС; 10 – кран тонкой регулировки;
 14 – испаритель; 15 – смеситель; 16 – кран трехходовой; 17 – сорбционный фильтр;
 19 – газоанализатор; 20 – поглотитель

Для обеспечения заданных показателей очищенного воздуха была использована комбинированная шихта сорбирующих материалов, включающая активный уголь и химический поглотитель. Для повышения эффективности удаления широкого спектра токсических веществ из влажного потока воздуха, было проведено модифицирование активного угля и химического поглотителя на основе активного угля, микроколичествами фуллеренов.

Введение фуллерена приводит к повышению гидрофобности углеродной поверхности, в результате чего повышается ее избирательность по отношению к органическим веществам. При повышении влажности очищаемого от паров органических соединений воздуха от 50 до 90 % происходит падение защитной мощности активированных углей по бензолу, толуолу, гексану и фенолу на 60–75 %. В то же время, динамическая активность модифицированного фуллеренами активированного угля превосходит характеристики исходного активного угля при высокой влажности очищаемой газовой воздушной среды и низких концентрациях в ней

сорбируемых органических веществ, по парам гексана на 56 %, бензола – на 70 %; толуола и фенола – на 27 %.

Для повышения эффективности работы химического поглотителя во влажных условиях, также перспективно модифицирование сорбирующего материала фуллеренами. Причем, в зависимости от стадии введения модификатора-фуллерена в материал, его хемосорбционная активность будет различной. Например, показано, что для совместного поглощения паров бензола и аммиака необходимо использовать химический поглотитель, при приготовлении которого уголь модифицировали водным раствором фуллерена с его закреплением на активной поверхности, а затем импрегнировали раствором меди. Тем самым медь, нанесенная на заключительной стадии, не блокирует фуллерен, что позволяет эффективно поглощать пары бензола и аммиака.

Поглотитель, приготовленный таким образом, имеет время защитного действия при влажности 60 % по бензолу – 55 мин, по аммиаку – 28 мин, что всего на 7 % меньше по бензолу и на 100 % больше по аммиаку, чем у исходных образцов сравнения. При максимальной влажности потока, время защитного действия модифицированного материала больше на 18 и 16 % по бензолу и аммиаку, соответственно, и составляет 39 мин и 22 мин.

Комбинированная шихта состава «активный уголь – хемосорбент» позволила обеспечить заданные концентрации микропримесей за слоем ниже проскоковой концентрации в течение более 10 часов.

По результатам работы сконструирована и аттестована динамическая установка для проведения испытаний шихты сорбента, позволяющая создавать микроконцентрации токсических веществ во влажном потоке воздуха, разработан двухкомпонентный фильтр для удаления токсических веществ во влажных условиях, обеспечивающий необходимые требования, предъявляемые к системам жизнеобеспечения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 785.00.X6019).

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 20-03-460–30.

Н.И. Богданович, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств САФУ им. М.В. Ломоносова, д. тех. наук: Работа соответствует тематике симпозиума и представляет некоторый научный интерес. Модификация известных адсорбентов фуллеренами – это фактически новое направление в технологии их получения. Однако возникает сомнение в реализации крупномасштабных производств подобных сорбентов по причине отсутствия на мировом рынке дешевых фуллеренов.

Ответ авторов: Реализации крупномасштабных производств сорбентов, модифицированных фуллеренами, возможна в связи с использованием микроколичеств модификаторов. Как показано в исследованиях авторов, максимальная эффективность фуллеренов достигается при их содержании в активном угле 0.002–0.004 % (м.д.) при увеличении сорбционной активности на 20 % и более в зависимости от условий испытаний, поэтому с точки зрения экономических затрат такой прием является целесообразным.

А.В. Лянз, руководитель НТС СИЗ, АО «Сорбент», к. тех. наук:

- 1) Хотелось бы уточнить ассортимент токсичных веществ (с концентрациями), выделяющихся при пожаре гермоотсеков для обитания человека, и источник данной информации;
- 2) Какое Ваше мнение об использовании активных углей, модифицированных фуллеренами, в фильтрах средств индивидуальной защиты органов дыхания, предназначенных для защиты от паров органических веществ?
- 3) Имеет ли смысл применение разработанной шихты в фильтрах средств индивидуальной защиты органов дыхания?

Ответ авторов:

1. В данной работе проводили исследования модифицированных фуллеренами активного угля и химического поглотителя по адсорбатам – бензолу, фенолу, гексану, толуолу; по хемосорбатам – аммиаку. Динамическая активность и время защитного действия определялись по индивидуальным компонентам в соответствии с таблицей:

Условия определения динамической активности адсорбента

Наименование примеси	Концентрация в ГВС, мг/л	Удельная скорость ГВС, л/мин·см ²	Проскоковая концентрация в ГВС, мг/м ³
Гексан	1.0	1.0	2.0
Бензол	0.17	1.0	0.3
Толуол	0.025	1.2	0.1
Фенол	0.024	1.2	8
Аммиак	3.5	1.2	20

Исследование комбинированной шихты проводилось по смеси адсорбатов в газовой среде, состав которой приведен в таблице в тексте тезисов. Выбор токсичных веществ обусловлен литературными данными, подтверждающими присутствие данных веществ в воздухе после пожара как результат процесса

разложения композиционных материалов и наличием аналитической базы в лаборатории для проведения определений микроконцентраций данных примесей.

2. Главное преимущество активных углей, модифицированных фуллеренами – это более высокая сорбционная емкость и время защитного действия, чем для исходного материала при работе в условиях повышенной влажности газовой воздушной смеси, что показано в работе по таким адсорбатам, как бензол, гексан, фенол, толуол. С учетом того, что фуллерен закрепляется на углеродной поверхности и переходит в смывы только при воздействии растворителей, таких как о-ксилол, то можно предположить, что такие материалы могут применяться в СИЗОД.
3. Возможно применение данной комбинированной шихты в СИЗОД, благодаря более высоким сорбционным характеристикам при работе во влажных условиях.

Доклад 44

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТИЗОВАННОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН), г. Москва, vmilyutin@mail.ru*

В настоящее время для очистки низко- и среднеактивных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от радионуклидов широко применяются сорбционные методы с использованием сорбционных материалов различных типов. Чаще всего сорбционные методы используются для очистки ЖРО от долгоживущих радионуклидов цезия и стронция, которые во многих случаях вносят определяющий вклад в общую активность данного вида ЖРО.

К настоящему времени в литературе имеется значительное количество работ, посвященных использованию различных типов сорбционных материалов для очистки ЖРО от радионуклидов, в основном, от долгоживущих радионуклидов цезия и стронция. Однако приведенные в литературе результаты получены в различающихся между собой условиях, что не позволяет проводить объективное сравнение их сорбционных свойств и осуществить целенаправленный выбор наиболее эффективных сорбентов для очистки ЖРО сложного солевого и радионуклидного состава.

Настоящая работа посвящена разработке стандартизованной методики определения сорбционно-селективных характеристик различных типов сорбционных материалов по отношению к радионуклидам цезия и стронция. Основой разработки методики послужил более чем 35-летний опыт исследований по изучению сорбционных характеристик различных типов сорбентов, проводимых в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН.

Стандартизованная методика включает процедуры подготовки образцов для испытаний и определения коэффициента распределения (K_d) радионуклидов ^{137}Cs и

^{90}Sr . Подготовка сорбентов включает в себя сушку и получение гранул определенного размера. Определены стандартные условия определения значений K_d ^{137}Cs и ^{90}Sr : соотношение массы ионита и объема раствора (Т: Ж) =1:(100–400), г/см³, время контакта – 48 ч. Состав модельных растворов при сорбции ^{137}Cs – 0.1 и 1.0 моль/дм³ NaNO_3 , pH = 5–6, при сорбции ^{90}Sr – 0.1 моль/дм³ NaNO_3 , pH=5–6 и 0.01 моль/дм³ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pH=5–6, удельная активность радионуклидов в исходном растворе – 10^5 – 10^6 Бк/дм³. Приведены значения K_d радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr на различных типах сорбентов, определенных по разработанной методике. Показано, что унифицированная методика определения сорбционно-селективных характеристик по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr различных типов сорбционных материалов позволяет проводить объективное сравнение их сорбционных свойств и осуществлять обоснованный выбор наиболее эффективных сорбентов для очистки ЖРО сложного солевого и радионуклидного состава.

В.М. Мухин, профессор, начальник лаборатории активных углей АО «ЭНПО «Неорганика», д. тех. наук: В настоящее время для очистки низко- и среднеактивных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от радионуклидов широко применяются сорбционные методы с использованием сорбционных материалов различных типов.

Настоящая работа посвящена разработке стандартизированной методики определения сорбционно-селективных характеристик различных типов сорбционных материалов по отношению к радионуклидам цезия и стронция.

Показано, что унифицированная методика определения сорбционно-селективных характеристик по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr различных типов сорбционных материалов позволяет проводить объективное сравнение их сорбционных свойств и осуществлять обоснованный выбор наиболее эффективных сорбентов для очистки ЖРО сложного солевого и радионуклидного состава.

Доклад 45

НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Каптаков В.О., Милютин В.В.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН), г. Москва, V.Kapt@yandex.ru

В настоящее время мембранные процессы очистки, в частности нанофильтрация, все шире применяются в процессах водоподготовки и очистки сточных вод от токсичных примесей. Метод нанофильтрации (НФ), в отличие от других баромембранных процессов позволяет проводить эффективное задержание многозарядных ионов, по сравнению с однозарядными. Настоящая работа посвящена изучению метода нанофильтрации для извлечения ряда токсичных и радиоактивных металлов из водных растворов. В экспериментах определяли задерживающую способность (селективность) НФ мембраны российского производства по отношению к ионам Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pr^{3+} , а также радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{60}Co .

Обобщенные результаты по извлечению ионов различных металлов из растворов их нитратов с концентрацией по металлу 0.5–5.0 г/дм³ приведены в табл.1.

Таблица 1. Значения селективности (R) НФ мембраны по отношению к ионам различных металлов

Ион	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Pr^{3+}
R , %	23–25	80–88	90–94	80–86	88–94	94–96	96–98	96–98

Полученные результаты показывают, что НФ мембрана имеет значительно большую задерживающую способность по отношению к двух- и трехзарядным катионам, по сравнению с однозарядными (ионами натрия). Максимальную селективность НФ мембрана проявляет к трехзарядным ионам Fe^{3+} и Pr^{3+} .

Результаты по задержанию НФ мембраной микроколичеств различных радионуклидов из раствора 10 г/дм³ NaNO_3 , pH=6.0 приведены в табл.2.

Таблица 2. Значения селективности (R) НФ мембраны и коэффициента очистки ($K_{оч}$) раствора от различных радионуклидов

Показатель процесса	Наименование радионуклида		
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co
$R, \%$	45 ± 5	95 ± 1	> 99.5
$K_{оч}$	$1.8 \pm 0,2$	20 ± 3	> 200

Представленные результаты показывают, что НФ мембрана обладает высокой эффективностью задержания радионуклидов ^{90}Sr и ^{60}Co , по сравнению с ^{137}Cs . Высокие задерживающие показатели для ^{60}Co связаны, по-видимому, с тем что в нейтральных растворах ионы Co могут находиться не только в ионном, но и в коллоидном состоянии.

Таким образом, метод наночистоты является весьма перспективным для извлечения из растворов многозарядных ионов и может быть использован для эффективной очистки сточных вод и технологических растворов от примесей токсичных примесей тяжелых и радиоактивных металлов.

Л.П. Бондарева, доцент кафедры физической и аналитической химии, факультет экологии и химической технологии ВГУИТ, к. хим. наук: В работе изучено извлечение ионов токсичных и радиоактивных металлов из водных растворов методом наночистоты на мембране Российского производства. Установлена высокая селективность мембраны к ионам Fe^{3+} и Pr^{3+} , а также радионуклидам ^{90}Sr и ^{60}Co . Показана перспективность извлечения многозарядных ионов и радионуклидов из сточных вод и технологических растворов методом наночистоты с применением отечественной мембраны.

**КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ УРАНА
ИЗ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**

Головко В.В. *, Вацура Ф.Я. **, Савельев Д.С. *, Трошкина И.Д. **

** Акционерное общество «Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии»
15409, Москва, Каширское шоссе, 33; vnipt@vnipt.ru*

*** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
125190, Москва, Миусская пл., 9. E-mail: tid@muctr.ru*

Почти половина урановых руд в России перерабатывается методом скважинного подземного выщелачивания (ПВ) [1], достоинства которого связаны с минимизацией отходов производства и его безопасностью, а также рентабельностью извлечения урана из убогих по его содержанию руд. Сернокислые растворы подземного выщелачивания урановых руд, проводимого расположенным на территории Бурятии Акционерным обществом «Хиагда», имеют низкую температуру – 4–10 °С, которая в значительной степени определяет кинетические параметры сорбции урана.

Цель работы – получение при пониженной температуре кинетических характеристик сорбции урана смолами, предложенными для апробации различными компаниями, из растворов подземного выщелачивания месторождения “Вершинное” (АО «Хиагда»).

Кинетику сорбции урана из растворов ПВ с температурой 8–10 °С изучали в статическом и динамическом вариантах. В статическом варианте сорбцию осуществляли в проточной ячейке. Раствор, содержащий ~100 мг/л урана 4–5 г/л серной кислоты поступал в ячейку со скоростью 300 л/ч. В качестве сорбентов использовали смолы Axionit VPA G2.4 (Россия), Puromet 6601 (Великобритания), Bestion BD 200 (Китай). На рисунке 1 представлены интегральные кинетические кривые сорбции урана из растворов ПВ, по данным которых рассчитаны время полусорбции и эффективные коэффициенты диффузии урана в сорбенте (таблица 1).

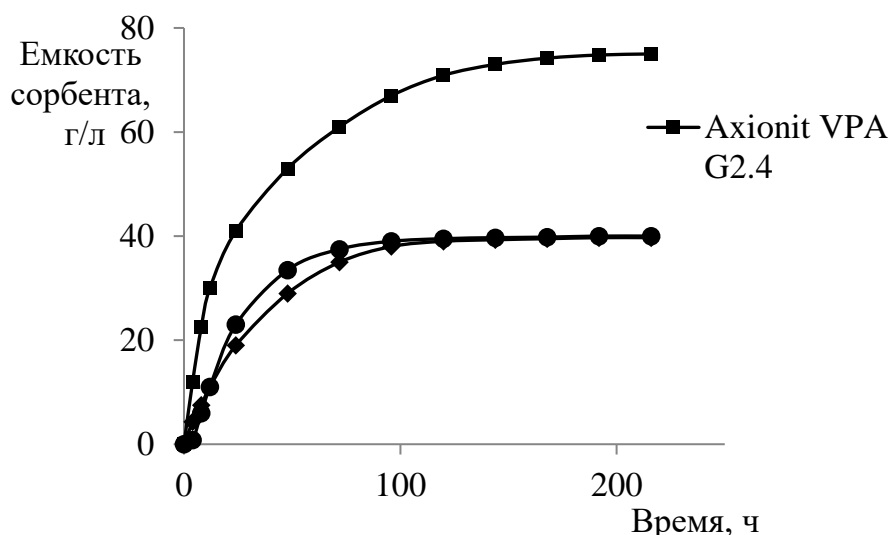


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции урана из сернокислых растворов ПВ (температура 8–10 °С)

Расчет коэффициентов диффузии проводили по формуле:

$$D = \frac{0.03R^2}{\tau_{0.5}}$$

где D – эффективный коэффициент диффузии урана в сорбенте; R – радиус зерна смолы, м; $\tau_{0.5}$ – время полусорбции, с.

Таблица 1. К расчету эффективных коэффициентов диффузии урана в сорбентах

Марка сорбента	Равновесная емкость по урану, г/л	R , 10^{-4} м	$\tau_{0.5}$, 10^4 с	D , 10^{-14} м ² /с
Axionit VPA G2.4	75.0	4.4	6.84	9.0
Puromet 6601	40.0	4.5	8.28	8.4
Bestion BD200	39.7	4.2	8.64	6.1

Наибольший коэффициент диффузии урана наблюдается для смолы Axionit VPA G2.4. Порядок коэффициентов диффузии (10^{-14} м²/с) свидетельствует о протекании сорбции урана в диффузионной области.

«Выходные» кривые сорбции для выбранных смол, полученные в термостатированной колонке с объемом смолы 60 см³ и высотой слоя смолы 400 мм при температуре 8 °С, представлены на рисунке 4, а динамические характеристики, рассчитанные с использованием уравнений, приведенных в [2] – в таблице 2.

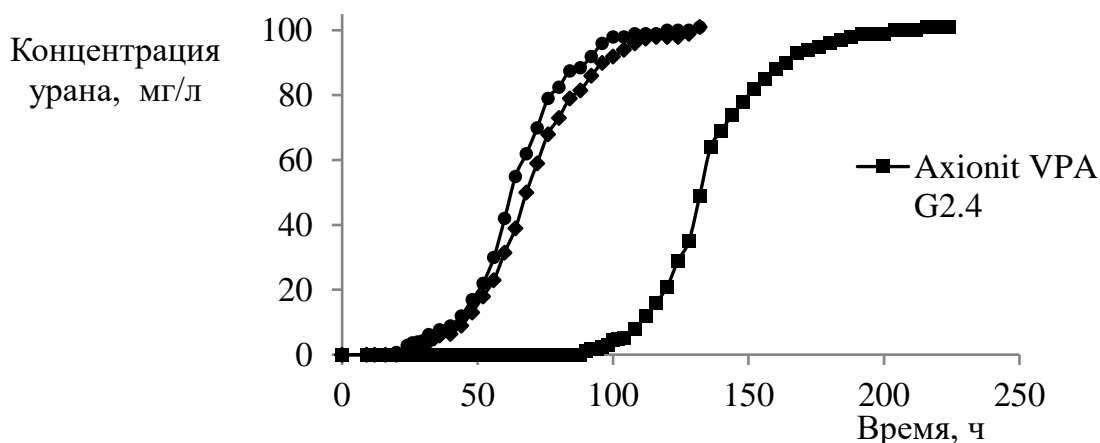


Рис. 2. «Выходные» кривые сорбции урана из сернокислых растворов ПВ

Таблица 2.

Марка сорбента	ДОО по урану, г/л	ПДОО по урану, г/л	Защитное время сорбции, ч	Кинетический коэффициент β , ч
Axionit VPA G2.4	53.3	82.1	88	0.020
Puromet 6601	12.1	39.0	20	0.060
Bestion BD200	14.5	42.3	24	0.058

По характеру выходных кривых сорбции и значению защитного времени видно, что смола Axionit VPA G2.4 обладает наибольшим временем защитного действия и емкостью «до проскока». Сильноосновные аниониты Bestion BD-200 и Puromet 6601 показали близкие характеристики по этим параметрам.

Литература

1. Трошкина И.Д., Руденко А.А. Подземное выщелачивание редких элементов. Уч. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 128 с.
2. Волков В.П. Сорбционные процессы действующих производств. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2014. 160 с.

В.И. Дударев, профессор кафедры химии и пищевых технологий ИРНИТУ, д. тех. наук: Результаты представленной работы показывают решение важной производственной задачи - получение при пониженной температуре кинетических характеристик сорбции урана из растворов подземного выщелачивания смолами, предложенными для апробации различными компаниями. Кинетика сорбции урана из растворов ПВ с температурой 8–10°C изучена в статическом и динамическом вариантах. Установлено по характеру выходных кривых сорбции и значению защитного времени, что смола Axionit VPA G2.4 обладает наибольшим временем защитного действия и емкостью «до проскока». Сильноосновные аниониты Bestion BD-200 и Puromet 6601 имеют близкие характеристики по этим параметрам. Результаты имеет определенный научный и практический интерес.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ
МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО КОМПЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ
ПОРОШКООБРАЗНОГО ДИАТОМИТА, ДОПИРОВАННОГО
НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА**

Зеленцов, В.И.¹, Дацко Т.Я.¹, Смолянский А.С.²

¹*Институт Прикладной Физики, Республика Молдова, МД-2028*

г. Кишинёв, ул. Академическая, д. 5

²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,*

Российская Федерация, 125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9

Электронный адрес: vzelen@yandex.ru

В настоящем докладе сообщается об исследовании адсорбционной активности композитного сорбента на основе природного диатомита модифицированного нано частицами (НЧ) диоксида титана TiO_2 (далее – ДДТ) путём изучения закономерностей адсорбционной очистки модельных водных растворов метиленового голубого (МГ). Описание синтеза композитного сорбента ДДТ (содержание наполнителя – до 20% масс.) и характеристики его структуры приведены в [1]. В экспериментах использовали водные растворы МГ с концентрацией 52.6 и 145.0 мг/л. Образцы ДДТ массой 0,1 г, помещали в 50 мл водного раствора МГ, и с помощью ацетатного буфера доводили рН реакционной среды до 7.4 при температуре 20°C. Продолжительность сорбционного эксперимента достигала 360 мин. После завершения сорбционного эксперимента определяли остаточную концентрацию МГ фотоколориметрическим методом.

В обоих случаях временные зависимости сорбции МГ были удовлетворительно аппроксимированы методом нелинейных квадратов с использованием следующего уравнения регрессии:

$$y = y_0 + A_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) \right] + A_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) \right] y \quad (1)$$

Значения параметров регрессии для уравнения (1) приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что увеличение начальной концентрации красителя от 52,6 до 145,0 мг/л приводит к росту величины сорбции на 30%.

Таблица 1. Параметры уравнения регрессии (1), характеризующие сорбцию красителя «Метиленовый голубой» композитным сорбентом ДДТ в зависимости от начальной концентрации сорбтива в модельном водном растворе

$[MГ]_0$, мг/л	y_0 , мг/г	A_1 , мг/г	t_1 , мин	A_2 , мг/г	t_2 , мин	R
52.6	0.003 ± 0.480	17.351 ± 1.081	0.941 ± 0.242	7.611 ± 0.901	17.905 ± 3.929	0.996
145.0	$-4.95 \cdot 10^{-10} \pm 0.587$	24.178 ± 0.881	$5.688 \cdot 10^{-4}$	12.157 ± 0.653	$17.761 \pm 2,295$	0.997

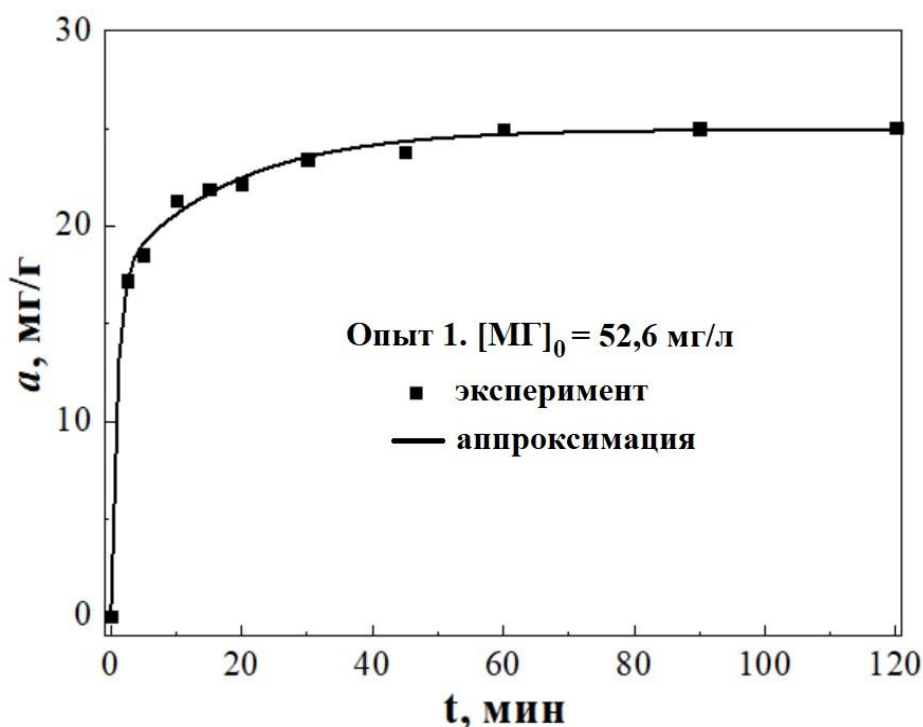


Рис. 1. Временная зависимости сорбции красителя «Метиленовый голубой» порошкообразным диатомитом, допированного nano частицами диоксида титана. Начальная концентрация красителя в модельном водном растворе – 52.6 мг/л. Кривая построена методом нелинейных наименьших квадратов

Как следует из ур.(1), процесс сорбции МГ композитным сорбентом ДДТ является двух стадийным и включает в себя стадию «быстрой» адсорбции, вклад от которой доминирует на начальной стадии сорбционной кривой (рис. 1), а также стадию «медленной» адсорбции, которая определяет протекание стационарной стадии процесса. При этом константы скорости адсорбции МГ на «быстрой» и «медленной» стадиях k_1 , k_2 будут обратно пропорциональны характеристическим временам

адсорбции t_1 , t_2 , т.е. $k_i \sim 1/t_i$ ($i = 1, 2$). Из сопоставления значений параметров A_1 и A_2 можно заключить, что в обоих случаях не менее 60% сорбтива поглощается на стадии «быстрой» сорбции.

Ускорение поглощения МГ на начальной стадии сорбционного процесса также было отмечено в [2] при исследовании фото деструкции молекул красителя в гидрозолях НЧ серебра, что было связано с высокой скоростью осаждения МГ на поверхность нано частиц. Возможно, обнаруженные в настоящем исследовании особенности сорбционного поведения композитного сорбента ДДТ также могут быть связаны с наличием нано частиц TiO_2 .

Работа выполнена в рамках институтского проекта № 15.817.02.07.А и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание от 01.01.2020 № FSSM-2020-0004)

Литература

1. Datsko T.Ya., Zelentsov V.I. // Nanoscale-TiO₂/Diatomite Composite: Synthesis, Structure, and Thermal Stability // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2019. – V. 55, No. 6. – pp. 655 – 666 DOI: 10.3103/S1068375519060036
2. Thangavel Akkini Devi, Narayanan Ananthi, Thomas Peter Amaladhas // Photobiological synthesis of noble metal nanoparticles using Hydrocotyle asiatica and application as catalyst for the photodegradation of cationic dyes // J. Nanostruct. Chem. – 2015 DOI 10.1007/s40097-015-0180-z

А.В. Ларин, ведущий научный сотрудник, Лаборатория синтеза и исследования сорбентов, ИФХЭ РАН, доктор хим. наук: Изучена кинетика сорбции метиленового голубого композитным сорбентом на основе порошкообразного диатомита, допированного наночастицами диоксида титана. Полученные кинетические кривые аппроксимировали методом нелинейных наименьших квадратов и получены весьма высокие R^2 . Показано, что процесс сорбции является двухстадийным, что согласуется с литературными данными. Работа заслуживает высокой оценки.

Доклад 48

СОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ И СШИТЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ

Бондарева Л.П., Перегудов Ю.С.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»
394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19, larbon@mail.ru

Сорбция органических ионов ионообменниками значительно отличается от сорбции неорганических ионов. Аминокислоты удерживаются в фазе полимера за счет специфических взаимодействий между функциональными группами ионообменника и аминокислот, сорбаты взаимодействуют друг с другом и матрицей сорбента. Кроме того, межфазные взаимодействия происходят во внешнем и внутреннем водных растворах, и растворитель участвует в химических реакциях, переносе ионов в растворе и фазе сорбента.

В работе изучена сорбция алифатических аминокислот – глицина, валина, α -аланина и L,D-метионина на иминокарбоксильных и аминокислотных ионообменниках.

Сорбционная емкость полиамфолитов определяется концентрацией кислотных групп, селективность же сорбционного процесса – основностью аминогрупп и стереохимией функциональных групп ионообменника. Полиамфолиты как бифункциональные соединения способны образовывать в водном растворе биполярные ионы. В сильнокислых средах при рН раствора меньше изоэлектрической точки полиамфолита сорбция происходит вследствие анионного обмена. В щелочной или нейтральной средах при рН раствора больше изоэлектрической точки полиамфолита сорбция осуществляется по различным механизмам: за счет катионного обмена ионов с противоионами карбоксильной или фосфорнокислой групп; ионной связи с функциональными группами; координационной связи с аминогруппами низкомолекулярного бифункционального соединения или, наоборот, координационной связи с аминогруппами полиамфолита; водородной и других межмолекулярных связей.

Ионная сила раствора почти не влияет на сорбционные характеристики иминокарбоксильных полиамфолитов, поскольку экранирующее действие малых ионов на ионизированные карбоксильные группы нивелируется ростом

электронодонорных свойств азота аминокислотных групп. С этой точки зрения комплексообразующие полиамфолиты весьма перспективны для выделения органических ионов из растворов высокой ионной силы. Возможность изменения степени ионизации бифункциональных ионообменников позволяет регулировать энергию их межмолекулярного взаимодействия с органическими противоионами, создавая обратимо диссоциирующие полимерные комплексы на основе специфического связывания и осуществляя полную десорбцию биологически активных веществ.

Методом переменных концентраций получены изотермы сорбции алифатических аминокислот на ионообменниках в протонированной и депротонированной (натриевой) формах из растворов с различным водородным показателем, по линейным изотермам рассчитаны равновесные характеристики сорбции и с применением спектроскопии в ИК- и УФ- области определены условия образования соединений аминокислот с ионообменниками.

Изотермы сорбции в характеристических координатах состоят из двух и более линейных участков, что свидетельствует о смене характера взаимодействий между аминокислотой и ионообменником. Проведенные исследования позволили предположить, что при малых степенях заполнения сорбентов аминокислотами происходит обменное взаимодействие, после насыщения активных центров ионообменника молекулами сорбата – необменное поглощение. В этом случае поглощенные аминокислоты становятся дополнительными активными центрами, которые образуют сорбат-сорбат связи за счет одновременного взаимодействия функциональных групп ионообменника с карбоксильной и амино-группами аминокислот. Использование для описания сорбционных равновесий феноменологических моделей, специальных уравнений ионного обмена и сорбции бифункциональных соединений, позволило выделить ионообменные емкости полиамфолитов и установить, что необменная сорбция возникает при степени заполнения ионообменников в интервале 2 – 20 % для различных сорбционных систем. Особенность поглощения глицина и аланина аминофосфоновым ионообменником объясняется его структурной организацией и наличием водородных связей практически

при любом значении рН, в то время как в карбоксильных катионообменниках, обладающих глобулярной структурой, ионы сорбата продвигаются вглубь зерна через межглобулярное пространство, распределяясь по всему объему равномерно. Энергетические затраты на диффузию ионов и изменение положения функциональных групп карбоксильного полимера выше, чем в аминокислотном.

Полиамфолиты при рН близком к рI, то есть во внутрисолевой форме сорбируют компоненты в результате координационного взаимодействия с карбонильным кислородом. Из щелочной или нейтральной среды (рН > рI) – в результате образования ионной связи с карбоксильной группой и координационной с аминогруппами полимера. Из кислых растворов (рН < рI) сорбция происходит вследствие ионного обмена с переносом протона от функциональной группы ионообменника к карбоксильной группе аминокислоты. В отличие от катионообменников, на которых преимущественно сорбируется ион, полиамфолиты в большем количестве поглощают биполярные ионы аминокислот.

Определено, что и интегральные и дифференциальные энтальпии сорбции ионов глицина, L,D-метионина и валина карбоксильными и фосфорнокислыми бифункциональными ионообменниками имеют симбатную зависимость от степени заполнения ионообменника или водородного показателя среды с коэффициентами сорбционного равновесия, что может указывать на энтальпийный характер образования соединений аминокислот в фазе ионообменника.

Если процесс ионного обмена рассматривать как двухстадийный – изменение гидратации ионообменника и переход из одной формы в другую, то установлено, что энергетически более выгодна сорбция аминокислот на функциональных группах, модифицированных противоионами аминокислоты, то есть по необменному механизму, чем сорбция непосредственно на ионогенных группах.

Работа выполнена согласно плану Научного совета РАН по физической химии № 20-03-460-06.

Т.М. Рощина, профессор кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, д. хим. наук: Изучение сорбционных систем с участием биологически активных соединений, включая аминокислоты, относится к важным направлениям современной науки. Это определяет актуальность выполненной авторами работы.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ КАТИОННЫХ ПАВ НА АДСОРБЕНТАХ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Стрельцова Е.А., Джига А.М.

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина, annadjuga@gmail.com

Несмотря на использование для самых различных целей катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ), являющихся токсичными веществами, присутствующими в промышленных сточных водах, механизм адсорбции их из водных растворов как на полярной, так и не полярной поверхности твердых тел изучен далеко не полностью [1]. Определенный интерес в этой области вызывает сравнение поведения молекул ПАВ на поверхностях разной природы. При оценке эффективности и целесообразности применения адсорбентов важными являются кинетические исследования, которые позволяют с помощью соответствующих моделей судить о протекании процесса адсорбции, а также возможности использования данного адсорбента в практических целях [2].

Представленные исследования посвящены анализу экспериментальных кинетических кривых адсорбции КПАВ из водных растворов на гидрофобном (парафин) и гидрофильном (бентонит) адсорбентах.

Объектами исследования служит КПАВ – додециламмония хлорид (ДДАХ). Выбор в качестве адсорбента парафина обусловлено его химически стабильной низкоэнергетической однородностью поверхности с воспроизводимыми характеристиками, а бентонита – природного сорбента, широким применением для концентрирования и удаления ПАВ из водных растворов. опыты по адсорбции КПАВ проводили в статическом режиме методом ограниченного объема. Об эффективности исследуемого процесса судили по степени извлечения КПАВ $S=(C_0-C)\cdot 100/C_0$ (%), где C_0 и C – начальная и конечная концентрация КПАВ в растворе, соответственно.

Кинетические исследования процесса сорбции КПАВ, представленные на рис. 1, показали, что в случае использования в качестве сорбента ДДАХ бентонита время

достижения равновесия составляет всего 10 минут, а степень извлечения 80%. Тогда как, в случае использования парафина данные показатели намного хуже, что обусловлено различной природой сорбентов.

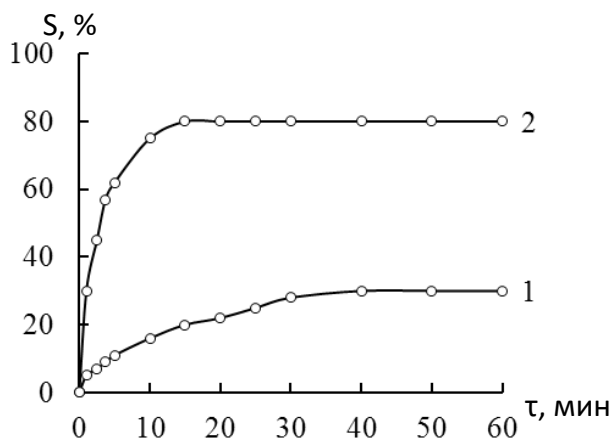


Рис. 1. Кинетика сорбции ДДА
 1 – парафином; 2 – бентонитом
 Расход сорбента 0,6 г/дм³;
 $C_{\text{КПАВ}} = 50 \text{ мг/м}^3$; $V = 0,05 \text{ л}$;
 $T = 293\text{К}$

Первым этапом изучения кинетики сорбции является определение лимитирующей стадии данного процесса, который в общем можно представить в виде: 1) внешняя диффузия извлекаемых КПАВ через пленку на поверхности адсорбента; 2) внутренняя диффузия КПАВ в порах сорбента; 3) химическая реакция.

Для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая описывается уравнением $\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = -k_{\text{вн}} \cdot t$, а для внутридиффузионных — $\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = \ln\frac{6}{\pi^2} - B \cdot t$, где A — адсорбция в момент времени t (моль/г); A_p — равновесная адсорбция (моль/г); $k_{\text{вн}}$ — константа внешней диффузии (мин⁻¹), B — константа внутренней диффузии.

Установлено, что кинетическая кривая для адсорбции КПАВ парафином достаточно точно описывается линейным уравнением внешней диффузии, о чем свидетельствуют высокий коэффициент аппроксимации и низкое значение средней ошибки (таблица). Это указывает на то, что в механизм сорбции ДДАХ парафином вносит значительный вклад внешняя диффузия. В случае адсорбции КПАВ бентонитом зависимость $\ln\left(1 - \frac{A}{A_p}\right) = f(t)$ не выходит из начала координат, сопоставления численных значений констант скорости внешней и внутренней диффузии указывают на то, что процесс

протекает одновременно в режиме диффузии в пленке раствора и диффузии в порах, т.е. процесс идет в смешанно-диффузионном режиме. Моделирование кинетики сорбции с помощью модели Вебера-Морриса ($A = k_{В-М} \cdot t^{1/2} + I$, где $k_{В-М}$ – константа Вебера-Морриса (моль/(г·мин^{1/2}))) подтверждает, что процесс сорбции КПАВ бентонитом контролируется как внутренней, так и внешней диффузией, поскольку зависимость $A = f(t^{1/2})$ является мультилинейной и не выходит из начала координат.

Таблица. Кинетические характеристики сорбции ДДАХ парафином и природным бентонитом

Сорбент	Кинетическая модель							
	Внешняя диффузия			Внутренняя диффузия			Внутренняя диффузия Вебера-Морриса	
	$k_{вн}$, мин ⁻¹	R ²	Э, %	B , мин ⁻¹	R ²	Э, %	$k_{В-М} \cdot 10^5$, моль/ (г·мин ^{1/2})	$I \cdot 10^4$, моль/г
Парафин	0.09	0.99	4.00	-	-	-	-	-
Бентонит	0.41	0.95	5.10	0.42	0.89	2.70	3.00	1.00

Результаты расчетов и сопоставления численных значений констант скорости внешней и внутренней диффузии, представленные в таблице, также подтверждают внешне-диффузионный характер кинетики адсорбции КПАВ парафином, что определяется однородностью его поверхности, и смешанно-диффузионный характер кинетики сорбции КПАВ природным бентонитом, что обусловлено слоистой структурой сорбента.

Литература

1. Шевердяев О. Н. Поверхностно-активные вещества. Свойства, технология, применение, экологические проблемы / О. Н. Шевердяев, П. С. Белов, А. М. Шкитов – М. : Издательство ВЗПИ, 1992. – 172 с.
2. Когановский А. М. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, Р. М. Марутовский, И. Г. Рода – К. : Наук. думка, 1981. – 175 с.

А.В. Ларин, ведущий научный сотрудник, Лаборатория синтеза и исследования сорбентов, ИФХЭ РАН, доктор хим. наук: Изучена кинетика адсорбции катионного ПАВ - додециламмония хлорида из водных растворов на гидрофобном (парафин) и гидрофильном (бентонит) адсорбентах. Показано, что катионный ПАВ лучше адсорбируется на бентоните. Проанализирован механизм и представлены кинетические характеристики процесса адсорбции. Работа заслуживает высокой оценки. Вопрос. В подписи к рисунку указано «Расход сорбента 0.6 г/дм³». Что это такое?

Ответ авторов: Расход сорбента является основным технологическим показателем, определяющим скорость сорбции и глубину очистки воды от токсичных веществ. Нерациональный избыток сорбента отрицательно сказывается на стоимости процесса очистки. Данный показатель показывает какое количество сорбента используется для очистки 1 л водного раствора ПАВ. В ходе кинетических исследований масса во сорбента составляла 0,03 г, а объем раствора - 50 см³, что соответствовало расходу сорбента 0,6 г/дм³.

В.И. Зеленцов, ведущий научный сотрудник Института Прикладной Физики, (Молдова) канд. хим. наук: изучение адсорбции и механизма удаления поверхностно – активных веществ из сточных вод является важной проблемой. В работе авторов эти вопросы решаются на основе экспериментальных данных по кинетике адсорбции додецил аммоний хлорида (ДДАХ) на парафине и природном сорбенте-бентоните. Установлено, что адсорбируемость на бентоните в 2,6 раз выше чем на парафине, и это связывают с разной химической природой сорбентов. Авторы установили, что кинетика сорбции ДДАХ на бентоните обусловлена как внешней, так и внутрочастичной диффузией. Это подтверждается высокими значениями коэффициента корреляции, малой величиной относительной ошибки и хорошей сходимостью рассчитанных величин констант скорости сорбции с экспериментально определенными значениями. Для системы парафин-ДДАХ основную роль в процессе сорбции ДДАХ играет внешняя диффузия.

Работа имеет теоретическую и практическую ценность для специалистов, работающих в области адсорбции и обработки вод.

**РЕСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ КАК СОРБЕНТЫ
НЕКОТОРЫХ ВИДОВ БОЛЕЗНЕТВОРНЫХ БАКТЕРИЙ**

Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Буханов В.Д., Королькова С.В.

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ», 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

vesentsev@bsu.edu.ru, volovicheva@bsu.edu.ru

В последние годы широкий практический интерес представляет изучение возможности использования монтмориллонит содержащих глин в качестве энтеросорбентов при серьезных интоксикациях организма, как человека, так и животных. Отличительной особенностью сорбционных материалов на основе минералов группы монтмориллонита, по сравнению с лекарственными препаратами, является их химическая инертность, а, следовательно, безвредность для организма животных и человека [1]. Указанный минерал инактивирует вредоносные микробы и токсины, а также способствует клеточному обновлению и усилению иммунитета. Лечебное действие глинистых природных материалов типа монтмориллонитов (сметитов) объясняется их сорбционно-адгезивными и ионоселективными свойствами, а также насыщенностью разнообразными химическими элементами, часть из которых находится в биологически доступной форме. Следовательно, конструирование и разработка новых антибактериальных препаратов на основе монтмориллонитовых глин является перспективным направлением, поскольку привыкание и развитие устойчивости у микроорганизмов к лечебным средствам такого рода станет маловероятным [2, 3].

Целью настоящей работы являлась сравнительная оценка сорбционной способности новых материалов на основе нативных и реструктурированных слоистых силикатов структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой по отношению к патогенным и условно-патогенным микроорганизмам желудочно-кишечной группы.

В процессе комплексного переструктурирования монтмориллонитовых глин месторождений Белгородской области, включающего: обогащение и внедрение в

межпакетное пространство монтмориллонита ионов металлов: Na^+ , Mg^{2+} и Zn^{2+} – были получены абсолютно новые с улучшенной поглотительной способностью наноструктурные формы сорбента. Нами проведены исследования по установлению ингибирующего влияния исследуемых сорбентов на такие микроорганизмы как: *Escherichia coli* 987 p, *Salmonella enteritidis*, *Staphylococcus intermedius* 4432, *Staphylococcus hyicus* P2, *Staphylococcus aureus* (метициллин резистентный) определяли на мясопептонном агаре (МПА), содержащем 2 % агара.

Выявлено, что цинковая форма сорбента в концентрациях 50 и 100 мг/мл цидно действовала на сальмонелл и эшерихий. На стафилококки данная форма сорбента при концентрациях 25 – 100 мг/мл оказывала только бактериостатическое действие, так как после посева из полученных смывов, где отсутствовал рост бактерий, всегда отмечался рост исследуемых стафилококков.

Необходимо отметить и тот факт, что натриевая и магниевая формы сорбента, при их содержании по 200 мг/мл МПА, не подавляли рост исследуемых микроорганизмов. В то же время натриевая форма сорбента усиливала рост *Staphylococcus intermedius* и *Salmonella dublin*. По сравнению с контролем количество микробных клеток в 1 мл смыва было соответственно больше в 1.2 и 1.3 раза. Также сорбент, содержащий натрий, увеличивал число КОЕ *Staphylococcus aureus* в 1 мл смыва в 1.1 раза, а магниевая форма – повышала этот показатель для *Staphylococcus hyicus* в 1.3 раза.

Нативная и обогащённая формы монтмориллонитовой глины при концентрации 100 мг/мл МПА не подавляли рост исследуемых микроорганизмов, а наоборот усиливали. При этом количество микробных клеток в смывах с поверхности плотной питательной среды опытных чашек Петри было в 1.1 – 1.9 раза больше, чем в контрольных.

С целью увеличения антибактериальной активности продукты обогащения монтмориллонитовой глины были подвергнуты обработке парами тимола и раствором тимола. Полученные образцы опробованы в эксперименте при определении чувствительности сорбентов к микроорганизмам.

Комбинации обогащённой глины, обработанной парами тимола и раствором тимола, существенно отличались своей антибактериальной активностью. Так, например, сочетание обогащённой глины с раствором тимола угнетало рост микроорганизмов при

содержании препарата 6.25 – 12.5 мг/мл. Механизм цидного действия этого препарата по отношению к кишечной палочке и стафилококкам регистрировался при концентрации 25 мг/мл питательной среды. В то время как комбинация из обогащённой глины и адсорбированных ею паров тимола в большинстве случаев не оказывала такого же действия при концентрации препарата 25 мг/мл МПА. Этот факт даёт основание полагать о низком уровне тимола в данном препарате.

На основании проведенных исследований по определению активности разработанных препаратов относительно биологических объектов показано, что наилучшими характеристиками обладают модифицированные слоистые алюмосиликаты, находящиеся в цинковой форме. В тоже время более успешные результаты при сорбции болезнетворных бактерий показали комбинированные препараты на основе разработанных активированных сорбентов, обработанных тимолом.

Литература

1. Шапошников, А.А. Использование природного гидроалюмосиликата в животноводстве и ветеринарии: Методические рекомендации / А.А. Шапошников, И.А. Бойко, В.Д. Буханов. – Белгород, 2000. – 18 с.
2. Тишин А.Н., Покровский М.В., Тишина О.М., Сернов Л.Н., Провоторов В.Я., Бесхмельницына Е.А. Изучение сорбционной активности энтеросорбента на основе монтмориллонита по отношению к энтеротоксину *E. coli* на модели изолированных петель кишки // Кубанский научный медицинский вестник. – 2017. – №3. – С. 106 – 113.
3. Везенцев А. И., Шапошников А. А., Буханов В. Д., Гевара Агирре Хуан Хосе Определение чувствительности микроорганизмов к комплексным препаратам на основе монтмориллонит содержащих глин // Научные результаты биомедицинских исследований. – 2014. – №2. – С. 52 – 58.

Л.Г. Пьянова, вед. научн. сотрудник лаборатории синтеза функциональных углеродных материалах Центра новых химических технологий Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Омский филиал), д.б.н., доцент: Исследования направлены на изучение актуального направления по конструированию и разработке новых антибактериальных препаратов на основе монтмориллонитовых глин. Цель работы: сравнительная оценка сорбционной способности новых материалов на основе нативных и реструктурированных слоистых силикатов структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой по отношению к патогенным и условно-патогенным микроорганизмам желудочно-

кишечной группы. Установлено, что наибольшим антибактериальным действием обладают комбинированные препараты на основе разработанных активированных сорбентов, обработанных тимолом.

При ознакомлении с работой возник ряд вопросов:

1. Чем обоснован выбор ионов металлов Na^+ , Mg^{2+} и Zn^{2+} в качестве модификаторов монтмориллонитовых глин?

2. Почему выбраны микроорганизмы *Escherichia coli* 987 p, *Salmonella enteritidis*, *Staphylococcus intermedius* 4432, *Staphylococcus hyicus* P2, *Staphylococcus aureus* для проведения микро-биологических испытаний?

3. Объясните механизм антибактериального действия разработанных сорбентов на основе монтмориллонитовых глин.

Ответы авторов:

1. Выбор катионов-модификаторов обусловлен практическими перспективами использования разработанных препаратов на основе бентонитоподобной глины в качестве кормовых и пищевых добавок. Известно, что натрий и магний относятся к биогенным элементам. Ионы натрия, наряду с ионами магния, регулируют многие биологические процессы. При недостатке натрия у сельскохозяйственных животных возникают заболевания кожи и боли в суставах, снижается синтез жира, белка, усиливается теплообразование и замедляется рост. Также может наблюдаться снижение аппетита, появление вялости, потеря блеска волосяного покрова, ухудшение продуктивности, животное истощается и даже может погибнуть. Регистрирующаяся гипомagneзия среди поросят 2–4-месячного возраста обусловлена недостаточным поступлением с кормом магния. Характерным признаком гипомagneзии является появление тонико-клонических судорог. Обеспечение свиноматок и поросят достаточным количеством Mg^{2+} можно достичь путем дозированного введения в рацион магниевой формы минералов монтмориллонитовой группы. Цинк также относится к микроэлементам, играющим важную роль в процессах жизнедеятельности организма. Катионы Zn^{2+} принимают участие во всех видах обмена, входят в состав многих ферментов, им принадлежит важная роль в синтезе белка и нуклеиновых кислот, а также в процессе роста и деления клеток. Кроме того обоснованием модифицирования монтмориллонит содержащей глины ионами Zn^{2+} послужило то, что недостаток цинка в рационах поросят-отъемышей и откармливаемых подсвинков проявляется заболеванием паракератоз. Ионы Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} могут поступать в живой организм только извне – с пищей, либо с помощью специализированных кормовых или пищевых добавок, которые должны быть целенаправленно обогащены катионами указанных металлов. Поэтому, руководствуясь целью разработки препарата, обладающего не только хорошим детоксикационным эффектом, но и способного поставлять в живой организм полезные минеральные вещества, в качестве тестовых модификаторов были выбраны соли, содержащие катионы магния, натрия и цинка.

2. В нашей работе объектом микробиологических исследований были сальмонеллы, стафилококки и эшерихии, так как острые кишечные инфекции у молодняка сельскохозяйственных животных в большинстве случаев сопровождаются выделением из их фекалий указанных бактерий.

Создание эффективных энтеросорбентов, не оказывающих негативного воздействия на организм человека и животных, удобных в практическом применении в качестве эфферентной терапии для лечения и профилактики острых инфекционных заболеваний желудочно-кишечного тракта – является актуальной проблемой. Дозированное использование минералов монтмориллонитовой группы при комплексном лечении способствует выведению из кишечника токсических веществ, патогенных и условно-патогенных возбудителей заболеваний пищеварительной системы без извлечения из организма каких-либо элементов внутренней среды. Энтеральное введение монтмориллонит содержащих сорбентов значительно уменьшает нагрузки на организм различных лекарственных препаратов и усиливает их действие за счет проведения детоксикации организма.

3. Механизм действия энтеросорбентов на основе монтмориллонит содержащих глин на возбудителей дерматитов и гастроэнтеритов обосновывается снижением скорости деления бактериальных клеток при их адгезии на препаратах, что влияет на регуляцию и функции важных мембрано-связанных ферментов, катализирующих синтез ряда основных полисахаридных компонентов клеточной стенки микроорганизмов и, тем самым, нарушает рост клеток и морфогенез оболочки. Активные лиганды с комплексами ионов металлов и тимола оказывают бактерицидное действие. В тоже время, снижение всасывания бактериальных токсинов, а также продуктов гнилостного распада содержимого кишечника в значительной мере ускоряет процесс выздоровления.

Использование данных сорбентов предназначено для лечения и профилактики незаразных болезней и эфферентной терапии инфекционных заболеваний. Разработанные энтеросорбенты обладают высокой эффективностью, доступностью, простотой применения и отличаются от антибиотиков дешевизной, являются физиологичными и практически не имеют побочных эффектов.

Доклад 51

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ КАТИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Убаськина Ю.А.¹, Алехина М.Б.²

¹ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
107076, г. Москва, Богородский Вал, д.3
baseoi@yandex.ru

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., 9
mbalekhina@yandex.ru

В настоящее время сорбенты на основе опал-кristобалитовых активно применяются для очистки воды, в частности, на основе опоки (ОДМ-2Ф) и на основе диатомита (DIAMIX Aqua). Как правило, это дробленая до размера 0.8–2.0 мм и прокаленная при высоких температурах (не менее 950–1100 °С) порода. Известно, что при высокой температуре термообработки адсорбционная способность опал-кristобалитовых пород уменьшается. В связи с этим более эффективно использовать специально подготовленную карьерную породу, адсорбционная способность которой по отношению к загрязнителям выше.

Было предложено модифицировать поверхность породы раствором щелочи. Такое предположение соотносится с данными авторов работы [1], которые обнаружили при анализе дериватограмм диатомита, обработанного раствором гидроксида натрия, возрастание интенсивности эндотермических эффектов в интервале температур 60–300°С, что связано, по мнению авторов работы [1], с увеличением силы и количества основных центров на поверхности диатомита по сравнению с необработанным образцом. С учетом имеющихся литературных и экспериментальных данных количество гидроксида натрия, необходимое для модифицирования поверхности порошка диатомита, определяли, исходя из анализа изменения величины адсорбции гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия при 20 °С от равновесной концентрации гидроксильных групп. Для этого к определенному

количеству порошка диатомита добавляли растворы гидроксида натрия с известным рН (от 8 до 13), полученную суспензию перемешивали, используя магнитную мешалку, в течение 30 мин, затем измеряли рН суспензии. Время перемешивания (30 мин) было определено как оптимальное, так как разница между измеренными значениями рН суспензии через 1, 2, 3, 5 и 24 часа после начала эксперимента составляла менее 0.29 %. Величину адсорбции гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия определяли по разнице значений рН раствора гидроксида натрия и рН суспензии диатомита. На рис. 1 приведена изотерма адсорбции гидроксильных групп из раствора гидроксида натрия на порошке диатомита при 20 °С.

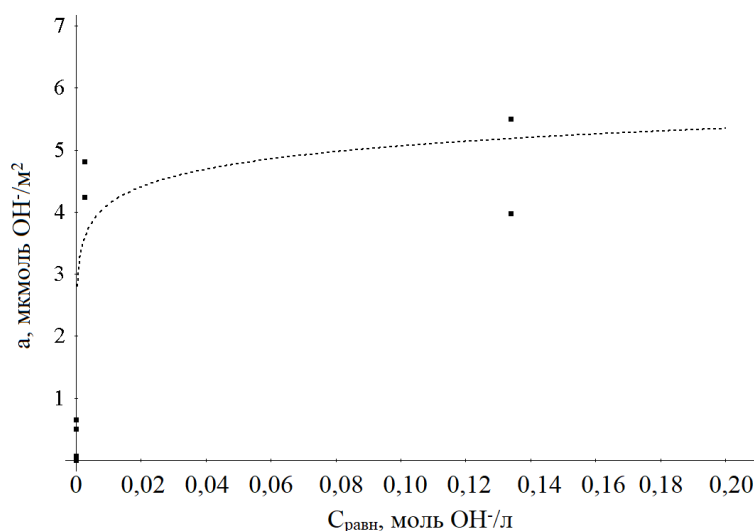


Рис.1. Изотерма адсорбции гидроксильных групп раствора из гидроксида натрия на порошке диатомита при 20 °С

Полученная изотерма адсорбции гидроксильных групп из раствора гидроксида натрия на порошке диатомита при 20 °С может быть описана моделью Ленгмюра. Константы уравнения Ленгмюра: $a_m=4.77\pm 0.77$ мкмоль ОН⁻/м²; $K_L=1241\pm 22$ м²/л при коэффициенте регрессии $R^2 = 0.9994\pm 0.0002$. Такое значение предельного поглощения гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия при 20 °С, равное $4.77\pm 0,77$ мкмоль ОН⁻/м², или 2.86 ± 0.46 ОН⁻/нм², или 0.145 ± 0.023 ммоль/г, соотносится со значениями, указанными в работах [2, 3]: для предельно гидроксильированного кремнезема – 8 мкмоль ОН⁻/м², или 4.6–4.8 ОН⁻/нм² [2]; для

карьерного диатомита (месторождение Аль-Азрак, Восточная Иордания) – 0.42 ммоль/г [3].

На основании полученных данных может быть рассчитано количество гидроксида натрия, необходимое для модифицирования поверхности порошка диатомита. Предельной концентрации $a_m=4.77\pm 0.77$ мкмоль ОН/м² соответствует 5.79 ± 0.93 г NaOH/кг диатомита. Таким образом, для получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений необходимо к 1 кг полученного ранее порошка адсорбента добавить 5–7 г NaOH. Щелочь должна быть добавлена в виде раствора, так как: 1) должен пройти процесс диссоциации щелочи на ионы; 2) при смешивании раствора гидроксида натрия и диатомита в интенсивном смесителе будет получена более однородная смесь, чем при смешивании сухих компонентов.

Данный способ был оформлен в виде проекта лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений. При апробации способа был получен и испытан лабораторный образец порошка адсорбента. Параметры полученного лабораторного образца соответствовали значениям, указанным в проекте лабораторного регламента.

Литература

1. Annagiev M. K. et al. Study of phenol and carbon dioxide adsorption by the sorbents based on montmorillonite and diatomite //Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – Т. 80. – №. 6. – С. 1053–1055.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – С. 24.
3. Khraisheh M. A. M. et al. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite //Water Research. – 2005. – Т. 39. – №. 5. – С. 922–932.

В.И. Дударев, профессор кафедры химии и пищевых технологий ИрННТУ, д. тех.

наук: Работа отражает результаты решения проблемы повышения эффективности карьерной породы для адсорбционной очистки воды от органических загрязнителей. Для этого авторами предложено модифицировать поверхность породы раствором щелочи. Полученные данные позволили рассчитать количественные характеристики процесса, составить соответствующий регламент модифицирования, был получен и испытан лабораторный образец порошка адсорбента. Результаты работы имеют реальный практический и научный интерес.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ**

Ярусова С.Б.^{1,2}, Гордиенко П.С.¹, Шабалин И.А.¹, Нехлюдова Е.А.^{1,2},

Телушко М.С.²

¹*ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, Россия, 690022*

²*ФГБОУ ВО Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС), г. Владивосток, ул. Гоголя, 41, Россия, 690014*

E-mail: yarusova_10@mail.ru

Функциональные свойства цеолитов, в силу их химической природы, сравнительно легко могут быть изменены путем их химического модифицирования, это дает возможность исследователям использовать цеолиты в качестве объектов при изучении процессов и механизмов сорбции, катализа, диффузии, молекулярно-ситовых явлений. Научные исследования в области синтеза алюмосиликатов и в настоящее время проводятся достаточно активно, поскольку природные аналоги данных соединений не всегда соответствуют требованиям, предъявляемым к ним по химическому составу и функциональным свойствам. При этом среди существующих способов их получения (термических, гидротермальных, из водных растворов) предпочтение отдается предельно упрощенным и экономичным методам синтеза.

Ранее авторами данной работы [1, 2] было показано, что сорбционная емкость наноструктурированного синтетического алюмосиликата $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, полученного в многокомпонентной водной системе, по отношению к ионам Cs^+ в статических условиях из растворов без солевого фона достигает предельных, теоретически возможных мольных значений катионных обменных центров в пределах 3.7 ммоль/г, а время выхода на равновесную концентрацию ионов Cs^+ в растворе составляет несколько минут (через 15 мин степень извлечения ионов цезия составляет 96.9 %).

Целью данной работы является исследование состава, морфологии, термического поведения и сорбционных свойств рядов синтетических алюмосиликатов калия и

натрия с различным соотношением Si/Al (от 1 до 5), полученных в многокомпонентной системе $\text{MeOH-Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O-SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ (где Me – K, Na).

Методика получения рядов алюмосиликатов калия и натрия с заданным соотношением Si/Al ($\text{Me}_2\text{Al}_2\text{Si}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 1-5$, $y = 2(x+2)$; Me – K, Na) описана в [3].

Для всех синтезированных рядов алюмосиликатов калия и натрия с различным соотношением Si/Al на рентгенограммах регистрируется размытый пик в диапазоне углов до 35° , характерный для аморфных веществ. Содержание основных элементов в полученных образцах, по данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, соответствует заданному при синтезе соотношению Si/Al. Термогравиметрический анализ показал, что образцы алюмосиликатов калия и натрия содержат от 20 до 70 % воды, выделяющейся в интервале температур от 20 до 500°C .

Синтезированные образцы состоят из агломератов сфероподобных наночастиц диаметром от 10 до 20 нм, с поперечными размерами в пределах 40–70 нм, что также было установлено авторами ранее [1–3].

Получены данные по сорбции ионов Sr^{2+} алюмосиликатами калиевого ряда в статических условиях из водных растворов хлорида стронция без солевого фона (в диапазоне концентраций ионов Sr^{2+} от 0.06 до 2.9 ммоль/л) при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж, равном 1:100, и температуре 20°C . Установлено, что степень извлечения ионов Sr^{2+} из водных растворов в указанных условиях превышает 90 %.

Исследования взаимосвязи состава, структуры наноструктурированных алюмосиликатов с их функциональными свойствами активно продолжаются.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 20-03-460-15.

Литература

1. Патент 2516639 Российская Федерация, МПК В01J 20/30, В01J 20/16. Способ получения сорбента цезия / Гордиенко П.С. Шабалин И.А. Ярусова С.Б. № 2012138232/05; заявл. 06.09.2012; опубл. 27.03.14, Бюл. № 9 . 15 с.
2. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Железнов В.В., Зарубина Н.В., Буланова С.Б. Сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата калия // Радиохимия. 2014. Т 56, № 6. С. 518–523.

3. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Шабалин И.А., Курявый В.Г. Использование синтетического алюмосиликата для сорбции ионов цезия // Химическая технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 185–192.

Л.И. Бельчинская, профессор кафедры химии Воронежского государственного университета, д. тех. наук: Расширение диапазона использования алюмосиликатов возможно при различных видах модифицирования или получения синтетическим путём природоподобных цеолитов с заданными функциональными свойствами. В данных тезисах докладов авторы представили результаты исследования взаимосвязи состава и структуры полученных синтетических алюмосиликатов с их функциональными свойствами. Ранее полученные авторами положительные результаты по кратковременному значительному повышению сорбционной ёмкости синтетического алюмосиликата по ионам цезия позволили продолжить работу по синтезу алюмосиликатов в многокомпонентной системе и исследованию состава, морфологии, термического поведения и сорбционных свойств синтетических алюмосиликатов калия и натрия, в основе которого находится изменение соотношения кремния к алюминию в пределах от 1 до 5.

Рентгеновский анализ позволил установить аморфное состояние синтетического силиката, термографическое исследование -выделение воды при температурах от комнатной до 500⁰С. Установлена форма и размер наночастиц полученных образцов и высокая степень извлечения ионов стронция из водных растворов.

Не приводятся сравнительные данные по сорбционной ёмкости природных алюмосиликатов, с близким структурным составом к синтетическим относительно исследуемого сорбата. Эти данные могли бы позволить оценить эффективность синтетических алюмосиликатов. Представленные в докладе результаты представляют научный интерес.

Ответ авторов: Сравнительных данных по сорбционной ёмкости природных алюмосиликатов с близким структурным составом к синтетическим не приводятся, поскольку наличие в катионном составе природных алюмосиликатов различных металлов не позволяет однозначно сделать вывод о катионном обмене, так как зачастую в публикациях приводятся данные по сорбционной ёмкости без анализа влияния природы катионов на сорбционные свойства. Из анализа литературных данных следует, что сорбционная способность природных алюмосиликатов по сравнению с синтетическими, как правило, ниже, что обусловлено их структурой и составом. Интерес к синтетическим силикатам обусловлен их стабильным и регулируемым составом.

Л.Г. Пьянова, вед. научн. сотрудник лаборатории синтеза функциональных углеродных материалах Центра новых химических технологий Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Омский филиал), д. биол. наук, доцент: В настоящее время одним из актуальных вопросов синтеза цеолитов является поиск наиболее упрощенных и экономичных методов их получения. Цель данной работы : исследование состава, морфологии,

термического поведения и сорбционных свойств рядов синтетических алюмосиликатов калия и натрия с различным соотношением Si/Al (от 1 до 5), полученных в многокомпонентной системе $\text{MeOH}-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (где Me – K, Na). Синтезированы образцы. Проведены физико-химические исследования. Термогравиметрический анализ показал, что образцы алюмосиликатов калия и натрия содержат от 20 до 70 % воды. Получены данные по сорбции ионов Sr^{2+} алюмосиликатами калиевого ряда в статических условиях из водных растворов хлорида стронция без солевого фона (в диапазоне концентраций ионов Sr^{2+} от 0.06 до 2.9 ммоль/л) при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж, равном 1:100, и температуре 20°C. Установлено, что степень извлечения ионов Sr^{2+} из водных растворов в указанных условиях превышает 90 %. При ознакомлении с работой возник ряд вопросов:

1. С помощью какого метода анализа удалось установить, что синтезированные образцы состоят из агломератов сфероподобных наночастиц диаметром от 10 до 20 нм, с поперечными размерами в пределах 40–70 нм.
2. Почему сорбционные свойства синтезированных образцов изучали в отношении водных растворов хлорида стронция и при этом изучали данные свойства без солевого фона?
3. Какой из синтезированных образцов является наиболее перспективным?

Ответ авторов: Морфологию и размер частиц синтезированных алюмосиликатов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500, снабжённого приставкой для сканирующей просвечивающей микроскопии и энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific.

В зависимости от ионного состава растворимость солей стронция различна, но мы исследовали способность катионного обмена исследуемыми сорбентами из растворов солей сильных кислот. В настоящий момент авторы проводят исследование сорбции стронция алюмосиликатами из растворов с различным солевым фоном. Ранее нами были получены данные по сорбции стронция синтетическими алюмосиликатами кальция (с заданными соотношениями Al:Si, равными 2:2; 2:6; 2:10) из растворов, имитирующих состав воды озера-накопителя № 11 ПО «Маяк». Установлено, что при Т:Ж=1:100 степень извлечения ионов Sr^{2+} , определенная с использованием метода радиоактивных индикаторов, составила 90–90.5 %, а $K_d = 980$, что выше значений для природных алюмосиликатов.

Вывод о наиболее перспективном сорбенте в исследуемом структурном ряду с точки зрения эффективности очистки водных растворов от ионов стронция будет сделан в ближайшее время.

**АВТОКЛАВНЫЙ СИНТЕЗ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ
КАЛЬЦИЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД**

Ярусова С.Б.¹, Сомова С.Н.¹, Гордиенко П.С.¹, Харченко У.В.¹,

Беленева И.А.²

¹*ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), Россия, 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159*

²*ФГБУН Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения Российской академии наук (ННЦМБ ДВО РАН), Россия, 690041 г. Владивосток, ул. Пальчевского, 17*

E-mail: yarusova_10@mail.ru

Сорбционные материалы на основе природных и синтетических силикатов широко используются в процессах извлечения тяжелых металлов, долгоживущих радионуклидов, пестицидов, красителей, фенолов, неорганических анионов из объектов окружающей среды. Интерес представляют работы по изучению влияния силикатных сорбентов на поглощение патогенных и условно-патогенных микроорганизмов, что позволяет использовать их, например, в качестве энтеросорбентов с сорбционно-детоксикационными свойствами, а также для очистки воды [1–3]. Результаты, ранее полученные авторами данной работы по исследованию сорбционных свойств аморфных и кристаллических силикатов кальция относительно тестовых культур микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*, а также ассоциации пресноводных бактерий, показали целесообразность проведения дальнейших исследований [4]. Однако в указанной работе исследовались силикаты кальция, полученные из модельных систем. При этом определенный практический интерес представляет исследование сорбционных свойств данных соединений, получаемых на основе техногенных компонентов, что обусловлено многообразием техногенных отходов на основе кремния и кальция.

Целью данной работы является изучение процесса сорбции микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* силикатами кальция, полученными в условиях автоклавного синтеза ($t=220^{\circ}\text{C}$) из отходов производства борной кислоты (борогипса).

Борогипс содержит в своем составе как кальциевую, так и кремниевую составляющие в оптимальном соотношении для получения силикатов кальция, в связи с чем не требуется сырье из дополнительных источников для дошихтовки исходной смеси [5]. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в лабораторном автоклаве при температуре 220°C в течение 3 и 6 ч (далее – образцы 1 и 2, соответственно) согласно методике, описанной в [5, 6].

Для исследования сорбционных характеристик работе использовались тестовые культуры микроорганизмов, хранящиеся в музее культур ННЦМБ им. А.В. Жирмунского ДВО РАН: *Escherichia coli* ATCC 15034, *Bacillus subtilis* ВКМ В501. Связывание микроорганизмов с сорбентом регистрировали турбидиметрическим методом по изменению концентрации клеток в водной среде с использованием спектрофотометра.

Образец 1 с удельной поверхностью $102.5 \text{ м}^2/\text{г}$ характеризуется наличием аморфной фазы и фазы тоберморита 9 \AA $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В составе образца 2 с удельной поверхностью $155.2 \text{ м}^2/\text{г}$ присутствует аморфная фаза и фазы тоберморита 9 \AA $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и ксонотлита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$.

Термогравиметрический анализ показал, что синтезированные образцы содержат до 12 % воды, выделяющейся в интервале температур от 20 до 700°C . На термограммах образцов 1 и 2 при температурах 779 и 795°C , соответственно, зарегистрированы экзоэффекты, относящиеся к переходу гидратированных форм силикатов кальция в кристаллическую фазу волластонита.

В результате исследований установлено, что наибольшая сорбционная емкость наблюдается по отношению к бактериям *Escherichia coli* для исследуемых образцов. Существенной разницы в величине сорбционной емкости у исследуемых образцов не наблюдается, и через 120 мин эффективность сорбции составляет 94.3 и 96.4 % для образцов 1 и 2, соответственно. Эффективность сорбции культуры *Bacillus subtilis* для

образцов 1 и 2 ниже по сравнению с *Escherichia coli*. При этом сорбционная емкость образца 2 выше, чем у образца 1. Возможно, это связано с большей величиной удельной поверхности образца 2, большей продолжительностью автоклавного синтеза (6 ч) и, соответственно, большей степенью прохождения реакции формирования силикатов кальция. Эффективность сорбции через 120 мин для образцов 1 и 2, соответственно, составляет 62.5 и 76.5 %.

Проводятся дальнейшие исследования взаимосвязи типа исходного техногенного сырья, условий синтеза, состава, структуры получаемых силикатов кальция с их свойствами для оценки их дальнейшего применения в процессах микробиологической очистки водных сред.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 20-03-460-17.

Литература

1. Hrenovic, J., Rozic, M., Sekovanic, L., Anic-Vucinic, A. Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria // *Journal of Hazardous Materials*. - 2008. - Vol.156. - P. 576. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.060
2. Кан, Т.Л., Мартемьянова, И.В., Плотников, Е.В., Воронова, О.А. Изучение сорбционных свойств газобетона для очистки воды от бактерий *E.Coli* // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, г. Томск, 17–20 мая 2016 г.* - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016.- С. 470.
3. Куликова, М.В., Косинцев, В.И., Сечин, А.И., Бордунов, С.В., Прокудин, И.А., Кудрин, О.А. Малогабаритная установка для хозяйственно-питьевого водоснабжения // *Известия Томского политехнического университета*. - 2010. - Т. 317. - N 3. - С.44.
4. Харченко, У.В., Беленева, И.А., Ярусова, С.Б., Сомова, С.Н., Гордиенко, П.С. Силикаты кальция как потенциальные сорбенты микроорганизмов из водных сред // *Химия и химическая технология: VI Международная конференция: Сборник материалов, Республика Армения, г. Ереван, 23–27 сентября 2019 г.* – Ер.: ИОНХ НАН РА, 2019. - С. 133.
5. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Степанова В.А., Козин А.В. Синтез игольчатого волластонита из отходов борного производства // *Материалы научно-практической конференции с международным участием «Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации» [Электронный ресурс], г. Дальнегорск, 26–27 мая 2016 г.* – Владивосток: Дальневосточный федеральный университет, 2016. – С. 59–67.

6. Пат. 2595682 Российская Федерация, МПК C01B 33/24; C30B 7/10; C30B 29/34; C30B 29/62; B82B 3/00; B82Y 40/00. Способ получения волластонита / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.А. Степанова, И.А. Шабалин, И.Г. Жевтун. – № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015 ; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.

Л.Г. Пьянова, вед. научн. сотрудник лаборатории синтеза функциональных углеродных материалах Центра новых химических технологий Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Омский филиал), д. биол. наук, доцент:

Известно, что работы по изучению влияния силикатных сорбентов на поглощение патогенных и условно-патогенных микроорганизмов в качестве сорбентов для очистки воды, а также как энтеросорбентов, представляют собой особый научный интерес. Целью данной работы является изучение процесса сорбции микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* силикатами кальция, полученными в условиях автоклавного синтеза ($t=220^{\circ}\text{C}$) из отходов производства борной кислоты (борогипса). Для исследования сорбционных характеристик в работе использовались тестовые культуры микроорганизмов, хранящиеся в музее культур ННЦМБ им. А.В. Жирмунского ДВО РАН: *Escherichia coli* ATCC 15034, *Bacillus subtilis* ВКМ В501. Связывание микроорганизмов с сорбентом регистрировали турбидиметрическим методом по изменению концентрации клеток в водной среде с использованием спектрофотометра. В результате исследований установлено, что наибольшая сорбционная емкость синтезированных образцов наблюдается по отношению к бактериям *Escherichia coli*, в меньшей степени - для культуры *Bacillus subtilis*. Существенной разницы в величине сорбционной емкости между исследуемыми образцами не наблюдается.

При ознакомлении с работой возник ряд вопросов:

1. Соответствуют ли образцы, полученные из отходов производства борной кислоты, медицинским требованиям? Проводились ли исследования в данном направлении?
2. На основании полученных результатов какое из направлений выбрано в качестве практического применения для данных сорбентов: очистка воды, использование в медицине или ветеринарии как энтеросорбентов?
3. Какой предполагается механизм взаимодействия выбранных микроорганизмов с исследуемыми сорбентами?

Ответ авторов: Исследования по соответствию образцов, представленных в работе, медицинским требованиям не проводились, поскольку изначально было выбрано изучение возможности применения изучаемых сорбентов для очистки сточных вод от различных загрязнителей, в том числе микроорганизмами. В настоящее время проводятся дополнительные исследования, направленные на выявление механизма взаимодействия микроорганизмов с изучаемыми образцами, в том числе определение дзета-потенциала и гидрофобности поверхности, а также влияние рН среды на адсорбцию бактериальных клеток.

ПРИРОДА СОРБЦИОННОЙ АКТИВАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СИМП

Бельчинская Л.И., Новикова Л.А., Ходосова Н.А., Жужукин К.В.

ФГБОУ Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова 394613, Россия, г. Воронеж, Тумирязева, 8, chem@vglta.vrn.ru

В последнее время экспериментаторами всё чаще обнаруживаются макроскопические отклики неорганических, органических и биологических систем на слабые электромагнитные воздействия. В научном сообществе нет единой интерпретации полученных эффектов. В данной работе использовался спиновый подход к оценке влияния слабых электромагнитных полей, предложенный академиком Бучаченко А.Л. и развит рядом известных учёных для биологических систем.

Представлены результаты исследования эффекта слабого импульсного магнитного поля (СИМП) на физико-химические процессы с участием природных нанопористых диамагнитных полимерных неорганических алюмосиликатов переменного состава с отличающейся структурной организацией. Клиноптилолит с жёсткой каркасной структурой, монтмориллонит - глинистый минерал слоистой структуры, палыгорскит - водный алюмосиликат ленточно - слоистой структуры. Выбранные структуры рассматриваются с квазимолекулярным приближением как неорганические полимеры (Сироткин О.С). Общность в виде кислорода, соединяющего структурные фрагменты алюмосиликатов. В качестве сорбата выбран формальдегид, выполняющий роль индикатора изменения сорбционных процессов под влиянием СИМП. Алюмосиликаты обрабатывали СИМП со следующими характеристиками: форма импульса полусинусоидальная, время воздействия 30 секунд, величина амплитуды электромагнитного поля 0.071Тл.

Ранее, в наших работах, впервые показано возрастание сорбционной активности алюмосиликатов в результате воздействия СИМП без рассмотрения природы этого явления.

Задачей данного исследования является рассмотрение природы сорбционной активности диамагнитных алюмосиликатов к формальдегиду при воздействии СИМП,

механизм которого связан с наличием зарядов в алюмосиликатах. В результате изоморфизма матрица алюмосиликата приобретает отрицательный заряд, компенсирующийся положительными катионами, расположенными внутри полостей, каналов и пор структуры. В результате действия СИМП на всю систему алюмосиликатов обнаружен макроскопический отклик диамагнитной системы при кратковременном воздействии и малой энергии поля. При этом получены два значительных эффекта: во-первых, аномально высокое повышение (6-8 кратное) сорбционной ёмкости магнитоактивированных алюмосиликатов, во вторых, переход механизма адсорбции от физического к химическому. При этом отмечена хорошая воспроизводимость результатов.

При бесконтактном полевом воздействии СИМП происходит распаривание электронных спинов в кислотном мостике алюмосиликатов, усиливается поляризация химической связи между звеньями полимеров что инициирует переход электронов из синглетного состояния в триплетное в соответствии со спиновой моделью Бучаченко А.Л. В данных условиях спин работает как динамическая составляющая, она вызывает динамическую перестройку электронной структуры. Образующиеся активные сорбционные центры обладают повышенной энергией и возможностью образовывать прочные ковалентные связи. Это приводит к преимущественному образованию адсорбционных связей по химическому механизму сравнительно с физическим. Кинетика адсорбции формальдегида характеризуется отсутствием монотонности и зависит от структурного типа алюмосиликатов. Установлена инерционность проявления эффекта после воздействия. Наблюдается возрастания адсорбции на магнитоактивированных алюмосиликатах и возникновение динамического центр адсорбции с максимумом через 48 часов и последующей релаксацией в течение 72 часов. Определена симбатная зависимость величины сорбционной ёмкости от количества гидроксильных групп в образцах, являющихся активными сорбционными центрами. Количество гидроксильных групп палыгорскита на порядок выше, чем у клиноптилолита и, более чем в два раза, превалирует в сравнении с монтмориллонитом.

Чётко прослеживается необратимость сорбционных процессов. Величина необратимой сорбции приближается к максимуму и определяется структурными

особенностями алюмосиликатов. Для палыгорскита доля необратимости составляет 99%, незначительно снижается (98%) для монтмориллонита, наименьшая величина из исследуемых алюмосиликатов у клиноптилолита (81%). Преимущественное повышение доли хемосорбции в сравнении с физичесорбцией характеризует изменение механизма сорбции. При этом происходит значительное снижение десорбции или её полное отсутствие на предварительно активированных алюмосиликатах.

Таким образом, для группы диамагнитных минералов различной структуры обнаруживается общий эффект возбуждения слабой поляризационной связи под действием СИМП, спиновая поляризация электронов, приводящая к изменениям механизма сорбции за счёт генерации неравновесных активных центров и повышение сорбционной ёмкости алюмосиликатов.

А.И. Везенцев, профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии Белгородского ГНИУ, д. техн. наук: Тема предложенной статьи безусловно актуальная. В рецензируемой статье приведены результаты экспериментальных исследований по выявлению эффекта воздействия слабого импульсного магнитного поля (СИМП) на физико-химические процессы в нативных нанопористых диамагнитных гидроалюмосиликатах с каркасной кристаллической решеткой (клиноптилолит), со слоистой кристаллической решеткой (монтмориллонит) и ленточно-слоистой структурой (палыгорскит). Сорбентом в данной работе был формальдегид.

В результате выполненных экспериментальных исследований, авторам удалось зафиксировать влияние СИМП на анализируемые минералы, в частности, выявлен макроскопический отклик диамагнитной системы под влиянием кратковременного воздействия магнитного поля малой энергии. Зарегистрировано 6-8 кратное увеличение сорбционной ёмкости активированных гидроалюмосиликатов и установлен переход механизма адсорбции от физического к химическому.

Особым достижением авторов является то, что при воздействии СИМП происходит распаривание электронных спинов в кислотном мостике анализируемых минералов и усиление поляризации химической связи между звеньями полимеров, что инициирует переход электронов из синглетного состояния в триплетное. Определена симбатная зависимость адсорбционных характеристик используемых минералов от количества OH^- групп на их поверхности.

Однако, я считаю неправомерным клиноптилолит, монтмориллонит и палыгорскит относить к алюмосиликатам. Алюмосиликаты – это минералы или синтетические фазы системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Ни в одной диаграмме состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ нет указанных минералов. Их нет в диаграмме Боуэна и Грейса, Торопова и Галхова, Арамаи и Роя, Хитарова с сотрудниками и др. См. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Изд. второе. Издательство «Наука» Ленинградское

отделение, Л., 1969. 821 с. В указанном источнике и в монографиях из серии фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии «Науки о Земле» авторов Брегг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Структура минералов. Издательство «Мир», М. 1967. 390 с. и из той же серии автора Костов И. Минералогия. Издательство «Мир», М. 1971. 584 с. указано, что к системе $Al_2O_3 - SiO_2$, т.е. к алюмосиликатам относятся всего четыре минерала (фазы) - кианит (Al_2SiO_5 триклинный), силлиманит (Al_2SiO_5 ромбический $D_{2h}^{16} = P_{bnm}$), андалузит (Al_2SiO_5 ромбический $L_{2h}^{12} = P_{bnm}$), и муллит с переменным составом в пределах от $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ до $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Так как клиноптилолит, монтмориллонит и палыгорскит содержат в своей кристаллической решетке гидроксильные группы, указанные минералы и их синтетические аналоги целесообразно классифицировать как гидроалюмосиликаты. Тем не менее, многие другие исследователи также относят указанные минералы к алюмосиликатам. В любом случае, представленный материал имеет научную новизну и практическую значимость.

Ответ авторов: Алюмосиликаты характеризуются наличием комплексных анионов, содержащих кремний и алюминий. Природные алюмосиликаты являются наиболее распространёнными минералами, на их долю приходится до 50 % массы земной коры. Поэтому в научной и учебной литературе природные алюмосиликаты не могут быть представлены четырьмя представителями. Исследованные минералы (клиноптилолит, монтмориллонит и палыгорскит) отнесены к алюмосиликатам в соответствии с номенклатурой и классификацией Российского минералогического общества (РМО), которое входит в Международную минералогическую ассоциацию (ММА), которая занимается стандартизацией номенклатуры минеральных видов и является составной частью Международного союза геологических наук. ММА утверждает новые минералы, координирует присвоение названий вновь открытым минералам и пересмотр существующих названий. Два автора доклада являются членами РМО. Авторы представленной работы сотрудничают с межведомственной Комиссией по изучению глин, являющейся коллективным членом Европейской ассоциации по изучению глин и Международной ассоциации по изучению глин. Кроме того, на протяжении 20 лет мы сотрудничаем с геологами ВГУ и ИГЕМ РАН, имеются совместные публикации в российских и зарубежных изданиях. В результате консультаций с геологами считаем, что изменять название алюмосиликаты на гидроалюмосиликаты нецелесообразно, т.к. последние входят в класс алюмосиликатов. Приведённые публикации А.И. Везенцева являются фундаментальными работами, но за более 50 лет неоднократно происходили изменения в номенклатуре и классификации минералов. Приведена наиболее востребованная литература по обсуждаемому вопросу: Бетехтин А.Г. Б54 Курс минералогии: уч. пособие— М.: КДУ, 2007. 720 с; Петрова В.В Низкотемпературные вторичные минералы и их роль в литогенезе (силикаты, алюмосиликаты, гидроксиды), Труды геологического института, выпуск 525, ГЕОС, Москва, 2005г, 240с.; Вернадский, В.И. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, С.М. Курбатов. - М.: М.-Л.: ОНТИ-НКТП; Издание 4-е, перераб., 1997. - 378 с.

**АДСОРБЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ**

Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Николаенко Р.А.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, E-mail: olga_pomazkina@mail.ru*

Снижение техногенного воздействия на окружающую среду путем сброса с предприятий сточных вод, очищенных до требуемых нормативов, или снижение объема стоков путем создания оборотного водоснабжения – одна из важнейших природоохранных проблем мирового уровня. Особую актуальность она имеет для снижения концентраций ионов тяжелых металлов в водоемах.

Для максимально полного извлечения таких поллютантов из растворов и сточных вод используются различные методы, при этом адсорбция как способ очистки является одним из наиболее эффективных. Применение природных сорбентов для этой цели приемлемо с экономической точки зрения, но не всегда такие материалы обладают необходимыми сорбционными характеристиками. При этом постоянно ведется разработка новых и совершенствование существующих методов модифицирования структуры и поверхности природных сорбентов для достижения высокой селективности, степени извлечения и сорбционной емкости.

Для модификации природных алюмосиликатов использовали полимеры: поли-1-винилимидазол (ПВИМ) и поли-4-винилпиридин (ПВП), полученные бинарной радикальной полимеризацией соответствующих мономеров. [2]

В процессе контакта алюмосиликатов с растворами указанных полимеров и последующей термической обработки на поверхности алюмосиликата формируются макро- и мезопоры, образованные поверхностным слоем полимера. Предлагаемые полимеры содержат в составе функциональных групп пиридиновые атомы азота, способные к образованию ионно-координированных комплексов с ионами переходных металлов. Модификация такими полимерами природных алюмосиликатов приводит к появлению дополнительных реакционных центров, обеспечивающих химическую

адсорбцию металла в соответствии с принципом жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, согласно которому мягкие кислоты (катионы тяжелых металлов) предпочтительно координируют с мягкими основаниями (атомы азота) [2].

Изучена адсорбция ионов токсичных металлов: никеля(II), меди(II) цинка(II), хрома(III) на природных и модифицированных сорбентах. Построены изотермы адсорбции. Полученные экспериментальные данные обработаны с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Дубинина-Радускевича. Определены константы этих уравнений.

Установлено, что адсорбционная емкость модифицированных сорбентов существенно превышает аналогичный показатель исходных алюмосиликатов. Так например, при модификации алюмосиликатов ПВИМ и ПВП адсорбционная активность по отношению к ионам никеля(II) увеличивается в 2.7 и 2.5 раза, соответственно, и достигает 0.269 ммоль/г (15.9 мг/г) и 0.252 ммоль/г (14.9 мг/г).

При совместном извлечении исследуемых ионов токсичных металлов из водных растворов получен следующий ряд активности ионов: никеля(II) > меди(II) > цинка(II) > хрома(III). Известно, что чем выше гидратационная способность ионов, тем меньше их адсорбционная емкость.

Разработан адсорбционный метод обезвреживания водных объектов от ионов никеля(II), меди(II), цинка(II), хрома(III) с использованием, полученных модифицированных сорбентов. Достоинством разработанного метода является: снижение содержания тяжелых ионов в водных объектах до требуемых норм качества воды, простота технологического оформления схем очистки, доступность и эффективность используемых сорбентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 18-08-00718.

Литература

1. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. / Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 507-512.
2. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2017. – Т. 10, №3. – С. 327 – 336.

М.Б. Алехина, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, д. хим. наук: В работе отражены результаты исследования адсорбционного обезвреживания водных объектов

от ионов никеля(II), меди(II), цинка(II), хрома(III) с использованием природных алюмосиликатов, модифицированных полимерами (поли-1-винилимидазолом и поли-4-винилпиридином).

Замечания по тексту: Какие алюмосиликаты имеются в виду? Каковы условия термической обработки при модифицировании алюмосиликатов? Предполагается ли регенерация адсорбентов после их насыщения и каким образом? В тексте нет ссылки [1]. Для иллюстрации результатов работы желательно представить таблицы или рисунки.

В целом, работа вызывает научный и практический интерес.

С.Б. Ярусова, ст. научн. сотрудник лаборатории защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН, к. хим. наук: Научное исследование авторов посвящено изучению процесса сорбции ионов тяжелых металлов природными и модифицированными алюмосиликатами, являющимися довольно обширной группой сорбентов, привлекающих внимание отечественных и зарубежных исследователей. Природные алюмосиликаты не всегда соответствуют требованиям, предъявляемым к ним по химическому составу и свойствам, поэтому научные исследования, связанные с поиском в зависимости от конкретно поставленных задач оптимальных методов получения сорбентов на основе алюмосиликатов, проводятся и в настоящее время. В связи с вышесказанным, представленная работа, несомненно, является актуальной и имеет определенную практическую значимость.

При анализе приведенных в работе результатов возникли некоторые вопросы:

1. В работе не указаны, какие именно алюмосиликаты были использованы. Также не приводятся характеристики исследуемых материалов, как исходных, так и модифицированных (состав, структура, удельная поверхность и т.д.).
2. При каких условиях проводили эксперименты по сорбции тяжелых металлов? Исследована ли кинетика сорбции?
3. Полученные результаты анализировали с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Дубинина-Радушкевича. Однако при ознакомлении с работой нельзя понять, какая из указанных моделей наилучшим образом описывает исследуемый процесс.

Ответы авторов:

- 1) В качестве алюмосиликатов использовали природные цеолиты Холинского месторождения. Природные образцы содержат не менее 75 % гейландита. Текстуальные характеристики: удельная поверхность – 33 м²/г; средний размер пор – 1,8 нм. При модификации образцов полимерами на поверхности алюмосиликата формируются макро- и мезопоры, образованные поверхностным слоем полимера.
- 2) Эксперименты по сорбции тяжелых металлов проводили в статических и динамических условиях. Кинетику сорбции исследована.
- 3) Полученные коэффициенты корреляции свидетельствуют о том, что адсорбцию ионов тяжелых металлов наилучшим образом описывают модели Ленгмюра ($R^2=0.991$) и Дубинина-Радушкевича ($R^2=0.928$).

**УСКОРЕНИЕ СОРБЦИИ ПАРОВ МЕТАНОЛА НА КОМПОЗИТЕ
LiCl/ВЕРМИКУЛИТ: МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДОБАВКОЙ
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Стрелова С.В., Гордеева Л.Г., Грекова А.Д., Аристов Ю.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
проспект Ак. Лаврентьева 5, 630090, г.Новосибирск, s.strelova@g.nsu.ru*

Системы адсорбционного преобразования низкотемпературной теплоты (АПТ) позволяют использовать возобновляемые источники энергии (солнечное тепло, вторичные энергоресурсы) для отопления/охлаждения и являются экологически чистой и энергосберегающей альтернативой компрессионным холодильникам и тепловым насосам [1]. Композитный сорбент LiCl/вермикулит характеризуется очень высокими сорбционной ёмкостью по метанолу и теплоаккумулирующей способностью [2], однако медленная сорбция/десорбция может ограничивать возможность его практического применения. Целью данной работы является изучение динамики сорбции паров метанола на композите LiCl/вермикулит в типичных условиях цикла АПЗТ, выявление лимитирующей стадии процесса и поиск путей его ускорения.

Динамика сорбции паров метанола на композите LiCl/вермикулит изучена волнометрическим методом Большого Скачка Давления для слоя гранул, лежащих на металлической подложке. Конверсию метанола рассчитывали как $q = m(t)/m(\infty)$, где $m(t)$ и $m(\infty)$ – массы адсорбированного метанола в момент времени t и $t=\infty$, соответственно. Температуру и скачок давления метанола подбирали таким образом, чтобы величина сорбции изменялась от $n_1 = 0.05$ моль CH_3OH /моль LiCl до $n_2 = 4.2$ моль CH_3OH /моль LiCl.

Безразмерные кривые $q(t)$ сорбции метанола, измеренные при различных T и P , близки друг к другу (рис. 1), т.е. кинетика сорбции слабо зависит от этих параметров, особенно при $q < 0.6$. На кинетических кривых десорбции метанола наблюдается значительное замедление при $q > 0.4-0.5$, после чего динамика сильно зависит от температуры и давления. По нашему мнению, быстрая стадия соответствует десорбции

метанола из раствора LiCl-метанол в порах композита. Медленная стадия связана с образованием кристаллической фазы LiCl в порах вермикулита. Она включает образование и последующий рост зародышей этой фазы. Оба процесса могут являться причиной замедления десорбции метанола.

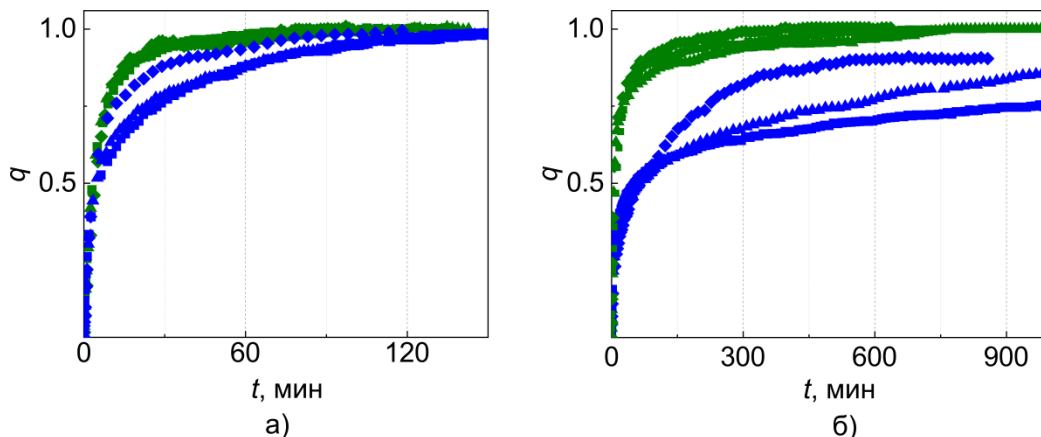


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции (а) и десорбции (б) паров метанола для исходного LiCl/вермикулит (синие символы) и модифицированного Al_2O_3 (зеленые символы) композитов при $T = 10$ (■), 35 (▲) и 57 (◆)°С.

Для ускорения сорбции/десорбции метанола поверхность вермикулита была модифицирована небольшими добавками высокодисперсных частиц, способных служить центрами гетерогенного зародышеобразования соли LiCl –LiF, Al_2O_3 . Как сорбция, так и десорбция значительно ускоряются при добавлении оксида алюминия, который обладает высокой удельной площадью поверхности и способен специфически адсорбировать ионы лития. Так, для композита LiCl/(5 мас.% Al_2O_3)/вермикулит характеристическое время, соответствующее конверсии $q = 0.7$, уменьшается при $T = 10^\circ\text{C}$ в 3 и 30 раз для сорбции и десорбции, соответственно (рис. 1.).

Таким образом, добавка частиц оксида алюминия приводит к гигантскому ускорению изотермической десорбции метанола. Известно, что кристаллизация в системе жидкость - твердое вещество зависит от скоростей образования и роста зародышей. Исследование модифицированного композита методами РФА in situ и ДСК показало, что обнаруженное ускорение, по-видимому, связано с эффективной активацией зародышеобразования LiCl комплексами Li- Al_2O_3 , закрепленными на поверхности вермикулита (рис. 2.). Это приводит к образованию большого количества

мелких зародышей (кристаллов соли) по сравнению с немодифицированным композитом, что ускоряет как адсорбцию так и десорбцию метанола.

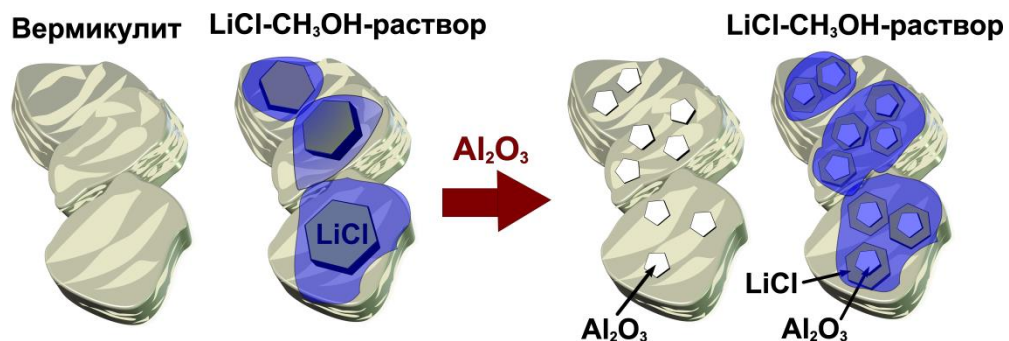


Рис. 2. Схема зародышеобразования LiCl на композитах LiCl/вермикулит (слева) и LiCl/Al₂O₃/вермикулит (справа).

Таким образом, модификация композитного сорбента LiCl/вермикулит небольшой добавкой оксида алюминия позволила значительно улучшить динамику десорбции метанола за счет ускорения процесса зародышеобразования LiCl.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-19-10259).

1. Аристов Ю. И., Гордеева Л. Г., Токарев М. М. Композитные сорбенты «соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применение // Новосибирск: Издательство СО РАН. – 2008.

2. Grekova A.D, Strelowa S.V., Gordeeva L.G., Aristov Y. I. LiCl/vermiculite-Methanol” as working pair for adsorption heat storage: Adsorption equilibrium and dynamics // Energy. – 2019. – V. 186. – P. 115775 <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.105>

А.И. Везенцев, профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии Белгородского ГНИУ, д. техн. наук: Представленный материал, безусловно, интересен и важен, но возник ряд вопросов:

1) Учитывали авторы токсическое действие соединений лития при упоминании о практическом применении разработанного композиционного материала LiCl/вермикулит? См. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. в трех томах. Том III. Неорганические и элементоорганические соединения. Под. ред. проф. Н.В. Лазарева и д. б. н. проф. И.Д. Гадаскиной. Л. «Химия», 1977. 608 с. Почему авторы используют соль лития, а не другого металла?

2) Каков вещественный (химический, минерологический, гранулометрический) состав, структурно-морфологические и текстурные характеристики вермикулита? Вермикулит использовали синтетический или природный? Следует указать месторождение или местопроявление вермикулита.

3) Авторами написано «...быстрая стадия соответствует десорбции метанола из раствора LiCl – метанол в порах композита. Медленная стадия связана с образованием кристаллической фазы LiCl в порах вермикулита». Я надеюсь, что авторы в своем докладе приведут доказательства указанного.

4) Из приведенного материала не ясно в виде какого вещества вводили Al₂O₃.

5) Указан комплекс Li- Al₂O₃. Что Li в данном комплексе присутствует в виде металла? Т.е. в данном комплексе есть свободные электроны? Тогда он должен обладать электропроводностью. Или Li присутствует в виде Li⁺, тогда неизбежно должен быть анион. В этой системе Cl⁻. Где истина?

Два пожелания: 1) На рис.2. приведена схема зародышеобразования LiCl на композитах LiCl/вермикулит и LiCl/Al₂O₃/вермикулит. Материал представлен очень схематично. Следовало дать кристаллографическую модель вермикулита и указать, как на поверхности кристаллической решетки вермикулита зарождается и растет кристаллическая решетка хлорида лития, а также показать участие и роль кристаллической решетки оксида алюминия в синтезе нового композиционного материала.

2) В выводах указано «...модификация композиционного ... добавкой оксида алюминия». Считаю, что термин «модификация» правомерен при описании полиморфных разновидностей, например, углерода, диоксида кремния или того же оксида алюминия. В данном случае правильнее использовать термин «модифицирование».

Ответы авторов:

1) Основным критерием при выборе соли для композиционного сорбента является сорбционное равновесие: соль должна ступенчато поглощать большое количество метанола при определенном давлении паров и температуре, соответствующих рабочим условиям цикла. Хлорид лития был выбран, так как реагирует с большим количеством метанола при относительно низких давлении паров и температуре. Важно отметить, что системы адсорбционного преобразования теплоты являются закрытыми, и массообмена с окружающей средой при их функционировании не происходит. Поэтому, использование композитных сорбентов на основе хлорида лития в системах адсорбционного преобразования теплоты безопасно, несмотря на токсичность соединений лития.

2) В качестве матрицы использовался вспученный вермикулит Ковдорского месторождения ($S_{уд} = 5.9 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 2.7 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{ср} = 6.5 \text{ мкм}$) химического состава SiO₂ 34-36; Al₂O₃ 9.1-9.9; Fe₂O₃ 5.6-6.5; MgO 24.7-26.0; TiO₂ 0.47-0.5; FeO 0.2-0.27; CaO 1.02-1.22; K₂O 0.70-0.87 масс.%. (Л. Г. Гордеева, Э. М. Мороз, Н. А. Рудина, Ю. И. Аристов. Формирование пористой структуры вермикулита в процессе вспучивания// *Журнал прикладной химии*, Т.75, №. 3, С. 371-374).

3) На рис. 1 приведена характеристическая кривая адсорбции паров метанола на композите LiCl/вермикулит. Можно наблюдать 3 области: а) при высоких значениях адсорбционного потенциала происходит адсорбция паров метанола на поверхностных центрах матрицы, вклад которой незначителен; б) при уменьшении ΔF происходит образование метанольного комплекса соли LiCl·3CH₃OH в соответствии с уравнением $\text{LiCl} + 3\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{LiCl} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$. Согласно правилу фаз Гиббса такая система является

моновариантной, и этому переходу соответствует скачок на кривой; в) этот комплекс оплывает (растворяется в адсорбированном метаноле). При дальнейшем понижении потенциала уже образовавшийся раствор соли поглощает пары сорбтива.

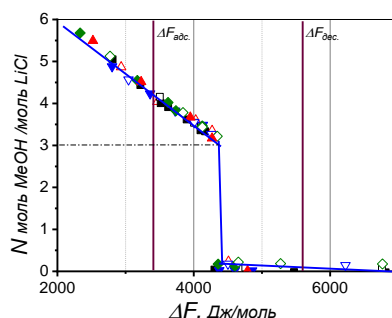


Рис. 1 — Зависимость величины равновесной сорбции паров метанола от потенциала Поляни для LiCl/вермикулит (данные из изобар сорбции паров метанола на LiCl/Вермикулит при 73(■,□), 96(▲,△), 165(◆,◇) и 213(▼,▽) мбар. Открытые символы – десорбция, закрытые символы – сорбция [A.D. Grekova, L.G. Gordeeva, Yu.I. Aristov, LiCl/vermiculite – the new material for adsorption cycle “HeCoI” for upgrading the ambient heat: equilibrium and dynamics of methanol sorption //8th Heat Powered Cycles Conference , 16-19 Sep 2018, Heat Powered Cycles. – 2018. – 193 p. – ISBN 978-0-956332-97-4.].

Десорбция метанола с LiCl/вермикулит может включать следующие процессы:

- Десорбция метанола из LiCl-метанольного раствора, находящегося внутри пор матрицы при $n > 3$ моль CH_3OH /моль LiCl.
- Образование $\text{LiCl} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($n = 1$ и 3) комплекса и его разложение.
- Гетерогенное зародышеобразование фазы LiCl на поверхности матрицы и последующий рост зародышей.

Известно, что разложение массивного метанольного комплекса $\text{LiCl} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ протекает в две стадии $\text{LiCl} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{LiCl} \cdot \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{CH}_3\text{OH}$; $\text{LiCl} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{LiCl} + \text{CH}_3\text{OH}$ (L. Gordeeva, A. Freni, T. Krieger, G. Restuccia, Yu. Aristov Composites “Lithium Halides in Silica Gel Pores”: Methanol Sorption Equilibrium// *Micropor. Mesopor. Mater.*, 112, 1-3, 2008, 254-261). Следовательно, медленный массоперенос метанола через слой образующейся твердой фазы комплекса $\text{LiCl} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($n = 1$ и 3) может являться причиной замедления десорбции. Последующий процесс включает образование сухого хлорида лития, а именно гетерогенное зародышеобразование и последующий рост зародышей, которые также могут служить причиной замедления десорбции.

Чтобы выявить стадии, приводящие к замедлению десорбции паров метанола с LiCl/вермикулит, были выполнены РФА in situ и ДСК анализы. На ДСК кривой образца $\text{LiCl} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ /вермикулит, насыщенного метанолом до $n = 2.8$ моль CH_3OH /моль LiCl, обнаружен эндотермический пик с температурой плавления 4°C (Рисунок 2а). Этот пик можно отнести к плавлению кристаллического комплекса $\text{LiCl} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ внутри макропор вермикулита. На ДСК диаграмме композита $\text{LiCl} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ /вермикулит с меньшим содержанием метанола $n = 0.8$ моль CH_3OH /моль LiCl пик не обнаружен (Рисунок 2б). Таким образом, в условиях кинетических экспериментов ($T = 10\text{-}57^\circ\text{C}$) твердого кристаллического комплекса, который мог бы препятствовать массопереносу во время десорбции метанола, не образуется.

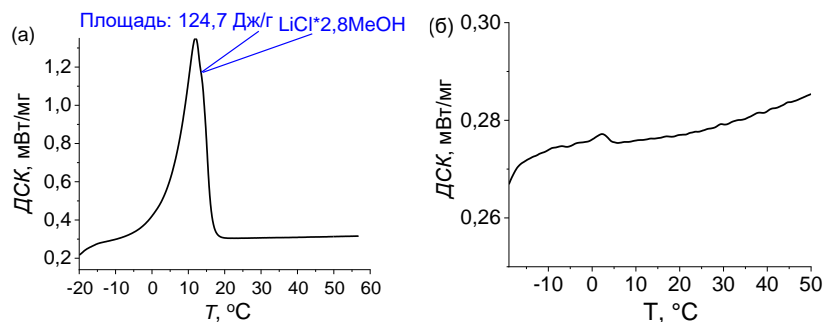


Рис. 2— ДСК кривые для LiCl 2.8CH₃OH/вермикулит(а) и LiCl 0.8CH₃OH/ вермикулит (б).

На рентгенограммах композита LiCl/вермикулит при $T=160$ °С наблюдаются рефлексы (111), (200), (220), (311), (222), соответствующие кристаллической фазе LiCl (пространственная группа Fm-3m; JCPDS № 74-1972). Охлаждение композита до $T = 18$ °С в потоке гелия приводит к появлению дополнительных рефлексов при $2\Theta = 33.5$; 41.2; 47.5; 48.0; 59.4; 60.2, что можно отнести к образованию моногидрата LiCl·H₂O (пространственная группа P4₂/nmc; JCPDS 73-1273), образовавшегося в результате реакции LiCl с остаточным водяным паром в гелии. Повышение давления паров метанола приводит к уменьшению рефлексов как LiCl, так и LiCl·H₂O. При P CH₃OH > 40 мбар образец становится рентгеноаморфным. Других рефлексов, которые можно было бы отнести к кристаллическому комплексу LiCl·*n*CH₃OH, в процессе сорбции метанола не наблюдается. Следовательно, образования кристаллических комплексов в системе не происходит. Таким образом, массоперенос через твердую фазу образующегося комплекса не может быть причиной сильного замедления десорбции при $q > 0.4-0.5$. Поэтому предполагаем, что сначала происходит быстрая десорбция паров метанола из раствора при $n > 3$ моль/моль. Возможной причиной наблюдаемого замедления десорбции могут быть гетерогенное зародышеобразование кристаллического хлорида лития на поверхности матрицы.

4) Для приготовления модифицированного композита высушенный вермикулит пропитывали водным раствором Al(NO₃)₃, выдерживали в парах аммиака в течение 24 ч, сушили при 160 °С в течение 2 часов и прокаливали при 575 °С в течение 24 ч, в результате образовывался оксид алюминия. На рентгенограммах композита фаза оксида алюминия не обнаружена, то есть он находится в порах в рентгеноаморфном состоянии. Затем модифицированный вермикулит пропитывали водным раствором LiCl и снова сушили при 160 °С в течение 12 ч. Содержание LiCl и оксида алюминия в композите LiCl/Al₂O₃/вермикулит составило 37 и 5 масс.%, соответственно.

5) Поверхность оксида алюминия представляет собой сложную структуру, известно 5 видов поверхностных гидроксильных групп, часть из которых имеет частичный положительный, а часть – отрицательный заряд. В работе (S.B. Jonson, P.J. Scales, T.W. Nealy, // *Langmuir*, 15, 1999, 2836-2843) показано, что ионы Li⁺ специфически адсорбируются на поверхности Al₂O₃ с образованием комплексов Li⁺-Al₂O₃ за счёт взаимодействия катионов Li⁺ с поверхностными группами оксида алюминия. Специфической адсорбции анионов Cl⁻ на поверхности Al₂O₃ не наблюдали, однако, они могут взаимодействовать с положительно заряженными поверхностными группами за счет электростатических сил в пределах двойного электрического слоя.

РАСЧЕТ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ ИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ

Рощина Т.М., Шония Н.К.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
2474747@mail.ru; natalyashonija@gmail.com

Одним из наиболее информативных методов оценки лиофобности покрытий разных материалов является определение краевых углов смачивания θ [1]. Однако метод смачивания не пригоден для слоёв, закреплённых на пористых и дисперсных материалах. В [2] нами предложены варианты расчета θ для углеводородов из изотерм десорбции в области капиллярно-конденсационного гистерезиса (ККГ) на высокоупорядоченном мезопористом кремнеземе SBA-15 с привитыми перфторгексильными группами. В настоящей работе с помощью одного из вариантов выполнены расчеты углов смачивания на нанопористых силикагелях, модифицированных различными полифторалкилсиланами, на основании изотерм адсорбции гексана, бензола и азота, представленных в [3, 4]. Обозначения и отдельные характеристики образцов приведены в таблице.

Таблица. Обозначения, модификатор и характеристики образцов (концентрация привитых групп (N , нм^{-2}), удельная поверхность ($s_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$), объем пор (V , $\text{мл}/\text{г}$), эффективный диаметр пор (d , нм), эффективный диаметр мениска (d_m , нм), косинус краевого угла смачивания $\cos\theta$)

Обозначения	SG	SG-F	SG-F(III)	SG-isoF(III)
Модификатор	-	$n\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	$n\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$	$iso\text{C}_3\text{F}_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
N	-	1.3	2.1	2.7
$s_{\text{уд}}$ (по N_2)	297	249	246	239
V (по N_2)	1.19	0.84	0.73	0.77
V (по бензолу)	1.18	0.82	0.59	0.68
d (по N_2)	13.2	11.6	11.0	11.6
d_m (по бензолу)	11.3	17.3	17.7	19.5
$\cos\theta$ (для бензола)	1	0.63	0.58	0.56
$\cos\theta$ (для гексана)	1	0.75	0.71	0.67

Использовали простую модель [5], которая чаще всего служит основой расчетов распределения пор по размерам, – уравнение Кельвина для цилиндрических пор:

$$d_m = \frac{4 \cdot \sigma \cdot V_m}{RT \cdot \ln(p_0 / p)},$$
 где d_m – диаметр полусферического мениска, σ для бензола 28.2,

для гексана 17.9 мН/м) и V_m поверхностное натяжение и мольный объем жидкого адсорбата, соответственно, при температуре опыта T , R – газовая постоянная.

Соотношения между $\cos\theta$, d_m , диаметром кор d_C , толщиной адсорбционной пленки τ и диаметром пор d следующее [5]: при полном смачивании $\cos\theta=1$, $d_m=d_C$ и $d_p=d_C + 2\tau$,

что предполагается на исходном носителе и для всех систем с участием N_2 . При неполном смачивании $0 < \cos\theta < 1$ и $d_C = d_m \cos\theta$. Поскольку в литературе отсутствуют

сведения о величинах τ на поверхностях с полифторалкильными слоями в качестве опорных данных мы использовали полные изотермы адсорбции N_2 , бензола и гексана

на широкопористом аэросилогеле ASG-F, у которого основание ККГ находится при $p/p_0 \geq 0.8$. Поэтому для расчета средних значений τ использовали известное уравнение

для непористых адсорбентов: $\tau = a \cdot V_m / s_{уд}$, где a (ммоль/г) – величина адсорбции при измеряемом p/p_0 . Для углеводородов τ на ASG-F в области, соответствующей ККГ на

фторсиликагелях, составляют не более 0.33 нм [2]. Это меньше толщины одного слоя для молекул бензола (0.37 нм) или гексана (0.4 нм). Учитывая близкие значения τ для

углеводородов в области основания ККГ на SG-F и на ASG-F, можно предположить, что сплошная адсорбционная пленка на перфторгексильных слоях не образуется, что

связано с ухудшением смачивания (понижением $\cos\theta$) поверхности молекулами углеводородов. Результаты расчетов диаметров, характеризующих поры, в

приближении, что объем заполненных пор равен объему адсорбированной жидкости (в мл/г) при данном p/p_0 , показывают, что полученные эффективные (наиболее вероятные)

Кельвиновские диаметры мениска (d_m) для бензола на фторкремнеземах больше диаметра пор на исходном носителе ($d = 12.6$ нм) и, тем более, диаметра кор (табл.).

Следовательно, можно оценить угол смачивания по уравнению: $\cos\theta = d_C / d_m$, для чего необходимо определить d_C . Например, для системы бензол и SG-F принимали, что

неизвестный диаметр пор SG-F по бензолу равен d SG-F по азоту, отсюда d_C SG-F (по

C_6H_6) = d SG-F (по N_2) - 2τ , (τ находили из данных для системы бензол и опорный адсорбент ASG-F). Аналогичный вариант расчета для определения d_c были использованы и для системы гексан и SG-F, а также для других модифицированных адсорбентов.

Результаты показывают, что рассчитанные из изотерм десорбции бензола и гексана на SG-F $\cos\theta$ (табл.) неплохо согласуются со значениями, полученными методом сидящей капли на модифицированной тем же силаном кремниевой пластинке – $\cos\theta$ равны 0.55 и 0.87, соответственно. При этом в согласии с традиционными представлениями, чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем хуже смачивание ($\cos\theta$ понижается). На образцах SG-F(III) и SG-isoF(III) $\cos\theta$ для бензола, как и гексана, понижаются в сравнении с SG-F (табл.), т.е. можно отметить рост олеофобности химически модифицированных силикагелей, полученных с помощью трифункциональных силанов.

Таким образом, предложены подходы к оценке углов смачивания для углеводородов на полифторалкильных поверхностях, которые приводят к объяснению нетривиальных зависимостей, связанных с влиянием модифицирования на свойства кремнеземов в области капиллярно-конденсационного процесса в лиофобных порах.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 18-03-46-15.

Литература

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. *Roshchina T.M., Shoniya N.K., Bernadoni F., Fadeev A.Y.* // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 9355.
3. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 4. С. 354.
4. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О. Я., Ткаченко О. П., Кустов Л. М.* // *Сб. материалов Всероссийского интернет-симпозиума с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов»*. М.: ФГБУН ИФХЭ РАН, 2019. С. 187.

5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 310 с.

В.В. Самонин, профессор, , заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ) д. тех. наук: Традиционно лиофобность материалов характеризуют краевыми углами смачивания θ , измеренными для различных жидкостей на плоских поверхностях. Метод смачивания не пригоден для слоёв, закреплённых на пористых и дисперсных материалах, для исследования смачивания в порах гидрофобизированных мезопористых кремнезёмов может быть использован метод принудительного вдавливания воды. Вопрос об угле смачивания стенок пор является проблемой для всех методов вдавливания. Сильная зависимость углов смачивания водой гидрофобизированной поверхности гидрофильных материалов от природы и концентрации поверхностных групп дает возможность прямого исследования гидрофильности и смачиваемости химически модифицированных пористых тел методом водной порометрии. В связи с чем представленная работа является весьма востребованной актуальной.

В работе выполнены расчеты углов смачивания на нанопористых силикагелях, модифицированных различными полифторалкилсиланами, из изотерм адсорбции гексана, бензола и азота. Предложенные подходы к оценке углов смачивания для углеводородов на полифторалкильных поверхностях, позволяют оценить влияние модифицирования на свойства кремнезёмов в области капиллярно-конденсационного процесса в лиофобных порах.

**АДСОРБЦИЯ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ НА НАНОПОРИСТЫХ
СИЛИКАГЕЛЯХ С ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

Рощина Т.М.* , Шония Н.К.* , Тегина О.Я.* , Ткаченко О.П. , Кустов Л.М.****

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

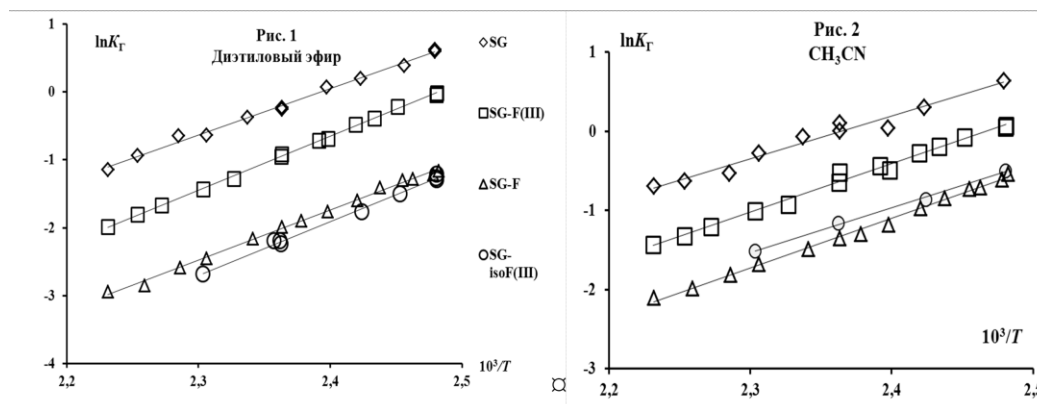
*** Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
e-mail: 2474747@mail.ru; natalyashonija@gmail.com*

Полифторалкильные покрытия используются во многих технологиях, включая создание устройств с водо- и грязезащитными свойствами и селективных адсорбентов для хроматографии. Методы адсорбции и ИК-спектроскопии относятся к наиболее информативным в получении данных о физико-химических характеристиках поверхности кремнеземов [1]. В работе исследована адсорбция паров воды, диэтилового эфира и ацетонитрила, молекулы которых способны к сильному специфическому взаимодействию, на химически модифицированных кремнеземах (ХМК): SG-F, (модификатор $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(n\text{-C}_6\text{F}_{13})$, концентрация привитых групп $N=1.3 \text{ нм}^{-2}$), SG-isoF(III) (модификатор $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$, $N=2.7 \text{ нм}^{-2}$) и SG-F(III), (модификатор $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(n\text{-C}_6\text{F}_{13})$, $N=2.1 \text{ нм}^{-2}$). В качестве исходной матрицы использован силикагель SG ($s_{\text{уд}}=297 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор 1.2 мл/г, эффективный диаметр пор 13 нм).

Согласно адсорбционно-статическим данным независимо от строения полифторалкилсиланов, модифицирование силикагеля приводит к резкому уменьшению адсорбции воды. При насыщении максимальное количество адсорбированной воды снижается в $\approx 20\text{--}40$ раз в сравнении с исходным носителем. Даже при $p/p_0 \rightarrow 1$ количество адсорбированной воды на ХМК, равное $6\text{--}13 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$, остается меньше условной емкости монослоя ($16 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$). Низкая величина адсорбции воды свидетельствует об образовании однородных высокогидрофобных покрытий. Гидрофобность поверхности немного падает при переходе от SG-F к SG-isoF(III) и, далее, к SG-F(III), что согласуется с увеличением доступных силанольных групп для привитых слоев трифункциональных модификаторов по сравнению с

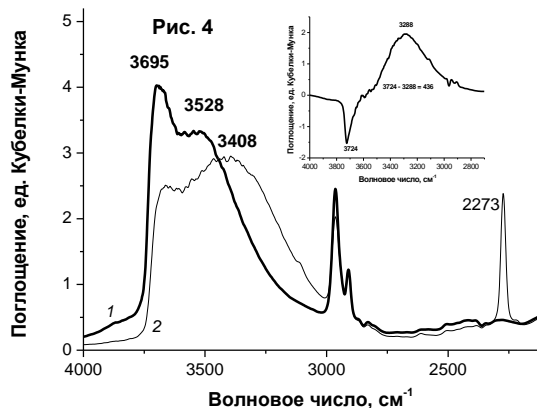
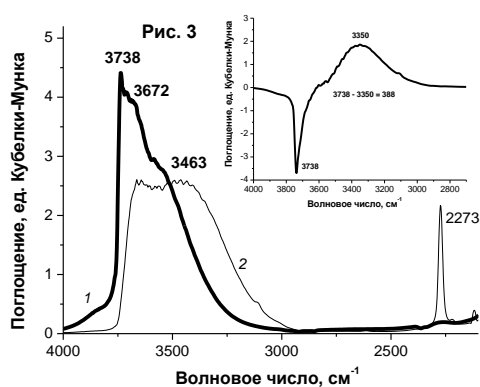
монофункциональными. При этом в области $p/p_0 \rightarrow 1$ самые низкие величины адсорбции наблюдаются на SG-isoF(III).

По газохроматографическим данным константы Генри K_H диэтилового эфира снижаются после модифицирования в ряду $SG > SG-F(III) > SG-F > SG-isoF(III)$ (рис. 1). Аналогично меняются и величины адсорбции насыщенных и ароматических соединений [2, 3]. Для ацетонитрила K_H на SG-isoF(III) немного выше, чем на SG-F (рис. 2). Это можно объяснить, анализируя вклады разных типов взаимодействий в адсорбцию на образцах. В целом при применении трифункционального разветвленного силана не требуется очистка реагентов от примесей воды, можно приготовить высокоплотные привитые слои с гидро- и олеофобными свойствами.



На рис. 3, 4 для примера представлены ИК-спектры диффузного отражения в диапазоне $4000-2100 \text{ см}^{-1}$ до (1) и после (2) адсорбции CD_3CN на образцах SG и SG-F соответственно. В спектрах образцов с полифторалкильными покрытиями наблюдаются полосы поглощения (п.п.) при 2963 и 2907 см^{-1} (SG-F), при 2978 , 2955 и 2920 см^{-1} (SG-F(III)), при 2974 , 2944 и 2923 см^{-1} (SG-isoF(III)), а также несколько п.п. в районе $4400-4100 \text{ см}^{-1}$, характеризующих соответственно валентные и составные колебания C-H связи в привитых группах. При адсорбции CD_3CN в ИК-спектрах всех образцов появляется п.п., характерная для $C\equiv N$ валентных колебаний (2273 см^{-1}) в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на кислотных центрах. Эти центры обладают кислотностью средней силы, голубой сдвиг частоты валентных колебаний $C\equiv N$ при адсорбции ацетонитрила на них составляет 20 см^{-1} по сравнению с частотой в газовой фазе. Из приведенных спектров видно, что центрами адсорбции CD_3CN являются OH-группы. П.п. OH-групп в спектре немодифицированного силикагеля SG

смещается в сторону меньших частот на 388 см^{-1} (3738-3350), в спектрах модифицированных SG-F – на 436 см^{-1} (3724-3288), SG-F(III) - на 567 см^{-1} (3733-3166) и SG-isoF(III) – на 479 см^{-1} (3712-3233). Модифицирование силикагеля различными полифторалкильными покрытиями увеличивает силу БКЦ. По силе кислотности поверхностных OH-групп составлен ряд: SG-F(III) ($\Delta = 567\text{ см}^{-1}$) > SG-isoF(III) ($\Delta = 479\text{ см}^{-1}$) > SG-F ($\Delta = 436\text{ см}^{-1}$) > SG ($\Delta = 388\text{ см}^{-1}$).



Литература

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
2. Рощина Т.М., Шоня Н.К., Тегина О.Я. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 354.
3. Рощина Т.М., Шоня Н.К., Ткаченко О.П., Кустов Л.М. // Журн. физ. химии. В печати.

Т.Ф. Кузнецова, заведующий лабораторией адсорбентов и адсорбционных процессов ИОНХ НАН Беларуси, канд. хим. наук: Работа посвящена изучению свойств полифторалкильных покрытий, используемых в устройствах с гидро- и олеофобными свойствами и для селективной сорбции в хроматографии. Осуществив химическое модифицирование силикагелевой матрицы полифторалкильными соединениями, авторы исследовали свойства полученных покрытий методами селективной адсорбции паров, ИК- спектров отражения и газовой хроматографии. Установлено существенное уменьшение сорбции воды в сравнении с матрицей, что свидетельствует о формировании плотных однородных покрытий с высокой гидрофобностью. Изменение гидрофобности поверхности согласуется с увеличением доступности силанольных групп для прививаемых слоев трифункциональных модификаторов по сравнению с монофункциональными. Авторами, безусловно, получены новые и оригинальные результаты.

ТЕКСТУРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕМПЛАТА НА ФОРМИРОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ЧАСТИЦ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Кузнецова Т.Ф., Саука Ю.Д., Кульбицкая Л.В., Иванец А.И.

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»

9/1, ул. Сурганова, г. Минск, 220072, Беларусь, tatyana.fk@gmail.com

Мезопористые молекулярные сита (MCM, SBA и т. д.), основным свойством которых является их упорядоченная структура, обеспечивающая узкие распределения мезопор и высокую площадь поверхности, обычно получают в форме частиц, состоящих из дезориентированных мезофазных доменов [1]. Чем меньше степень разупорядочения, тем более однородны частицы. Цель работы – формирование монодисперсных частиц кремнезема «ядро-оболочка» путем текстурного воздействия супрамолекулярного цетилипиридиниевого темплата (SAA) на мезопористую оболочку SiO₂.

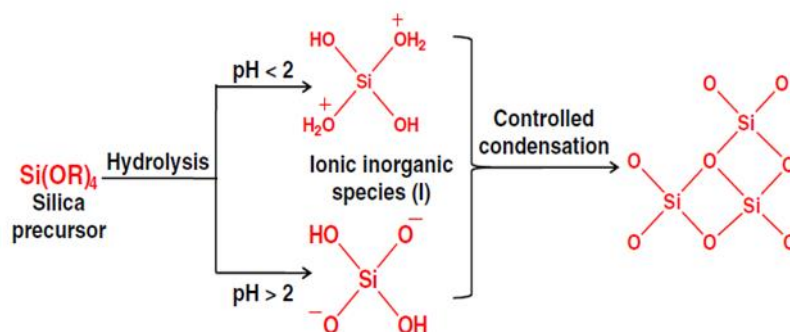


Рис. 1. Схема частиц I⁻ и I⁺ прекурсора SiO₂ при различных значениях pH [2].

Плотное кремнеземное ядро формировали путем диффузионно-контролируемого гидролиза-конденсации тетраэтоксисилана (рис. 1), мезопористую оболочку – дополнительно вводя TEOS и галогенид цетилипиридиния в полученную суспензию [3]. Образцы прокаленного при 823 К ксерогеля исследовали методами рентгеновской дифракции в малых углах, низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂, ИК-Фурье-спектроскопии. Рентгенограммы в малых углах и высокие площади поверхности с

характерными изотермами типа IV(b) для всех образцов типичны для упорядоченных мезопористых материалов MCM-41 и MCM-48 (рис. 2).

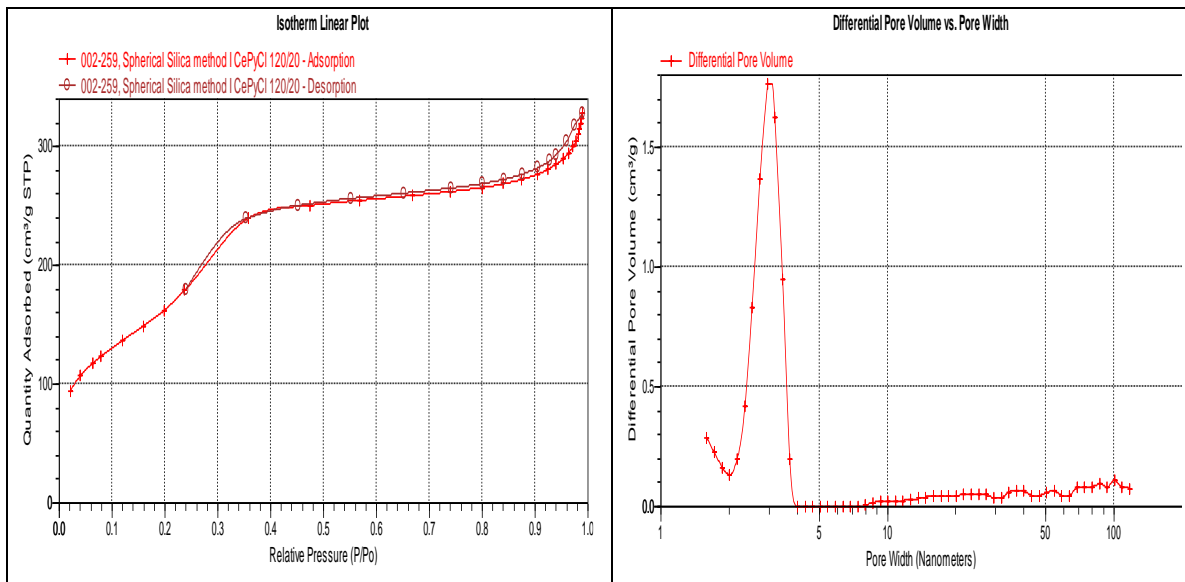


Рис. 2. Изотерма типа IV(b) и DFT-распределение пор по размерам образца 4.

Различные схемы электростатического взаимодействия головных групп цетилпиридиния S^+ с заряженными частицами прекурсора SiO_2 , I^- либо I^+ , показаны на рис. 3.

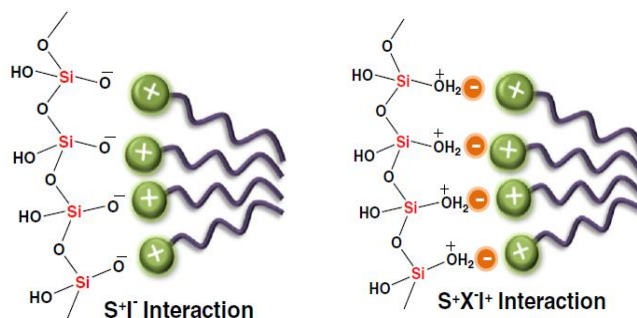


Рис. 3. Взаимодействие темплата с поверхностью прекурсора SiO_2 [2].

Использование хлорида цетилпиридиния в коллоидной форме способствует получению наночастиц SiO_2 с бóльшими значениями удельной поверхности по сравнению с бромидом цетилпиридиния (таблица). Механизмы, участвующие в зарождении, росте, ориентированном присоединении и агрегации наночастиц SiO_2 , могут быть связаны с усилением мицеллообразования темплата ($CMC_{CePyCl} = 9 \times 10^{-4}$;

$СМС_{CePyBr} = 5.81 \times 10^{-4}$) и снижением энергии гидратации при переходе от хлоридных собственных противоионов к бромидным ($r_{Cl} = 167$; $r_{Br} = 182$ пм).

Таблица. Влияние супрамолекулярного темплата на формирование наночастиц кремнезема «ядро-оболочка»

№ п/п	SAA	Промывка	A_{BET} , м ² /г	A_{ext} , м ² /г	$V_{sp des}$, см ³ /г	$V_{BJH des}$, см ³ /г	D_{des} , нм	$D_{BJH des}$, нм
1	CePyBr	H ₂ O	433	537	0.41	0.52	3.8	4.3
2	CePyCl	H ₂ O	587	691	0.52	0.52	3.6	4.1
3	CePyBr	NH ₃ ×H ₂ O	477	570	0.40	0.37	3.4	3.9
4	CePyCl	NH ₃ × H ₂ O	604	766	0.49	0.44	3.3	3.7
5	CePyBr	нет	459	574	0.43	0.45	3.7	4.2
6	CePyCl	нет	508	779	0.48	0.50	3.8	4.3
7	нет	нет	43	44	0.14	0.17	13.3	18.0

Кремнеземные наночастицы имеют равномерное покрытие в виде тонкой мезопористой оболочки толщиной > 30 нм, удельную поверхность, по BET, 400-600 м²/г; внешнюю поверхность, согласно t-методу, 500-800 м²/г; объем пор, по Гурвичу, и объем мезопор, по BJH, около 0,4–0,5 см³/г; узкое распределение пор по размеру; средний (гидравлический) диаметр пор и размер мезопор, по BJH, около 4 нм (рис. 2, таблица). Упомянутые характеристики для кремнеземного ядра составляют около 40 м²/г; 0,2 см³/г и 13-18 нм соответственно.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X20PA-005).

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 2.15.6.СМ «Супрамолекулярные адсорбционные системы и материалы».

Литература

1. Barmatova, M.V., Ivanchikova, I.D., Elkina, E.I. et al. Mesoporous Core-shell Adsorbents and Catalysts with Controllable Morphology. Appl. Surf. Sci. **2010**, 256, 5513–5519.
2. Pal, N., Bhaumik, A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. Advances in Colloid and Interface Science. **2013**, 189-190, 21–41.

3. Yoon, S.B., Kim, J.Y., Kim, J.H et al. Synthesis of Monodisperse Spherical Silica Particles with Solid Core and Mesoporous Shell: Mesopore Channels Perpendicular to the Surface. J. Mater. Chem. **2007**, 17, 1758– 1761.

Т.М. Рощина, профессор кафедры физической химии, Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, д. хим. н.: К важной цели работы относится разработка методов синтеза сравнительно новых разновидностей высокоупорядоченного кремнезема типа SBA. Привлечены методы рентгеновской дифракции в малых углах, низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂, ИК-Фурье-спектроскопии. Полученные результаты значимы как для практических целей, так для развития теории адсорбции в мезопорах. Следует отметить хорошие иллюстрации.

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ
КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Гришин И.С.^{1,2}, Смирнов Н.Н.¹, Смирнова Д.Н.²

¹*ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, пр-т Шереметевский, д. 7, 153000*

²*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1, 153045; E-mail: grish.in.03.97@gmail.com*

К кремнийоксиуглеродным композитам обычно относят материалы на основе оксикарбидов кремния (SiOC). Такие композиты формально могут быть описаны как продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. Структура оксикарбидов кремния представляет собой смешанную сеть из атомов кремния, тетраэдрически связанных с атомами кислорода и углерода [1]. В настоящее время оксикарбиды кремния получают на основе кремнийорганических полимеров, в частности полиорганосилоксанов. Уникальная структура оксикарбидов кремния определяет все их свойства, в частности высокую прочность, химическую и термическую устойчивость. На основе SiOC получают большое количество различных типов материалов: покрытия, трубки, волокна и т.д. [2]. Наибольший интерес вызывают пористые структуры. Такие композиты хорошо подходят на роль носителей, например, Ni, Co и Pt [3]. В то же время адсорбционной активностью могут обладать и кремнийоксиуглеродные композиты, не обладающие значительной удельной поверхностью. Известны случаи их применения для очистки сточных вод [4]. Ключевым недостатком оксикарбидов кремния и композитов на их основе является высокая стоимость получения. Это связано с применением дорогостоящего сырья и пиролизом при высоких температурах как единственным методом синтеза. В связи с этим одна из задач данной работы заключалась в поиске другого способа получения оксикарбидов кремния, которым потенциально может быть механохимический синтез. Другая задача работы состояла в исследовании адсорбционной активности кремнийоксиуглеродных композитов, получаемых механохимически.

В качестве исходных материалов для механохимического синтеза кремнийоксиуглеродных композитов были выбраны активированный уголь (АУ) и белая сажа (БС). Эти материалы дешевле кремнийорганических соединений. Механохимический синтез проводили в ролико-кольцевой вибрмельнице VM-4. Механической обработке в течение 15 мин подвергались несколько смесей активированного угля и белой сажи с различным массовым соотношением компонентов. Образцы исследованы с применением рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии. Оценку удельной поверхности и объема пор проводили по низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ. Концентрацию поверхностных функциональных групп определяли потенциметрически. Оценку адсорбционной активности проводили по фторид-ионам, а также по метиловому оранжевому. Адсорбционную емкость по фтору измеряли потенциметрически, по метиловому оранжевому – фотометрически.

Выявлено, что механохимический синтез SiOC-композитов протекает совместно с окислением АУ, в результате чего увеличивается концентрация поверхностных функциональных групп, в частности фенольных и карбоксильных. Вероятно, именно благодаря этим группам происходит образование связей Si-O-C. Структура получаемых композитов меняется в зависимости от состава исходной смеси. Чем больше доля БС, тем больше связей Si-O-C может образоваться. Однако если сравнивать степень связывания АУ и БС, то она будет уменьшаться, поскольку избыток БС наслаивается на сетевую структуру оксикарбидов кремния посредством конденсации связей Si-OH с образованием Si-O-Si. С этой точки зрения для достижения высокой степени связывания АУ и БС необходима небольшая концентрация БС в исходной смеси.

При добавлении БС к АУ наблюдается уменьшение удельной поверхности, что происходит, в частности, вследствие разрушения пористой структуры при подводе механической энергии. Именно снижение удельной поверхности является причиной уменьшения адсорбционной емкости по отношению к метиловому оранжевому. В то же время по отношению к фторид-ионам наблюдается значительный рост адсорбционной емкости. Можно предположить, что синтезированные кремнийоксиуглеродные

композиты более эффективны как ионообменники, однако для подтверждения этого необходимы дальнейшие исследования.

В данной работе показано, что интенсивный подвод механической энергии позволяет получать оксикарбиды кремния даже из активированного угля и белой сажи. Однако в данном случае оксикарбиды выступают в качестве промежуточной фазы между АУ и БС, поэтому механохимически можно получать именно кремнийоксиуглеродные композиты, которые при дальнейшей обработке могут быть превращены непосредственно в оксикарбиды кремния.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW–2020–0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

[1] Stabler C., Ionescu E., Graczyk-Zajac M., Gonzalo-Juan I., Riedel R. 2018. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications. *Journal of the American Ceramic Society* 101: 4817–4856.

[2] Colombo P. 2008. Engineering porosity in polymer-derived ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 28(7): 1389–1395.

[3] Adam M., Vakifahmetoglu C., Colombo P., Wilhelm M., Grathwohl G. 2013. Polysiloxane-derived ceramics containing nanowires with catalytically active tips. *Journal of the American Ceramic Society* 97(3): 959–966.

[4] Pan J., Ren J., Xie Y., Wei X., Guan Y., Yan X., Tang H., Cheng X. 2017. Porous SiOC composites fabricated from preceramic polymers and wood powders for efficient dye adsorption and removal. *Research on Chemical Intermediates* 43: 3813–3832.

Т.М. Рощина, профессор кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор хим. наук: В работе рассмотрены редкие сведения о возможностях приготовления недорогих и доступных кремнийоксиуглеродных композитов, которые могут быть использованы в качестве покрытий, трубок и волокон. Жаль, что авторы не приводят данные о адсорбционных свойствах полученных и коммерческих образцов.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) НА ПОВЕРХНОСТИ МОРСКОГО ПЕСКА

Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т.

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83.

E-mail: ayakovistu@mail.ru, nguyentrungthuy_irk@mail.ru.

Пески и почвы, расположенные по берегам водоемов, имеют особенное значение, поскольку всевозможные бытовые и технологические стоки могут просачиваться и загрязнять водоемы вредными веществами [1, 2]. Важно знать устойчивость поглотительных качеств песков по отношению к загрязнителям и их способность к регенерации и самовосстановлению. Ранее было показано, что на речных песках удерживающая способность по отношению к ионам железа, достижение равновесия в системе, а также кинетические показатели процесса существенно зависят и от свойств песка, в частности от фракционного и геохимического состава [1, 2].

Цель настоящего исследования – рассмотрение кинетических особенностей поведения морского песка по отношению к ионам Fe(III) и отыскание математической модели, удовлетворительно описывающей механизм поверхностного процесса.

В настоящей работе исследована сорбция ионов железа (III) на морском песке. Образцы песка отобраны на берегу залива Бакбо (Вьетнам). Поглотительные способности песка изучали статическим методом. Несколько колб с суспензиями (3 г песка в 25 мл раствора известной концентрации) помещали в специальное устройство с постоянной скоростью перемешивания (250 ± 50 об·мин⁻¹). Через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа, сохраняя постоянными условия Ж:Т. Измерение концентрации раствора Fe(III) проводили на спектрофотометре ПЭ-5400В с раствором сульфосалициловой кислоты.

Анализ минералогического (РФА) и гранулометрического (ситовой анализ) состава свидетельствует, что исследуемый образец состоит из 98.99 масс. % SiO₂ и 1.01 масс. % Al₂O₃; средний размер зерен 0.20 ± 0.02 мм по максимуму на кривой распределения; коэффициент однородности ~ 60 %.

Опыты проводили при комнатной температуре ($22,5 \pm 1$ °С). Совокупная погрешность коллоидно-химических экспериментов не превышает 5 %.

Адсорбционную емкость A ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) ионов Fe(III) вычисляли по традиционной формуле [2]:

$$A = \frac{C_0 - C}{m} V$$

где C_0 и C начальная и конечная концентрация ионов Fe(III) ($\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$); V – объем рабочего раствора (дм^3); m – масса адсорбента (г).

На рис. 1 представлено изменение адсорбционной емкости морского песка во времени (t).

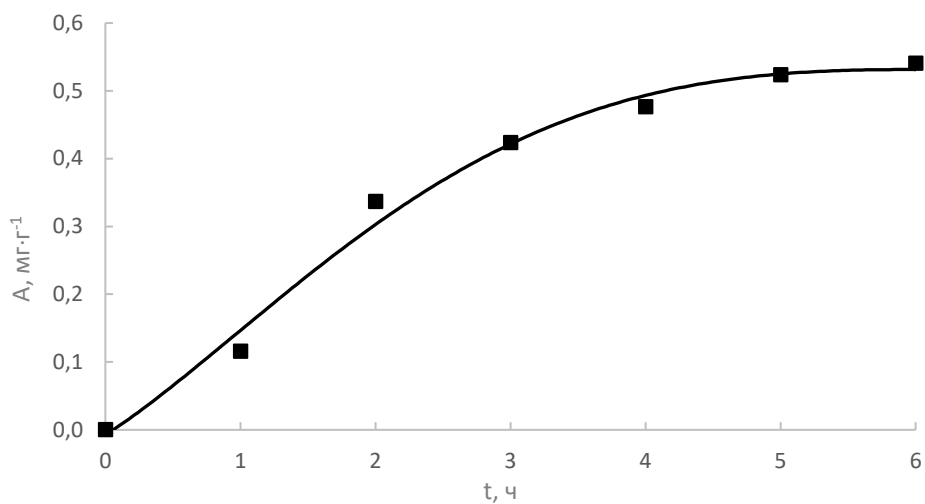


Рис. 1. Эволюция адсорбции ионов Fe(III) на морском песке. Условия экспериментов: $C_{\text{исх}} = 143,42 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$; $T = 22,5^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3,3$

Видно, что насыщение песка ионами Fe(III) происходит достаточно длительно, равновесное состояние достигается через 5–6 ч.

Кинетические результаты были проанализированы с помощью кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка (рис. 2).

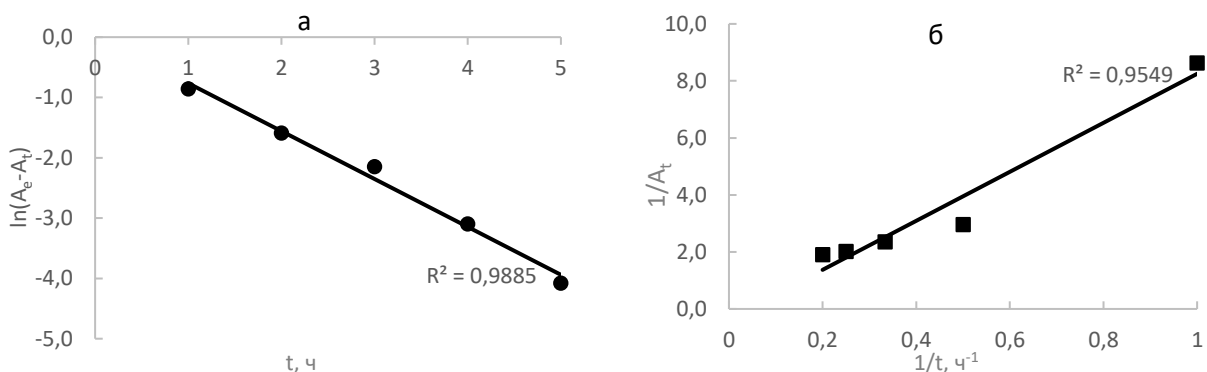


Рис. 1. Линеаризация моделей псевдо- первого (а) и второго (б) порядков

Поскольку коэффициент аппроксимации существенно выше для уравнения псевдо-первого порядка, то, очевидно, можно считать его достоверным. Определенная константа скорости сорбции при этом составляет $0,759 \text{ ч}^{-1}$.

Результаты подтверждают тот же тип кинетической закономерности, что и ранее для речных песков [3]. В механизме процесса сорбции ионов железа (III) на морском песке, протекающего по первому порядку, важны законы гидродинамики и массопереноса. Полученный вывод значим для продолжения исследований.

Библиографический список

1. Нгуен Ч.Т., Яковлева А.А. Пески Вьетнама как объект коллоидно-химических исследований // I Всероссийская научно-техническая "Проблемы земной цивилизации" к 90-летию Н.М. Пожитного. – Т. 1 – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2018. – С. 22-27.
2. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. К вопросу о барьерных качествах песков северного и центрального Вьетнама. Сорбция ионов железа (III) // Рос. хим. ж. – 2020. – Т. 64, № 2. – С. 80-84.
3. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т., Нгуен Т.Х. О некоторых кинетических моделях сорбции ионов железа (III) на поверхности речного песка из Вьетнама // Современные технологии и научно–технический прогресс: Междунар. научн.-техн. конф. имени проф. В.Я. Баденикова.– Ангарск: ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», 2020. – С. 97-98.

И.Д. Трошкина: профессор кафедры технологии редких элементов и материалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, д. тех. наук: Результаты рецензируемой работы показывают решение важной экологической проблемы – очистки сточных вод, загрязняющих побережье, от соединений железа (III), методом адсорбции морским песком. Авторами определен минералогический и гранулометрический состав морского песка (залив Бакбо, Вьетнам), методом ограниченного объема раствора

изучена кинетика сорбции железа, получена интегральная кинетическая кривая его сорбции, данные которой обработаны по моделям псевдо-первого и псевдо-второго порядка, рассчитано значение константы скорости по модели псевдо-первого порядка, наиболее адекватно описывающей процесс.

По работе имеются некоторые замечания:

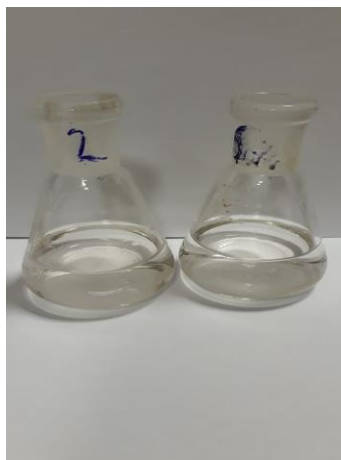
1. Не совсем понятно, почему авторы изучали сорбцию железа (III) из растворов с рН 3,3. Природный образец морского песка, вероятно, содержал примеси железа. При таком рН раствора могло происходить их выщелачивание. Необходимо было провести "холостой" опыт по выщелачиванию железа из песка в растворе соляной кислоты с рН 3,3.
2. По-видимому, в обозначение размерности на оси ординат (рис. 1) вкралась досадная ошибка: не $\text{мкг}\cdot\text{г}^{-1}$, а $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$.

Результаты по барьерным свойствам морского песка по отношению к железу (III) представляют определенный научный и большой практический интерес.

Ответы авторов:

1. "Холостой" опыт по выщелачиванию железа из морского песка в растворе соляной кислоты с рН 3,28 проводили. Полученный результат показал, что концентрация иона железа (III) в процессе выщелачивания изменяется очень мало (0,360 мг/л).

Даже когда проводили смешивание раствора с сульфосалициловой кислотой в опыте выщелачиванию, цвет полученного раствора не изменялся (фото).



Цвет растворов до (право) и после (налево) выщелачивания

2) Замечание устранено, ошибка исправлена.

Доклад 62

НОВЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ А^{II}S. ОБЪЕМНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кировская И.А.

644050, Россия, г. Омск, Проспект Мира, 11,

Омский государственный технический университет. E-mail: Kirovskaya@omgtu.ru

В плане поиска новых адсорбентов, материалов современной техники перспективным представляется получение и исследование многокомпонентных алмазоподобных полупроводников (преимущественно типа А^{III}В^V, А^{II}В^{VI}), обладающих уникальными свойствами и потому уже зарекомендовавших себя в микро-, опто-, нанооптоэлектронике и других областях.

Представителями таких многокомпонентных полупроводников являются твердые растворы халькогенидов цинка и кадмия (ZnS, CdSe), исследованные в данной работе как возможные, запрашиваемые материалы сенсорной техники.

Твердые растворы (ZnS)_x(CdSe)_{1-x} (x = 0; 23; 39; 100 мол. %) были синтезированы по специально разработанной методике, базирующейся на изотермической диффузии и известных основных сведениях об объемных свойствах исходных бинарных соединений (ZnS, CdSe), при использовании соответствующих режима и программы температурного нагрева T_{конечн} = 1173 К [1].

О завершении синтеза, получении и структуре твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований.

Продукты синтеза представляли собой поликристаллические слитки на дне предварительно вакуумированных, запаянных кварцевых ампул.

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) в CuK_α – излучении (λ = 0,15406 нм, T = 293 К), по методике большеугловых съемок [2], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye, а также базы данных по порошковой дифракции ICDDIPDF-2 и программы TOPAS 3,0 (Bruker) соответственно для расшифровки

полученных рентгенограмм и уточнения параметров решеток; *ИК-спектроскопические* – на Фурье-спектрометре Инфра-ЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО, в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹ [3, 4]; *электронно-микроскопические* – на сканирующем электронном микроскопе JCM-5700, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300 [5].

По результатам рентгенографических исследований в системе ZnS-CdSe образуются твердые растворы замещения с преимущественно гексагональной структурой вюрцита. Об этом свидетельствуют относительное положение на рентгенограммах линий бинарных компонентов и твердых растворов, их распределение по интенсивностям, плавный характер зависимостей от состава значений параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и плотности (ρ_r) (рис.1, табл. 1).

Таблица 1

Значения параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы ZnS-CdSe

X, мольная доля CdSe	a, Å	c, Å	d _{hkl} , Å			ρ _r , г/см ³
			010	110	210	
0	3.82155	6.26305	3.165	1.923	1.243	4.086
0,61	4.12083	6.72628	3.569	2.060	1.349	5.404
0,77	4.1621	6.8053	3.623	2.101	1.367	5.4761
1	4.30063	7.01316	3.724	2.150	1.408	5.652

На образование в системе ZnS-CdSe твердых растворов замещения указывают и **ИК-спектры**: отмечается определенная закономерность в изменении с составом относительного положения и интенсивности основных ИК-полос поглощения (наиболее наглядно ИК-полос адсорбированных CO₂ и H₂O) [1,4].

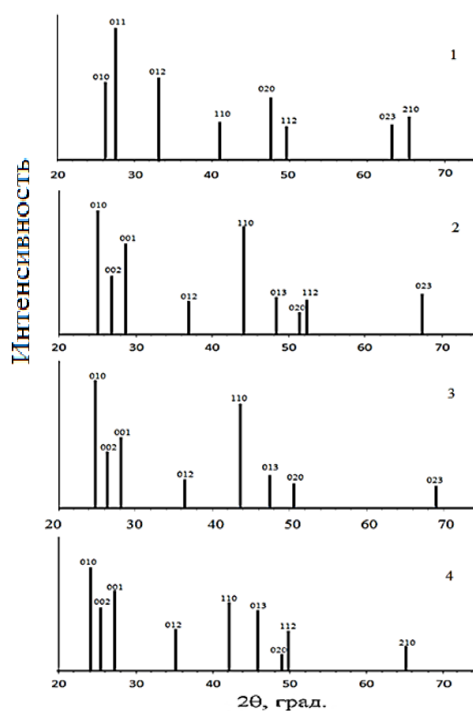


Рис. 1. Схемы рентгенограмм компонентов системы ZnS-CdSe: 1 – ZnS; 2 – $(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$; 3 – $(\text{ZnS})_{0,23}(\text{CdSe})_{0,77}$; 4 – CdSe.

На основе электронно-микроскопических исследований (рис. 2) установлены распределение каждого бинарного компонента системы между объемом и поверхностью зерен другого бинарного компонента, взятого в избытке, элементные составы твердых растворов и бинарных компонентов, структура их поверхностей.

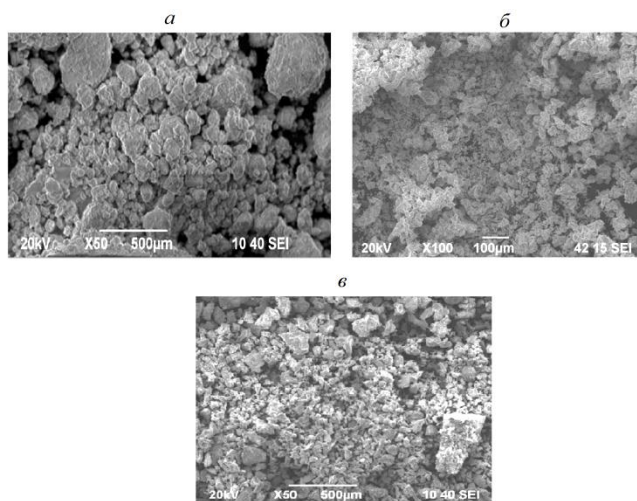


Рис. 2. SEM – изображения порошков ZnS (а); $(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$ (б); CdSe (в) в режиме фазового контраста.

Элементные составы компонентов системы находятся в удовлетворительном согласии с мольными составами; поверхности поликристаллически с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты с объединением зерен различных размеров.

Установленные факты о поликристаллической структуре поверхностей, закономерном изменении относительного положения и интенсивности ИК-полос поглощения с изменением состава компонентов системы могут быть использованы при ориентировочной оценке и трактовке кислотно-основных свойств, чувствительности поверхностей и соответственно при подборе эффективных адсорбентов, катализаторов, материалов для газоанализаторов.

Литература

1. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
2. Смыслов, Е. Ф. Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов //Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2006. Т. 72. № 5. С. 33-35.
3. Кировская, И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
4. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
5. Гоулдстейн Дж., Джой Д., Лифшин Э. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. – Кн. 1 / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.

Работа выполнена по теме, включенной в план научного Совета РАН по физической химии, № 19-03-460-02.

Шевченко В.Г., главн. науч. сотрудник, зав. лаб. ФХДС ИХТТ УрО РАН д. хим. н.:

Работа интересна и важна, замечаний нет

Доклад 63

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА (ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ) НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ $(ZnS)_x(CdSe)_{1-x}$

Кировская И.А.

644050, Россия, г. Омск, Проспект Мира, 11,

Омский государственный технически университет, E-mail: Kirovskaya@omgtu.ru

Эффективность использования получаемых новых адсорбентов, катализаторов, материалов современной техники несомненно зависит от полноты сведений об их свойствах и особенно поверхностных, зачастую играющих определяющую роль в адсорбционно-каталитических и во многих технологических процессах. Поэтому при выборе новых соответствующих объектов особое внимание должно уделяться состоянию их поверхности.

В настоящей работе изучены поверхностные свойства (химический состав поверхностей, кислотно-основные) твердых растворов системы ZnS-CdSe – возможных активных адсорбентов-материалов сенсорной техники.

Твердые растворы $(ZnS)_x(CdSe)_{1-x}$ ($x = 0; 23; 39; 100$ мол. %) получали по специально разработанной методике, с учетом возможностей метода изотермической диффузии и основных объемных свойств исходных бинарных соединений (ZnS, CdSe) [1].

Химический состав поверхностей твердых растворов и бинарных компонентов системы ZnS-CdSe определяли по ИК-спектрам, которые регистрировали на Фурье-спектрометре инфракрасном Инфра-ЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО [2,3]; кислотно-основные – методами гидролитической адсорбции (определения водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности – $pH_{изо}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИКС МНПВО [1,2].

Согласно ИК-спектрам (рис. 1), *химический состав исходных поверхностей* компонентов системы ZnS-CdSe представлен преимущественно, как и на других алмазоподобных полупроводниках [1], адсорбированными молекулами воды,

гидроксильными группами, углеродсодержащими соединениями, продуктами окисления поверхностных атомов (рис. 1).

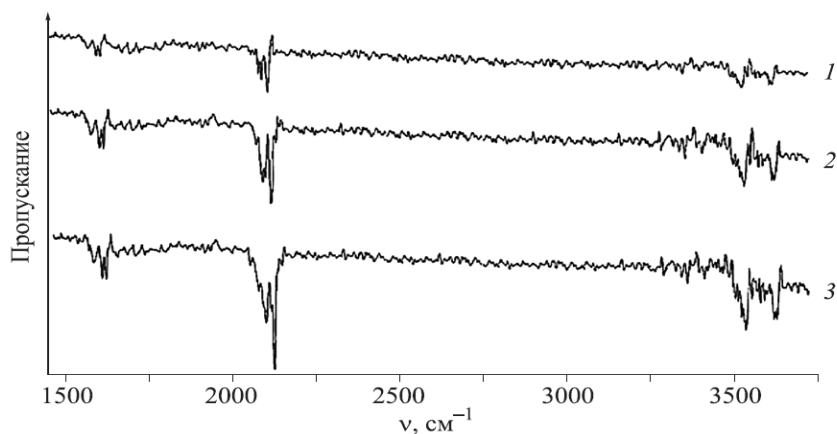


Рис. 1. ИК-спектры поверхностей компонентов системы ZnS-CdSe: ZnS (1), CdSe (2); $(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$ (3)

Наблюдаемое при этом закономерное изменение относительного положения и интенсивности ИК-полос с изменением состава системы наиболее наглядно проявляется на примере полос валентных колебаний адсорбированных молекул H_2O и CO_2 (рис. 1).

Что касается *кисотно-основных свойств поверхностей компонентов системы ZnS-CdSe*, здесь следует отметить следующие особенности:

В ряду: $\text{ZnS} \rightarrow (\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x} \rightarrow \text{CdSe}$ значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ исходных поверхностей изменяются в пределах 6,35 – 6,84 (рис. 2), что отвечает слабокислой области и свидетельствует о превалировании на них кислотных центров Льюиса.

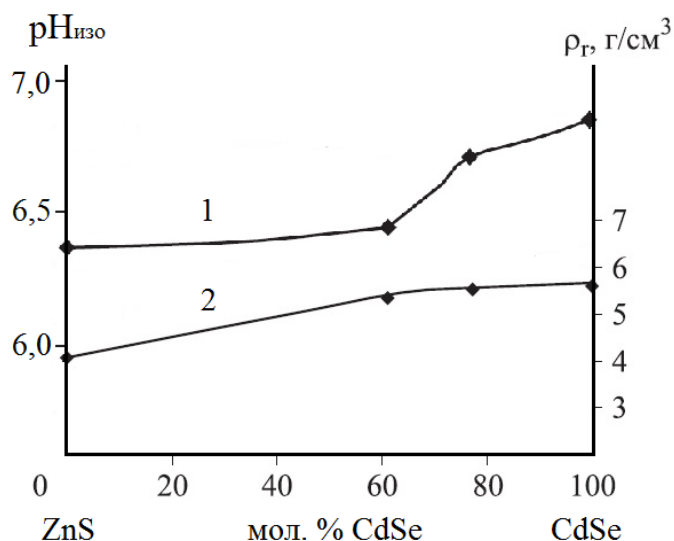


Рис. 2. Зависимости от состава значений pH изоэлектрического состояния – $pH_{\text{изо}}$ (1) и рентгеновской плотности – ρ_r (2) компонентов системы CdSe-ZnS

Повышенная кислотность поверхности ZnS, по сравнению с поверхностью CdSe, скорее всего связана с электронной структурой металлоидных составляющих этих соединений (S, Se) и не могла не сказаться на кислотности поверхностей твердых растворов (рис. 2).

В соответствии с результатами ранее выполненных нами параллельных исследований кислотно-основных и адсорбционных свойств поверхностей алмазоподобных полупроводников [1,4 и др.], компоненты рассматриваемой системы ZnS-CdSe, обладающие слабокислыми поверхностями ($pH_{\text{изо}} < 7$), должны обладать повышенной адсорбционной активностью по отношению к основным газам.

Согласно результатам механохимических исследований и неводного кондуктометрического титрования [1, 3], ответственными за кислотные центры являются в основном координационно-ненасыщенные поверхностные атомы.

В пользу их преобладающей роли свидетельствует и корреляция между зависимостями $pH_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdSe}})$ и $\rho_r = f(x_{\text{CdSe}})$ (рис. 2). То есть, чем меньше плотность кристаллической решетки компонента системы, тем больше координационная ненасыщенность поверхностных атомов, тем выше кислотность поверхностей (меньше $pH_{\text{изо}}$).

При обобщении результатов выполненных в данной работе исследований были **выявлены определенные закономерности и корреляции**. Из них особого внимания заслуживают

– зависимость кислотно-основных свойств поверхностей от состава и соответственно от вклада той или иной металлоидной составляющей, на что косвенно указывают изменения относительного положения и интенсивности основных полос в ИК-спектрах (рис. 1).

– Корреляция между зависимостями от состава средней силы активных (кислотно-основных) центров и плотности ($p_{H_{\text{изо}}}$ и ρ_r).

Выявленные закономерности, взаимосвязь между поверхностными и объемными физико-химическими свойствами компонентов изученной системы (прежде всего, взаимосвязь между $p_{H_{\text{изо}}}$ и ρ_r) и при этом влияние элементных составляющих, как и повышенная активность поверхностей по отношению к основным газам, использованы для прогнозирования и непосредственного нахождения наиболее активных адсорбентов – материалов сенсоров-датчиков на микропримеси основных газов (в частности, аммиака).

Соответственно основными претендентами явились компоненты системы ZnS-CdSe с меньшими $p_{H_{\text{изо}}}$.

Работа выполнена по теме, включенной в план научного Совета РАН по физической химии, № 19-03-460-03.

Библиографический список

6. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
7. Кировская, И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
8. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
9. Кировская, И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. 416 с.

В.Г. Шевченко, главн. науч. сотрудник, зав. лаб. ФХДС ИХТТ УрО РАН, доктор хим. наук: Работа представляет большой интерес и значима, замечаний нет.

**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА АСД-4 ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ
ФОРМИАТАМИ Mn, Fe, Co, Ni.**

Рябина А.В., Шевченко В.Г.

*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145
620990 г. Екатеринбург, Первомайская, 91
E-mail: anna-ryabina@yandex.ru*

В реальных условиях применения поверхность металлического алюминия самопроизвольно окисляется, что объясняется большим отрицательным изменением свободной энергии Гиббса. Введение химически активных добавок снижает защитные характеристики барьерного слоя оксида алюминия на поверхности частиц, и оказывает влияние на его адсорбционные свойства [1]. Модификация порошка алюминия типа АСД-4 с размерами зерен порядка 5-10 мкм формиатами Mn, Fe, Co, Ni влияет на интенсивность его окисления при этом без заметного изменения содержания металлического (активного) алюминия [2]. Анализ физико-химических свойств (морфология, текстура, фазовый состав, удельная поверхность, пористость) ультрадисперсного порошка АСД-4 и продуктов взаимодействия АСД-4 с формиатами Mn, Fe, Co, Ni показал: согласно данным пористости наибольшей адсорбционной активностью обладают образцы АСД-4+2%Mn и АСД-4+2%Ni. Модифицирующее действие формиата обуславливает увеличение удельной поверхности образцов. Удельная поверхность образцов для АСД-4+2%Fe составила 1.4482 м²/г, 0.9492 м²/г для АСД-4+2%Co. Удельная поверхность АСД-4+2%Mn составила 19.7907 м²/г, для АСД-4+2%Ni 10.1244 м²/г. Образец АСД-4+2%Mn имеет большее количество пор смешанной формы (щелевидные и цилиндрические) с шириной порядка 48.7234 Å и 44.2675 Å для АСД-4+2% Ni. Объем пор составил соответственно 0.028250 см³/г для АСД-4+2%Mn и 0.012156 см³/г для АСД-4+2%Ni. Кроме того, в зависимости от состава газовой среды, в которой проходит синтез материалов на основе порошков алюминия, модифицированных формиатами переходных металлов, возможно формирование металлических покрытий, которые в процессе плавления и кристаллизации позволяют

легировать алюминиевую матрицу. Таким образом, целенаправленно, путем внесения модификаторов, можно формировать состав и структуру поверхности дисперсных систем для синтеза новых функциональных материалов.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119031890028-0

Литература

- [1]. Пармон, З.Р. Исмагилов, О.Н. Фаворский и др. *Вестник РАН.* – 2007 – Т.77. – № 9 – С. 819 – 830
- [2]. В.Г.Шевченко *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2019, том 55, № 1, С. 25-32.

И.А. Кировская, профессор кафедры химии и химической технологии ОмГТУ, доктор хим. наук: Представленные авторами материалы интересны. В порядке замечания: учитывая точность определения $S_{уд}$, обратить внимание в приведенных значениях на знак после запятой.

Доклад 65

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Россия, 153000, Иваново, Шереметьевский проспект, 7

E-mail: prozorovda@mail.ru

Реакции с участием водородсодержащих газов по объемам производства занимают значительную долю всей химической промышленности, при этом абсолютное большинство реакций протекает с участием катализаторов на основе переходных металлов, в жидкой или газовых фазах. Самыми распространенными активными металлами, используемыми при синтезе катализаторов, являются Ni, Cu, Co, Mo, реже в промышленной практике используют – Pd, Pt. Используют как массивные, так и нанесенные катализаторы. В качестве подложки в промышленности используют γ - Al_2O_3 или силикагели. Подходы к синтезу таких катализаторов, хоть и предусматривают несколько различающиеся последовательности операций, но достаточно близки, и чаще всего, отличаются лишь условиями ведения синтеза (концентрации растворов, исходные соли, оксиды, температура, время выдержки, наличие механоактивации компонентов и некоторые другие) и перевода в восстановленную форму активного металла. Кроме того, катализаторы могут отличаться способом формования гранул. Можно предположить, что практически однотипные по химическому составу катализаторы, используемые в таких реакциях как гидрирование, синтез метанола, метанирование, гидроочистка, паровая и паровоздушная конверсия природного газа, должны отличаться по своим адсорбционным способностям по отношению к водороду.

Целью данной работы был поиск основных корреляций адсорбционных свойств катализаторов на основе никеля, по отношению к водороду, с активностью в различных процессах с участием водородсодержащих газов.

В качестве объектов исследования были выбраны никелевые катализаторы синтезированные согласно патентам РФ № 2669201; 2650896; 2604093; 2677654;

2722298, а также промышленные образцы катализаторов процесса метанирования и паровой конверсии метана содержащие по 11 и 21 масс.% никеля соответственно. В качестве подложки был использован γ -Al₂O₃ с удельной поверхностью 294 м²/г и размером частиц 5 мкм.

Адсорбционные свойства катализатора исследовались с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии включающего в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos®, системы дозирования реакционных газов PulseTA®, системы вакуумирования, а также высокотемпературная печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®. Анализ образцов катализатора проводили при температурах от 30 до 950 °С в атмосфере аргона.

Восстановление катализаторов проводили в токе водорода при температурах 450 °С для катализаторов гидрирования и при температурах эксплуатации для метанирования и паровой конверсии метана. Условия проведения синхронного термического анализа и масс-спектрометрического анализа: скорость нагрева 5 °С/мин, ток ионизации 70В, дискретность измерений 5 шт/с. Данные по молекулярным массам осколков взяты по международной базе NIST.

Известно, что газы адсорбируются на поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе в различных адсорбционных состояниях различающихся по типу и энергии связи с металлом. Водород адсорбируется на никелевых реакциях жидкофазной гидрогенизации в трех состояниях молекулярном, атомарном неионизированном и ионизированном, с теплотами адсорбции от 20 до 140 кДж/моль. В работе показано, что на катализаторах метанирования практически отсутствуют молекулярные формы водорода, температура начала десорбции водорода более 90 °С. На поверхности катализаторов жидкофазной гидрогенизации и паровой конверсии природного газа молекулярные формы водорода присутствуют в значительном количестве от общего содержания водорода в системе.

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что молекулярные формы водорода уходят с поверхности всех каталитических систем уже при комнатной

температуре, максимальная температура десорбции водорода наблюдалась при температуре 700 °С на промышленном образце катализатора метанирования.

Таким образом, предположение о наиболее активной форме адсорбированного водорода получает экспериментальное подтверждение. Исходя из близкого химического состава всех рассматриваемых в работе катализаторов можно утверждать, что поверхностные равновесия индивидуальных форм водорода будут полностью определяться структурой поверхности, которая в свою очередь зависит от условий синтеза и эксплуатации. Экспериментальные данные, полученные в работе, будут использованы для создания принципов прогнозирования каталитических свойств переходных металлов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретическая часть выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных - кандидатов наук (проект МК-771.2020.3). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2020 (№20-03-460-28).

А.В. Ларин, вед. науч. сотрудник лаборатории синтеза и исследования сорбентов, ИФХЭ РАН, д. хим. наук: В введении кратко перечислены процессы получения целевых веществ с использованием катализаторов и поставлена цель работы по поиску корреляций адсорбционных свойств катализаторов по отношению к водороду и активностью катализатора в процессах с участием водородсодержащих газов. Объектом исследования служил катализатор на основе никеля, нанесенный на активную окись алюминия. Адсорбционные свойства изучены с помощью комплекса синхронного термического анализа, масс-спектрометра и сопутствующих приборов при температурах от 30 до 950 °С. Показано, что на катализаторах метанирования практически отсутствуют молекулярные формы водорода, а на катализаторах жидкофазной гидрогенизации и паровой конверсии природного газа молекулярные формы водорода присутствуют в значительных количествах. Таким образом, предположение о наиболее активной форме адсорбированного водорода оказывается подтвержденной. К самому процессу проведения эксперимента есть несколько вопросов, но сама работа заслуживает высокой оценки.

Ответ автором: Со сделанными замечаниями согласны. Надеемся подробно представить экспериментальные данные сможем на конференции 2021 года!

Доклад 66

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» г. Иваново; E-mail: afineevskiy@mail.ru

До сих пор не существует единой теорий катализа, которая позволяла бы предсказывать активность переходных металлов на основании их физико-химических свойств для выбранной реакции. Существует ряд подходов к решению данной проблемы. Первоначально появившиеся теория промежуточных соединений и электронные теории, имели ряд существенных недостатков и были не в состоянии описать все известные факты. Также ранее развивались мультиплетная теория и теория активных ансамблей, которые также имеют ряд существенных недостатков.

На данный момент продолжает развиваться адсорбционная теория катализа. Которая, тем не менее, также далека от совершенства. Согласно этой теории, при гетерогенном катализе происходит адсорбция реагирующих веществ поверхностью катализатора (за счёт того, что поверхность катализатора неоднородна и на ней имеются так называемые активные центры). Под действием активных центров катализатора у адсорбированных молекул ослабляется связь между атомами, увеличиваются расстояния между атомами в реагирующих молекулах, реагирующие молекулы деформируются, а иногда даже диссоциируют на отдельные атомы.

Адаптация закона действующих масс к адсорбционной теории гетерогенного катализа показывает, что скорость химического процесса возрастает при адсорбции молекул реагирующих веществ на частицах катализатора, так как при этом повышается концентрация реагирующих молекул и увеличивается возможность их результативных столкновений, а также возрастает их реакционная способность в результате деформации адсорбированных молекул.

Однако до сих пор не найдены законы и чёткие корреляции между адсорбционной способностью переходных металлов к реагирующим веществам, и каталитической активности. Так, сорбционная способность массивных катализаторов по отношению к

водороду значительно выше, чем сорбционная способность нанесённых катализаторов, при том, что последние зачастую более активные.

Данная работа посвящена поиску закономерностей, которые позволили бы на основании данных по адсорбции и термодимических данных предсказывать каталитическую активность. В качестве примера рассматривали реакцию восстановления двойной связи «углерод-углерод» на никелевом катализаторе в атмосфере водорода.

В реакции гидрогенизации на гетерогенных катализаторах одним из реагентов всегда является водород, который поступает в систему в газообразном виде, растворяется в жидкой фазе и далее адсорбируется на поверхности катализатора. Согласно [1] гидрогенизация осуществляется по адсорбционному механизму, то есть все участники реакции должны находиться на поверхности катализатора в адсорбированном виде, при этом адсорбционное состояние реагентов может различаться. Авторы [2] в своей работе устранили влияние таких процессов, как внешняя и внутренняя диффузия, создав все условия, чтобы именно реакция на поверхности являлась лимитирующей, при этом определяющим становится адсорбционное состояние веществ.

В работе найдена корреляция между распределением водорода по теплотам его адсорбции на никелевом катализаторе и каталитической активностью в реакции восстановления двойной связи «углерод-углерод». Показано, что математическое описание такой корреляции не зависит от выбранных растворителей. Найдено, что параметры ($K_{H \rightarrow A}$, A_{max} , K_{pois}), входящие в данное математическое описание не зависят от природы растворителя.

Практическая часть работы по установлению теплот адсорбции водорода выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных - кандидатов наук (проект МК-771.2020.3)..

Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

План работ согласован с НИИР Научного совета РАН по физической химии на 2020 (№20-03-460-28).

Литература:

1. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций / Новосибирск: Наука. 1983. 254 с.
2. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / под ред О.И. Койфмана, М.В. Улитина; ГОУ ВПО Иван. Гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново. – 2009. – 256с.

А.В. Ларин, вед. науч. сотрудник лаборатории синтеза и исследования сорбентов, ИФХЭ РАН, д. хим. наук: Обсуждается адсорбционный характер катализа. Эта проблема достаточно сложна и доклад посвящен поиску закономерностей, которые позволили бы предсказывать каталитическую активность на основании термодинамических и адсорбционных данных. Рассматривается реакция гидрогенизации и утверждается, что найдена корреляция между распределением водорода по теплотам его адсорбции на никелевом катализаторе и каталитической активностью в реакции восстановления двойной связи углерод-углерод. Конечно, не хватает фактических данных, но доклад заслуживает высокой оценки.

Ответ авторов: Со сделанными замечаниями согласны.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА МОКС Zr-BDC
В ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ**

Прибылов А.А., Мурдмаа К.О., Соловцова О.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, стр. 4
e-mail: pribylov_34@mail.ru*

Целью настоящей работы являлось изучение адсорбции метана в адсорбенте, представляющем собой металл-органическую каркасную структуру (МОКС) с ионами циркония, в широком интервале изменения параметров адсорбционного равновесия в области сверхкритических температур и давлений.

Измерения проводили на объемно-весовой установке высокого давления [1], в диапазоне давлений 0.1÷40 МПа при температурах 303, 313, 323 и 333 К.

Исследуемый адсорбент Zr-BDC, структура которого состоит из $Zr_6O_4(OH)_4$ кластеров и терефталатных (1.4-бензолдикарбоксилатных) линкеров, синтезирован в Лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН.

Определены избыточные изотермы адсорбции $\Gamma(P,T)$, адсорбционный объем W и рассчитаны изотермы адсорбции полного содержания $a(P,T)$ в ммоль·г⁻¹ по уравнению:

$$a(P,T)=[m - \rho_g (V_{amp} - m_{ads}/\rho_{ads} - W \cdot m_{ads})] \cdot 1000 \cdot M/m_{ads} \quad (1)$$

где $m(P,T)$ – масса адсорбтива, находящегося в ампуле с адсорбентом при данных P и T , $\rho_g(P,T)$ – плотность адсорбтива, рассчитываемая по PVT -данным адсорбтива, V_{amp} – объем ампулы, в которую помещен адсорбент массы m_{ads} , ρ_{ads} – плотность каркаса адсорбента, определенная по гелиевой пикнометрии. Для образца Zr-BDC $\rho_{ads}=2.097 \pm 0.053$ г·см⁻³, M – значение массы моля адсорбтива (для метана $M=16.0426$ г.).

Адсорбционный объем W для системы Zr-BDC–CH₄ W определяли по избыточным изотермам адсорбции для температур 303, 313, 323 и 333 К методом [2], в основе которого лежит универсальная связь (2), т.е. различие изотерм $\Gamma(P,T)$ и $a(P,T)$.

$$\Gamma(P,T) = a(P,T) - \rho_g(P,T) \cdot W = \rho_a(P,T) \cdot W - \rho_g(P,T) \cdot W \quad (2),$$

где $\rho_a(P,T)$ – плотность адсорбата

Среднее значение адсорбционного объема, определенное при четырех температурах, составило $W = 0.47 \pm 0.05 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Изотермы адсорбции полного содержания $a(P, T)$ при температурах 303, 313, 323 и 333 К приведены на рисунке 1.

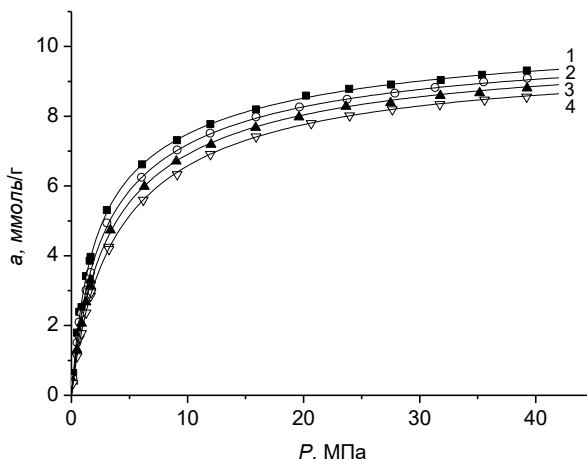


Рис. 1. Изотермы адсорбции полного содержания метана в образце Zr-BDC при T , К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

При адсорбции паров поглощение адсорбтива происходит в интервале давлений от нуля до давления насыщенного пара адсорбтива $P=P_s$, при котором адсорбция завершается из-за ограничения изменения давления. Однако при адсорбции газов отсутствует понятие давления насыщенного пара и поэтому трудно определить, при каком именно давлении процесс адсорбции завершается. В работе [3] было предложено считать таковым давление в точке, где плотности адсорбата и адсорбтива выравниваются, т.е. $\rho_a(P, T) = \rho_g(P, T)$. В силу этого условия, это давление предложено считать аналогом давления насыщенного пара $P_s = \langle P_s \rangle$, при котором завершается адсорбция вещества в закритической области.

Чтобы убедиться, верно ли предположение, что теплота адсорбции газов стремится к нулю при $a(P, T) \rightarrow a_0(\langle P_s \rangle, T)$, рассмотрим зависимость изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции для данной системы. Наклон изостер определяет изостерическую теплоту адсорбции, которую рассчитывали по уравнению [4]:

$$q_{st}(a, T) = -RZ \left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T W \quad (3).$$

Здесь Z – сжимаемость газовой фазы, R – универсальная газовая постоянная. Результаты расчета показаны на рисунке 2, на котором приведены также рассчитанные начальные теплоты адсорбции $q(0,T)$ через константы Генри $K_H(T)$ по уравнению:

$$q(0,T) = R[\partial \ln K_H(T) / \partial 1/T] - [1/K_H(T)] W \quad (4).$$

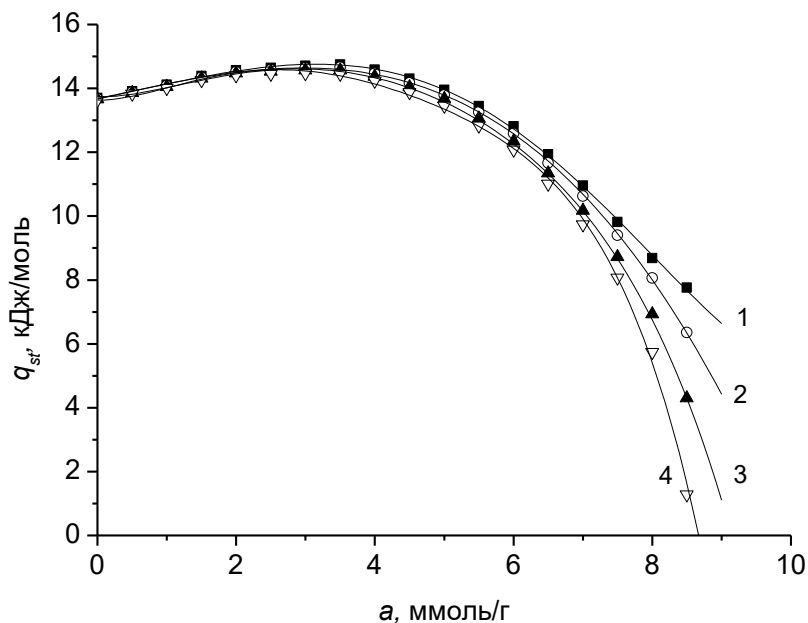


Рис. 2. Начальные и изостерические теплоты адсорбции метана в образце Zr-BDC при T , К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

Температурные зависимости $q_{st}(a,T)$ и $q(0,T)$ стандартные для адсорбционных систем микропористый адсорбент – адсорбированный газ, т.е. как изостерические так и начальные теплоты адсорбции уменьшаются с ростом температуры при изменении адсорбции от нуля до максимального значения при всех температурах. Повышение изостерической теплоты адсорбции по мере увеличения адсорбции в начальной области (до ~ 4 ммоль·г⁻¹) указывает на то, что кроме дисперсионного взаимодействия адсорбент–адсорбат имеет место и взаимодействие адсорбат–адсорбат. Как видно на рисунке 2, изостерические теплоты адсорбции после прохождения через максимум начинают резко уменьшаться и стремятся к нулевым значениям при $a(P,T) \rightarrow a_0(P_s,T)$. Особенно это заметно для высоких температур, так например: для 303К $a_0=9.96$, 313 – 9.41, 323 – 9.12 и 333 – 9.12 ммоль/г. Более точные значения невозможно определить поскольку мы не знаем аналитической зависимости q_{st} от величины адсорбции.

Значения $a_0(\ll P_s \gg)$ определяли путем аппроксимации и экстраполяции изотерм адсорбции полного содержания уравнением Бакаева [5] при $n=3$ до $\ll P_s \gg$.

$$a(P, T) = K_0 \frac{PK_1 + 2P^2K_2 + \dots + nP^nK_n}{1 + PK_1 + P^2K_2 + \dots + P^nK_n} \quad (5),$$

K_i – неопределенные коэффициенты.

Из рассмотрения зависимостей изостерических теплот адсорбции $q_{st}(a, T)$ можно утверждать, что наше предположение о том, что процесс адсорбции газов при достижении $a_0(\ll P_s \gg, T)$ заканчивается и при этом теплота адсорбции стремится к нулевым значениям, подтверждается.

Для практических целей необходимо знать, насколько может измениться температура адсорбционной системы за счет теплоты адсорбции. Это изменение можно рассчитать через интегральную теплоту адсорбции, которую определяют аппроксимацией зависимости $q_{st}(a, T)$, например полиномом, и интегрированием от нуля до необходимой величины адсорбции.

Изотермы адсорбции полного содержания были также аппроксимированы уравнением Дубинина-Астахова (Д-А) с показателем степени $n = 2.35$, что соответствует изотермам адсорбции на микропористых адсорбентах [6].

Так как средний адсорбционный объем Zr-BDC составляет $0.47 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, что почти в два раза больше адсорбционного объема известных синтетических и природных цеолитов, для которых $W \approx 0.10 \div 0.30 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, то можно рекомендовать этот МОКС в качестве адсорбента для аккумулялирования и хранения метана.

Работа выполнена при поддержке проекта №1201353185.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прибылов А.А., Калашников С.М., Серпинский В.В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1990. С. 1233-1238.
2. Якубов Т.С., Шеховцова Л.Г., Прибылов А.А., Изв. АН СССР. Сер. хим. 1995. № 12. 2381-2385.
3. Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. Изв. АН. Сер. хим. 2017. С. 849-856.
4. Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. Изв. АН. Сер. хим. 2019. С. 2002-2008.
5. Бакаев В.А. Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 369- 372.

6. Дубинин М.М. Успехи химии. 1982. 51. 1065-1074.

А.М. Толмачев, профессор кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, д. хим. наук: Очень интересный доклад, в котором наряду с оценкой возможности практического применения относительно нового адсорбента МОКС Zr-BDC для адсорбционного аккумулирования метана, рассматриваются вопросы термодинамики адсорбции. Интересна идея определения равновесного предельной адсорбции давления при сверхкритических температурах. К сожалению, авторы не использовали более простой метод, описанный в наших работах. Сравнение двух методов было бы очень интересно и важно для других расчетов при сверхкритических температурах. Отдельно отмечу интересные новые данные о теплотах адсорбции.

**АДСОРБЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОРИСТОЙ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (III) И
ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

Князева М.К., Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
knyazeva.mk@phychе.ac.ru

Современные пористые материалы MOF (*metal-organic frameworks*) привлекают внимание своими уникальными свойствами такими, как высокая удельная площадь поверхности, объем микропор и наличие регулярной нанопористости. Такие свойства позволяют применять металл-органические пористые структуры в качестве адсорбентов для аккумуляции различных газов, в том числе метана [1]. Однако серьезной преградой использования MOF адсорбентов является деградация их пористой структуры под действием различных условий, таких как температура, влажность окружающей среды и времени хранения [2]. Важными факторами, влияющими на стабильность пористой структуры, являются температура и повторные циклы сорбции.

Целью данной работы является исследование зависимости структурно-энергетических характеристик пористой структуры MOF адсорбента при различных температурах регенерации и повторных циклах десорбции-адсорбции, так как эта тема является важной и актуальной, но в то же время плохо изученной.

В работе проводили исследования пористой металл-органической пористой структуры Fe-BDC, синтезированной при температуре 130 °С на основе соли железа (III), терефталевой кислоты и органического растворителя N,N'-диметилформамида [3]. Структура на основе железа проявляет наибольшую стабильность, по сравнению с MOF, содержащих другие металлические кластеры, так как энергия связи между неорганическим кластером железа и органическим карбоксилатным лигандом, является наибольшей в ряду: Fe-O (468 кДж·моль⁻¹) > Cr-O (374 кДж·моль⁻¹) > Cu-O (372 кДж·моль⁻¹) > Zn-O (365 кДж·моль⁻¹) [4].

Синтезированные образцы Fe-MOF исследовали на адсорбционном анализаторе Quantochrome iQ. Перед проведением адсорбционных измерений на термовакuumную устойчивость, образцы Fe-BDC регенерировали при температурах 130, 160 и 180°C, результаты расчетов структурно-энергетических характеристик (СЭХ) представлены в табл.1. Расчеты структурно-энергетических характеристик, синтезированных образцов проводили с использованием Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [5], уравнений БЭТ [6] и Кельвина [7] для области капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента при различных температурах регенерации образца Fe-BDC.

№	$T_{\text{рег.}}, ^\circ\text{C}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$E_0,$ кДж/моль	$x_0, \text{нм}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$W_{\text{ме}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$W_s, \text{см}^3/\text{г}$
1	130	0.84	14.1	0.85	2820	0.58	1.42
2	160	0.84	14.0	0.86	2770	0.60	1.44
3	180	0.66	13.9	0.86	1720	0.15	0.81

Как следует из таблицы 1, адсорбент Fe-BDC обладает следующими СЭХ: удельный объем микропор $W_0 = 0.84 \text{ см}^3/\text{г}$; стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу $E_0 = 14.1 \text{ кДж/моль}$, эффективная полуширина микропор $x_0 = 0.85 \text{ нм}$, удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}} = 2820 \text{ м}^2/\text{г}$ и удельный объем мезопор $W_{\text{ме}} = 0.58 \text{ см}^3/\text{г}$. Адсорбент, регенерированный при 130°C, которая соответствует температуре синтеза Fe-BDC, имеет наибольшие значения характеристической энергии, удельной площади поверхности и объема микропор. При температуре 160°C значения удельной поверхности образца практически не изменяются, а объем микропор сохраняется, что подтверждает стабильность пористой структуры Fe-BDC. Однако при повышении температуры до 180°C, значения $S_{\text{БЭТ}}$ снижаются до 1720 $\text{м}^2/\text{г}$ и W_0 до 0.66, что свидетельствует о деградации пористой структуры MOF.

Образец Fe-BDC перед проведением измерений в течение нескольких циклов десорбции-адсорбции подвергали термовакuumной регенерации при температуре 130°C, наиболее эффективной по результатам таблицы 1. Расчеты структурно-энергетических характеристик образца Fe-BDC, измеренного в течение четырех циклов сорбции представлены в таблице 2.

Таблица 2. Структурно-энергетические характеристики адсорбента Fe-BDC при повторных циклах десорбции-адсорбции.

№	Десорбция-адсорбция	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$W_{ме}$, см ³ /г	W_s , см ³ /г
1	1 цикл	0.84	14.1	0.85	2820	0.58	1.42
2	2 цикл	0.84	14.1	0.85	2820	0.58	1.42
3	3 цикл	0.27	14.0	0.86	850	0.19	0.46
4	4 цикл	0.17	13.7	0.88	510	0.13	0.30

По данным таблицы 2 после проведенных адсорбционных испытаний о стабильности Fe-BDC в течение нескольких циклов десорбции-адсорбции определили, что происходит значительная деградация пористой структуры адсорбента MOF. Значения удельного объема микропор и удельной площади поверхности снижаются на ~70% после 3 цикла и >80% после 4 цикла десорбции-адсорбции.

Синтезированный MOF Fe-BDC в исходном состоянии обладает развитой пористой структурой, что подтверждают значения удельной площади поверхности, определенной методом БЭТ $S_{БЭТ} = 2820$ м²/г и удельного объема микропор $W_0 = 0.84$ см³/г, рассчитанного с помощью ТОЗМ. В ходе термовакuumной регенерации металлорганическая пористая структура Fe-BDC сохраняет высокую пористость при температурах регенерации до 160°C и стабильна при проведении первых 2 циклов десорбции-адсорбции. Такие свойства пористой структуры Fe-BDC свидетельствуют о возможном её применении в качестве адсорбента для задач транспортировки и хранения различных газов.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Проект № 01201353185 и планом Научного совета РАН по физической химии (тема № 20-03-460–01).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2019. Том 88, №9. С.925.

2. Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А., Школин А.В., Соловцова О.В., Прибылов А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. Меньщиков И.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т.56, №4. С.350.

3. Князева М.К., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Платонова Н.П., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Ширяев А.А., Высоцкий В.В., Киселев М.Р. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т.54, №6. С.537.

4. Qadir N.U., Said S. A.M., Bahaidarah H.M. // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. V. 201, №1. P.61.

5. Дубинин М.М. // Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972, 127 с.

6. Кельцев Н. В. // Основы адсорбционной техники. – М.: Химия. 1976. 512 с.

7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. Киселёва А.В., Древинга В.П. – М.: Издательство МГУ, 1973. 448 с.

В.В. Самонин, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники СПбГТИ(ТУ), д. техн. наук:

Сочетание органических и неорганических структурных элементов позволяет получить материалы с уникальными свойствами. Так с одной стороны для MOF адсорбентов характерны высокая прочность структур и значительный объем пор, с другой стороны, выбор исходных структурных элементов позволяет варьировать такие параметры, как размеры полученных пор, плотность, величину удельной поверхности, что открывает новые возможности получения материалов с заданными физико-химическими свойствами. Работа, результаты которой отражены в представленном докладе, посвящена исследованию зависимости структурных и энергетических характеристик пористой структуры MOF адсорбента от температуры регенерации и возможности использования его при цикловой работе. Тема является малоизученной и, несомненно, актуальной.

В работе представлены исследования MOF адсорбента Fe-BDC, который обладает развитым объемом микропор и высокой удельной поверхностью. Однако, увеличение температуры регенерации до 180 °С приводит к дегидратации поверхности и резкому снижению удельной поверхности и объема сорбирующих пор. В работе также показано, что адсорбента Fe-BDC сохраняет высокие сорбционные характеристики при двух циклах сорбции-десорбции. Полученные данные будут полезны при эксплуатации адсорбента Fe-BDC в различных сорбционных процессах.

Доклад 69

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ – АДСОРБЕНТЫ ПАРОВ ВОДЫ И МЕТАНОЛА ДЛЯ СИСТЕМ АДСОРБЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОТЫ

Соловьева М.В.^{1,2}, Гордеева Л.Г.^{1,2}, Аристов Ю.И.^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск,
пр. Лаврентьева, 5*

² *Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск,
ул. Пирогова, 2, e-mail: solovyeva@catalysis.ru*

В настоящее время класс пористых кристаллических соединений – металлоорганические каркасы (МОК) привлекает возрастающий исследовательский интерес. Этот интерес обусловлен прежде всего их структурным разнообразием, гораздо более обширным, чем у любого другого класса пористых материалов, а также такими уникальными свойствами, как чрезвычайно высокая пористость и большая удельная площадь поверхности. Все эти особенности делают МОК перспективными адсорбентами для широкого спектра областей практического применения [1].

Одним из перспективных приложений МОК является динамично развивающаяся в настоящее время область энергетики – системы адсорбционного преобразования низкотемпературной теплоты (АПТ). Благодаря способности эффективно использовать возобновляемые и вторичные источники энергии системы АПТ обладают значительным энергосберегающим потенциалом и считаются перспективной альтернативой компрессионным системам. На сегодняшний день ряд МОК был предложен в качестве адсорбентов воды и метанола для циклов АПТ [2]. Однако для оценки возможности их реализации на практике необходимо более детальное изучение равновесия и динамики адсорбции на МОК в рабочих условиях циклов. Среди множества МОК NH₂-MIL-125 и MOF-801 представляют большой интерес в качестве адсорбентов паров воды для холодильных циклов. MIL-101(Cr) является перспективным адсорбентом метанола для циклов с разными функциями: нагрева, охлаждения, повышения температурного потенциала (цикл «Тепло из Холода», ТепХол).

Данная работа посвящена исследованию равновесия и динамики адсорбции паров воды на микропористых МОК NH₂-MIL-125 и MOF-801 в условиях циклов кондиционирования воздуха, а также адсорбции паров метанола на мезопористом MIL-101(Cr) в условиях нового цикла ТепХол и оценке эффективности и удельной мощности данных циклов АПТ.

Показано, что изотермы адсорбции воды на NH₂-MIL-125 и MOF-801 представляют собой ступенчатые кривые со скачком величины сорбции в области относительного давления $P/P_0 = 0,20-0,30$ и $0,10-0,15$, соответственно. Изотермы адсорбции метанола на MIL-101(Cr) имеют две области поглощения ($P/P_0=0,2-0,3$ и $0,4-0,45$), обусловленные последовательным заполнением мезопор разного размера. Рассчитанные изостерические теплоты адсорбции паров воды на NH₂-MIL-125 и MOF-801 немонотонно изменяются с ростом величины адсорбции и варьируются в интервале $\Delta H_{is} = 50-55$ и $52-61$ кДж/моль, соответственно. Предложен механизм адсорбции воды на NH₂-MIL-125 и MOF-801, включающий следующие стадии: а) адсорбция на гидрофильных поверхностных центрах; б) формирование кластеров адсорбированной воды за счет образования водородных связей с преадсорбированными молекулами воды; в) рост кластеров, их дальнейшее слияние и последующее объемное заполнение пор, которое проявляется в виде ступенчатого роста величины адсорбции на изобаре.

Построенные на основе полученных данных циклы кондиционирования воздуха демонстрируют, что при температуре окружающей среды 30°C NH₂-MIL-125 позволяет получить холод при температуре 10°C. MOF-801 вследствие большей гидрофильности каркаса позволяет получить охлаждающий эффект при температуре окружающей среды 35°C, что дает возможность использовать данный адсорбент в более жарких климатических условиях. В условиях рассмотренных циклов кол-во обмениваемой воды достигает 0.39 и 0.21 Г_{воды}/Г_{адс} для NH₂-MIL-125 и MOF-801, соответственно. Температура регенерации образцов при этом составляет 75–90°C, что позволяет использовать низкотемпературные источники теплоты. Холодильный коэффициент циклов кондиционирования воздуха на основе NH₂-MIL-125 и MOF-801 достигает 0.80 и 0.67, соответственно. Количество метанола, обмениваемого на MIL-101 в циклах охлаждения и «ТепХол», варьируется от 0.27 до 0.31 Г_{MeOH}/Г_{адс}. Удельная полезная

теплота $Q_{\text{пол}}$ в цикле «ТепХол» на основе MIL-101(Cr), выделяемая при температуре 35°C при использовании источника теплоты с температурой 10°C и окружающей среды с температурой -35°C в качестве стока теплоты, достигает 385 кДж/кг.

Впервые исследована динамика адсорбции на гранулированном и консолидированном слоях рассматриваемых МОК в условиях рабочих циклов. Установлено, что при адсорбции и десорбции воды на гранулах NH₂-MIL-125 и MOF-801 реализуется «независимый от размера гранул» режим. Адсорбция метанола на MIL-101(Cr) также протекает «независимом от размера гранул» режиме, в то время как скорость десорбции, напротив, значительно зависит от размера гранул и почти не зависит от толщины слоя. В зависимости от рабочей пары и конфигурации слоя адсорбента удельная мощность рассматриваемых циклов варьируется от 0,4 до 2,8 кВт/кг. Таким образом, полученные результаты демонстрирует значительный потенциал использования NH₂-MIL-125, MOF-801 и MIL-101(Cr) в качестве перспективных адсорбентов, необходимых для эффективной работы рассматриваемых циклах АПТ и их последующей практической реализации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-19-10259, исследование рабочей пары «MIL-101(Cr) – метанол») и РФФИ (проект №18-58-80047, исследование рабочих пар «NH₂-MIL-125 – вода» и «MOF-801 – вода»).

Список литературы:

1. Silva, P., Vilela, S.M.F., Tome, J.P.C., Paz, F.A.A. // Chemical Society Reviews. 2015. V. 44. P. 6774 – 6803.
2. de Lange, M.F., Verouden, K.J.F.M., Vlugt, T.J.H., Gascon, J., Kapteijn, F. // Chemical Reviews. 2015. V. 115. P. 12205 – 12250.

А.А. Фомкин, Заведующий лабораторией сорбционных процессов ИФХЭ РАН,

д. физ.-мат. наук: Работа посвящена исследованию равновесия и динамики адсорбции паров воды на микропористых металлоорганических каркасах NH₂-MIL-125 и MOF-801 в циклах кондиционирования воздуха, а также адсорбции паров метанола на мезопористом MIL-101(Cr) в цикле «ТепХол».

Вопросы:

1. Каковы структурно-энергетические характеристики использованных образцов NH₂-MIL-125, MOF-8?
2. В какой лаборатории, кто производитель NH₂-MIL-125, MOF-801 и MIL-101(Cr)?
3. Проверилась ли стабильность адсорбционных свойств сорбентов во времени?

Ответы авторов:

1) Структурно-энергетические характеристики исследованных МОК определены методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием уравнений Дубинина–Радушкевича и Дубинина–Астахова (см. таблицу).

МОК	$S_{уд}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	V_{μ} , см ³ /г	E , кДж/моль	W_0 , см ³ /г
NH ₂ -MIL-125	1365	0.57	0.51	10.82	0.53
MOF-801	900	0.49	0.27	5.22	0.41
MIL-101(Cr)	2975	2.22	1.21	10.37	0.95

$S_{уд}$ – удельная площадь поверхности рассчитана по методу БЭТ в интервале $P/P_s = 0.01–0.025$; V_p – общий объем пор рассчитан по количеству адсорбированного N₂ при $P/P_s = 1$; V_{μ} – объем микропор рассчитан по t-методу Де-Бура (t-plot); W_0 – предельный объем микропор; E – характеристическая энергия адсорбции азота. Значения E и W_0 рассчитаны по уравнению Дубинина–Радушкевича для образца MIL-101(Cr) и по уравнению Дубинина–Астахова для образцов NH₂-MIL-125 и MOF-801.

2) Образцы NH₂-MIL-125, MOF-801 и MIL-101(Cr) синтезированы в группе энергоаккумулирующих процессов и материалов ИК СО РАН, используя методики 1) Kim, S.-N., Kim, J., et al., Catal. Today. 2013. 204. 85–931; 2) Furukawa, H., Gándara, et al. J. Am. Chem. Soc. 2014. 136. 4369–81; 3) Fazaelia, R., Aliyan, H., et al., J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. 374–375. 46–52.), соответственно. Методики были модифицированы в соответствии с имеющимся оборудованием и реактивами.

3) Проведена проверка гидротермальной стабильности NH₂-MIL-125. Образец был подвергнут нескольким ад-/десорбционным циклам в условиях, приближенных к условиям адсорбционного холодильного цикла ($P = 2.36$ кПа, $T_{адс} = 35^{\circ}\text{C}$, $T_{дес} = 110^{\circ}\text{C}$).

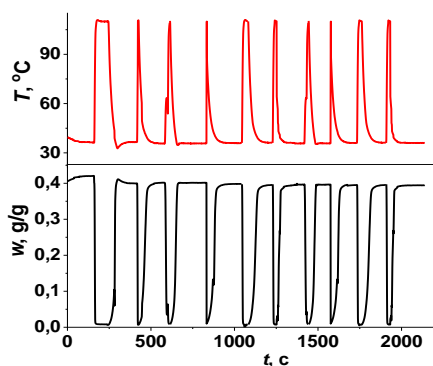


Рис. 1. Гидротермальные циклы NH₂-MIL-125.

В течение первого цикла происходит уменьшение сорбционной емкости Δw от 0.42 до 0.40 г/г. В процессе последующих циклов Δw практически не меняется и составляет 0.39 г/г.

Характеристики пористой структуры NH₂-MIL-125 после 10 циклов также изменяются незначительно. Значение $S_{уд}$ уменьшается от 1300 до 1230 м²/г, а V_p от 0.56 до 0.54 см³/г.

Гидротермальная стабильность MOF-801 исследована ранее (Furukawa, H., Gándara, et al. J. Am. Chem. Soc. 2014. 136. 4369–81).

Установлено, что в течение 5 циклов измерения изотермы адсорбции воды при 25°C, после каждой из которых образец вакуумировали, сорбционная емкость MOF-801 оставалась практически неизменной.

Образец MIL-101(Cr) является одним из самых стабильных МОК (Burtch, N.C., et al., Chem. Rev. 2014. 114. 10575–106122). Из литературы известно, что структура данного материала стабильна даже после его выдерживания в кипящей воде в течение одной недели, а также после нескольких месяцев его нахождения на воздухе и в различных органических растворителях при комнатной температуре. Также установлено незначительное снижение сорбционной емкости после 40 циклов измерения изобар адсорбции воды от 140°C до 40°C при давлении пара 5.6 кПа.

**СИНТЕЗ, АДсорбЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕЗОПорИСТЫХ ФЕРРИТОВ МЕТАЛЛОВ**

Иванец А.И., Прозорович В.Г., Кузнецова Т.Ф.

*Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»
9/1, ул. Сурганова, г. Минск, 220072, Беларусь, Andreiivanets@yandex.ru*

Ферриты металлов со структурой шпинели являются эффективными адсорбентами и катализаторами и представляют практический интерес для процессов очистки воды. По сравнению с оксидами железа (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄) ферриты металлов характеризуются более высокой химической устойчивостью в кислых средах (рН 2,0-6,0), улучшенными магнитными характеристиками и отсутствием фазовых переходов в широком интервале температур. Структура, удельная поверхность, размер и форма частиц, концентрация поверхностных Fe-OH и M-OH групп являются основными факторами, влияющими на адсорбционные и каталитические свойства ферритов металлов. Феррит магния (MgFe₂O₄) имеет преимущественно обращенную структуру шпинели (степень инверсии 0,9). Несмотря на значительно менее выраженные магнитные характеристики по сравнению с ферритами переходных металлов (CoFe₂O₄, CuFe₂O₄, MnFe₂O₄ и др.), феррит магния имеет высокую адсорбционную и каталитическую активность и обладает крайне низкой токсичностью. Это обуславливает отсутствие экологических рисков при использовании адсорбентов и катализаторов на его основе.

В настоящей работе модифицированным глицин-нитратным методом получены образцы мезопористого феррита магния, методами РФА, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, СЭМ и ПЭМ изучены их физико-химические свойства. Основные результаты исследования адсорбционных и каталитических свойств феррита магния:

- установлены закономерности адсорбции ионов Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ и красителя метиленового голубого ферритом магния из одно- и многокомпонентных водных растворов в зависимости от различных факторов;

- показана возможность регенерации адсорбента с использованием растворов $MgCl_2$ с сохранением структурных параметров и фазового состава феррита магния [1];
- установлено влияние адсорбции ионов переходных металлов на каталитическую активность образцов феррита магния в процессе окислительной деструкции метиленового голубого [2];
- исследована эффективность окислительной деструкции ибупрофена в присутствии феррита магния в качестве Фентон-подобного катализатора и определены оптимальные условия очистки модельных растворов [3].

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X19ЛИТГ-007).

Регистрационный номер темы в Координационном плане секции «Адсорбционные явления» Научного совета РАН по физической химии 20-03-460-24 «Разработка и изучение структурно упорядоченных неорганических адсорбентов, металлооксидных катализаторов и модифицированных керамических мембран».

Список использованной литературы

4. Ivanets, A., Srivastava V., Roshchina, M., et al. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution. *Ceramics International*. **2018**, 44, 9097–9104.
5. Ivanets, A., Roshchina, M., Srivastava V., et al. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of Methylene Blue degradation onto $MgFe_2O_4$ as Fenton-like catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2019**, 571, 17–26.
6. Иванец, А.И., Рощина, М.Ю., Прозорович, В.Г. Окислительная деструкция ибупрофена в присутствии фентон-катализатора на основе наночастиц $MgFe_2O_4$. *Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук*. **2019**, 3, 342–348.

В.Г. Шевченко, главн. науч. сотрудник, заведующий лабораторией ФХДС ИХТТ УрО РАН д. хим.наук: представленные результаты интересны и актуальны, замечаний к работе нет.

Доклад 71

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ, КОНЦЕНТРАЦИИ ПАВ И ТИПА МЕЛЬНИЦЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА

Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Мельников А.А., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А.

*ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, 153000, AlexBat.93@yandex.ru*

Оксид цинка является важным функциональным материалом, применяемым в химической промышленности в качестве поглотителя серы и компонентов катализаторов. В промышленности широкое распространение получили адсорбенты на основе оксида цинка, применяемые для тонкой очистки газов от сернистых соединений.

Целью данной работы было исследование влияния типа мельницы, времени механохимической активации (МХА) и концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) на физико-химические свойства оксида цинка, который в дальнейшем будет использован как хемосорбент для поглощения сероводорода. МХА оксида цинка проводили в мельницах двух типов: в роliko-кольцевой вибрационной мельнице «VM-4» и планетарно-центробежной мельнице «Активатор – 2SL». Время МХА варьировали в интервале 5–75 мин. В качестве ПАВ был выбран триэтаноламин (ТЭА). Концентрацию ТЭА изменяли в пределах 0.005-0.02 %.

Для изучения физико-химических свойств полученных образцов применялись следующие методы: дисперсионный анализ, низкотемпературная адсорбция, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный рентгеновский анализ.

В работе получены зависимости удельной поверхности от времени активации и содержания ПАВ. Показано влияние механохимической активации на распределение пор по радиусу, дисперсность оксида цинка, морфологию поверхности. Использование ПАВ приводит к увеличению удельной поверхности образцов, по сравнению с оксидом цинка, активированным без ПАВ. Тип используемой мельницы также влияет на величину удельной поверхности оксида цинка. Так, самые большие значения площади

удельной поверхности были достигнуты при активации ZnO в вибрационной мельнице в течение 75 минут с 0,015 % ТЭА (25.4 м²/г). В планетарной мельнице наибольшую удельную поверхность имеет образец ZnO активированный с добавлением 0,005% ТЭА в течение 6 минут (14.05 м²/г).

В работе получены изотермы адсорбции-десорбции азота и рассчитано распределение пор относительно их общего объема. Полученные данные показывают, что образцы имеют мезопористую структуру, что позволяет использовать их в качестве хемосорбентов. Установлено, что образцы, активированные в мельницах разных типов, имеют высокую степень дисперсности. В планетарной мельнице получены образцы с наиболее высокой дисперсностью, в них доля частиц диаметром 2.5 мкм выше. Из полученных микрофотографий видно, что образцы, полученные в обеих мельницах, имеют схожую морфологию. Они состоят из частиц, объединенных в агломераты размером 1–3 мкм.

Таким образом, в работе экспериментально показана возможность получения оксида цинка с удельной поверхностью 25 м²/г. Физико-химические свойства полученных оксидов цинка позволяют их использовать в качестве полупродукта при производстве катализаторов и каталитических хемосорбентов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010 (теоретическая часть работы и синтез и исследование оксида цинка в вибрационной мельнице). В части синтеза и исследования оксида цинка в планетарной мельнице работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ (проект СП-3800.2019.1). Тематика работ согласована с Научным советом РАН по физической химии на 2020 (№20-03-460-28).

И.Д. Трошкина, профессор кафедры технологии редких элементов и материалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева, д. тех. наук: Результаты рецензируемой работы показывают возможность получения оксида цинка – функционального материала, который планируется использовать в качестве хемосорбента для тонкой очистки от сернистых соединений. Для улучшения физико-химических свойств использована механоактивация и подобраны ее режимы.

По работе имеются замечания:

1. Необходимо представить исходную удельную поверхность порошков оксида цинка в образцах для проведения механоактивации.
2. Не представлены зависимости удельной поверхности от времени активации и содержания ПАВ.

3. Как сравнивать результаты активации на различных мельницах, если ее продолжительность составляет 75 мин. и 6 мин. ?

Результаты, полученные в работе, полезны и представляют научный и практический интерес.

Ответ авторов: в новом варианте тезисов замечания учтены.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА ГАЛЛУАЗИТ/МАГНЕТИТ

Смирнова Д.Н.¹, Алексеева О.В.¹, Агафонов А.В.¹, Гришин И.С.²

¹*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново,
ул. Академическая, д. 1, 153045*

²*ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, г.
Иваново, пр-т Шереметевский, д. 7, 153000, dasha.nicolaevna@mail.ru*

В последние десятилетия исследование наноматериалов является ведущей областью материаловедения. Наночастицы (НЧ) и материалы на их основе обладают рядом перспективных свойств, отличными от макро материалов, благодаря чему находят применение в различных областях науки и техники, таких как: химия, физика, биология, медицина, нанотехнологии, биотехнологии, а также смежных областях [1]. Для решения биохимических задач необходимо сочетание свойств НЧ и функциональной поверхности. Также возможна модификация НЧ молекулами лекарственных препаратов для достижения терапевтического эффекта [2]. В последние годы значительное внимание уделяется исследованиям свойств магнитных наноматериалов в связи с перспективами их использования в биотехнологии, медицине и для решения экологических проблем. Наибольшее практическое применение среди магнитных наночастиц нашли оксиды железа, такие как магнетит Fe_3O_4 . Для получения магнитных наночастиц используют методы термического разложения металлосодержащих соединений, химического соосаждения солей металлов, золь-гель и гидротермальные методы.

Однако одной из проблем синтеза магнитных частиц является их склонность к агрегации. Для уменьшения агломерации проводят их стабилизацию путем введения магнитных наночастиц в неорганические матрицы, такие как природные глинистые минералы подкласса слоистых силикатов. К таким минералам относится галлуазит, состоящий из многослойных алюмосиликатных нанотрубок. Благодаря низкой токсичности и биосовместимости, галлуазит находит применение в качестве экологически чистых дешевых сорбентов, носителей лекарственных средств, материалов для тканевой инженерии. Можно полагать, что интеркалирование

галлуазита магнитными наночастицами позволит получать сорбционные материалы для избирательного извлечения магнитных компонентов из жидких сред. Преимущество таких сорбентов по сравнению с немагнитными сорбентами заключается в возможности управления процессом адсорбции при помощи магнитного поля, что позволяет заменить стадию механического отделения, являющейся одной из трудоемких стадий этого процесса.

В качестве объектов исследования были использованы галлуазит (Sigma-Aldrich, США) и композит галлуазит/магнетит, полученный методом химического соосаждения солей железа в порах галлуазита. Для синтеза композита глину диспергировали в растворе гексагидрата хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тетрагидрата хлорида железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при молярном соотношении ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в растворе 2:1 в условиях интенсивного перемешивания и воздействии ультразвука. Для осаждения частиц Fe_3O_4 добавляли раствор аммиака. Затем частицы магнетизированного галлуазита были отделены внешним полем, промыты дистиллированной водой до нейтрального pH и высушены в вакууме при 70°C до сухого остатка. Полученный композит представлял собой порошок темно-коричневого цвета. Синтез «чистого» магнетита проводился аналогичным образом, но без использования галлуазита. Для оценки кристаллической структуры, текстуры, морфологии поверхности, термического поведения и намагниченности композита были использованы электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгеноструктурный анализ и магнитные измерения. При анализе распределений частиц галлуазита и магнетизированной глины по размерам, полученных методом лазерной дифракции, установлено, что галлуазит, в основном, содержит частицы с размерами от 100 до 800 нм. Наибольшую долю составляют частицы с размером от 350 до 700 нм. При модификации алюмосиликата магнетитом появляются более крупные частицы.

В соответствие с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота исследуемые галлуазит и магнетизированный галлуазит можно отнести к мезопористым материалам. Модификация силиката магнетитом приводит к незначительному снижению площади удельной поверхности от 57.4 до 53.2 $\text{m}^2/\text{г}$ и уменьшению суммарного объема пор от 1.565 до 1.142 $\text{cm}^3/\text{г}$. Снижение сорбционных

характеристик для композита, по видимому, связано с тем, что магнетит осаждается не только на поверхности, но и в порах галлуазита.

Методом сканирующей электронной микроскопии были получены электронные изображения поверхностей галлуазита и магнетизированной глины. На микрофотографии силиката наблюдаются наночастицы цилиндрической формы. Магнетизированная глина представляла собой агрегаты частиц различной морфологии с включениями магнетита. На рентгеновских дифрактограммах композита наблюдаются пики, характерные для его отдельных компонентов, такие как рефлекс (001), соответствующий межплоскостному расстоянию 0.734 нм в галлуазите, и рефлекс (311), соответствующий магнетиту.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-43-370015-р_а). Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW–2020–0010).

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования "Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований", также при выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП Ивановского государственного химико-технологического университета

Литература

- [1] Li Y., Liu J., Zhong J. 2011. International Journal of Nanomedicine 6: 2805-2819.
- [2] Khandhar A., Ferguson M., Krishnan M. 2011. Journal of Applied Physics 109: 310-313.

В.И. Дударев, профессор кафедры химии и пищевых технологий ИрННТУ, д. тех.

наук: Материал доклада посвящен исследованиям свойств магнитных наноматериалов в связи с перспективами их использования в биотехнологии, медицине и для решения экологических проблем. Авторы предположили, что интеркалирование галлуазита магнитными наночастицами позволит получать сорбционные материалы для избирательного извлечения магнитных компонентов из жидких сред. Преимущество таких сорбентов по сравнению с немагнитными сорбентами заключается в возможности управления процессом адсорбции при помощи магнитного поля, что позволяет заменить стадию механического отделения, являющейся одной из трудоемких стадий этого процесса. Получен и исследован галлуазит и магнетизированный галлуазит который отнесен к мезопористым материалам. Модификация силиката магнетитом привела к незначительному снижению площади удельной поверхности от 57.4 до 53.2 м²/г и уменьшению суммарного объема пор от 1.565 до 1.142 см³/г. Результаты работы имеют научный и практический интерес.

Доклад 73

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА С СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ И СУПЕР-ГИДРОФИЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРО-ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

Вольфович Ю.М.¹, Сосенкин В.Е.¹, Майорова Н.А.¹, Рычагов А.Ю.¹,

Баскаков С.А.², Кабачков Е.Н.², Корепанов В.И.³, Дремова Н.Н.²,

Баскакова Ю.В.², Шульга Ю.М.²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, 119071, Москва, yuvolf40@mail.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка 142432, МО

³Институт технологии микроэлектроники и высокочистых материалов РАН, Черноголовка 142432, МО

Были синтезированы аэрогели на основе политетрафторэтилена (60% и 50%) и оксида графена (40% и 50%), далее обозначенные как Т60 и Т50 соответственно. На рис. 1А и 1В изображена фотография гранул Т50 и микрофотография СЭМ гранулы Т60.

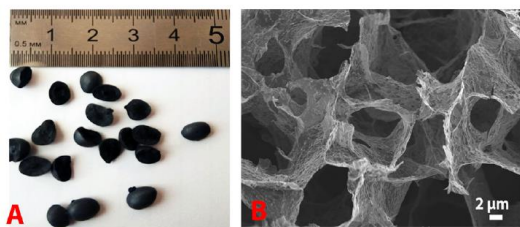


Рис. 1А. Фотография гранул Т50.

Рис.2В. Микрофотография СЭМ гранулы Т60

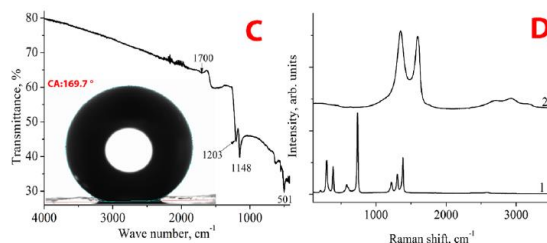


Рис.1.(С) ИК спектр для аэрогеля Т50.

Внутри: фотография капли воды на поверхности аэрогеля.

(D) Рамановский спектр аэрогеля Т50

Согласно данным методов инфракрасной спектроскопии и Рамановской спектроскопии гранулы аэрогеля содержат группы $-\text{CO}$, $-\text{COH}$, C-F и $-\text{CF}_2$ (рис. 2С и 2D). Исходя из фотографии капли воды на наружной поверхности гранул были получены углы смачивания от 166° до 170° , что означает, что наружная поверхность гранул является **супергидрофобной**.

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств внутри аэрогелей был применен разработанный нами ранее метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [1], который позволяет измерять поры в максимально широком диапазоне ~ от 1 нм до более чем 100 мкм, т.е. в диапазоне более 5 порядков, а также исследовать гидрофильно-гидрофобные свойства. МЭКП признан IUPAC.

На рис. 2А и 2В приведены интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для образцов Т60 (А) и Т50 (В) против $\log r^*$ для октана (1) и воды. По оси абсцисс отложены величины логарифма эффективного радиуса пор $r^* = r/\cos \theta_w$, где r – истинный радиус пор, измеренный по октану, а θ_w – контактный угол смачивания водой.

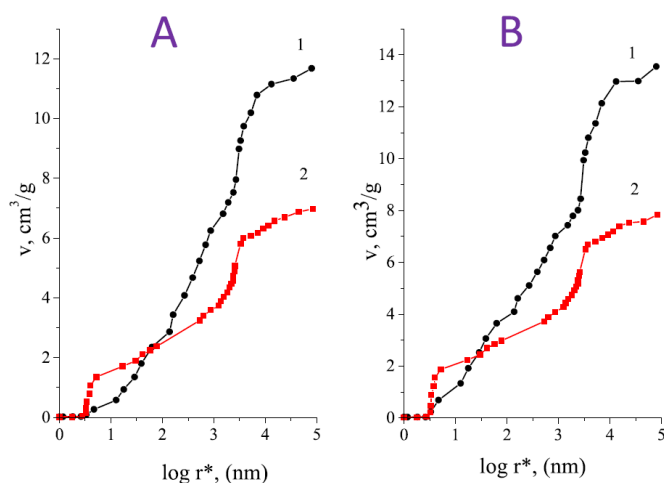


Рис. 2А и 2В. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для образцов Т60 (А) и Т50 (В) против $\log r^*$ для октана (1) и воды (2).

Как видно из этих рисунков, порометрические кривые, измеренные по октану и воде, пересекаются в области мезопор. Поскольку октан, как известно, практически идеально смачивает все материалы, то для него $\theta_w \sim 0$; и, следовательно, пересечение кривых в данном случае означает, что оба образца аэрогеля в области мелких пор (~ от 3 до 56 нм) смачиваются водой намного лучше, чем октаном. Такое явление можно назвать «супергидрофильностью» внутренней структуры аэрогелей. Его можно объяснить набуханием в воде этих аэрогелей вследствие гидратации поверхностных групп $-\text{CO}_2-$, $-\text{SO}_3\text{H}$, наличие которых было установлен методами ИК и Рамановской спектроскопии. Супергидрофобность наружной поверхности аэрогелей объясняется тем, что

гидрофильные группы $-\text{CO}$, $-\text{CONH}$ обращены внутрь гранул, а снаружи остаются гидрофобные группы $-\text{CF}_2-$.

Дополнительным (кроме порометрического) способом доказательства наличия гидрофильных пор в образцах T50 и T60 стали электрохимические измерения в водных растворах, а именно, измерения циклических вольтфарадных (CVF) кривых в H_2SO_4 . Из этих измерений следует, что максимальные величины (при $\omega = 1\text{ мВ/с}$) удельной емкости равны 12.5 и 7 Ф/г для T50 и T60 или в расчете на массу rGO aerogel – 25 и 17.5 Ф/г, соответственно.

Электровосстановление молекулярного кислорода в топливных элементах, как известно, происходит на газодиффузионном электроде, содержащем как жидкостные (гидрофильные), так и газообразные (гидрофобные) поры. Как следует из порометрических данных, оба исследованных образца аэрогеля удовлетворяют этим условиям. Поэтому мы исследовали эту реакцию на платине, нанесенной на образцы аэрогелей T50 и T60. Эти образцы были испытаны в качестве носителя для платинового катализатора в количестве 14 мкг/см^2 с использованием метода вращающегося дискового электрода. Его продували кислородом при атмосферном давлении. Потенциал рабочего электрода сканировали в диапазоне 0.0–1.2 В со скоростью от 5 до 50 мВ /с. Электроды с носителями в виде аэрогелей и взятый для сравнения электрод с коммерческим носителем Pt/Vulcan XC-72 были приготовлены по одинаковой методике.

На рис. 3 представлены катодные поляризационные кривые восстановления кислорода при нанесении платины на пленку аэрогеля T50 (кривые 2–6) при различных скоростях вращения электродов в растворе серной кислоты, насыщенном кислородом. Для сравнения приведена аналогичная зависимость, полученная на обычном катализаторе Pt/Vulcan XC-72 (кривая 1). Как видим, ток возрастает с увеличением скорости вращения дискового электрода.

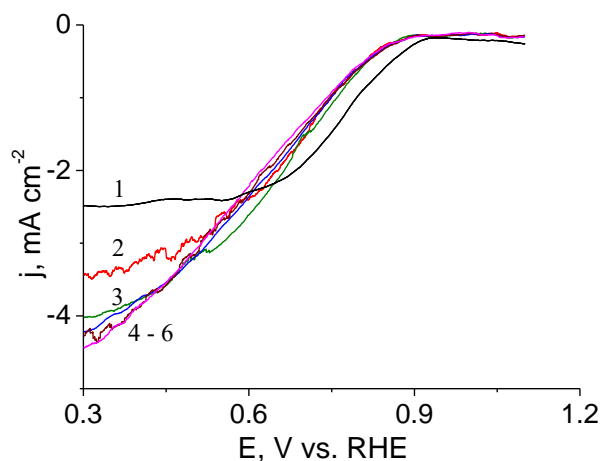


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления кислорода на обычном платиновом катализаторе Pt (20%) / Vulcan XC-72 (1) и на платине, электроосажденной на аэрогель T50 (2-6) в 0,5 М H₂SO₄. насыщенный кислородом при атмосферном давлении, полученный при скорости вращения электрода (об / мин): 600 (1, 2); 900 (3); 1350 (4); 1750 (5); и 2500 (6).

Из рис.3 следует, что предельные диффузионные токи на платине, нанесенной на исследуемые композиты, выше, чем на стандартном катализаторе Pt/Vulcan XC-72, что объясняется супергидрофобными свойствами поверхности этих нанокompозитов, а также наличием супергидрофильных пор. Это делает аэрогели PTFE/rGO перспективными носителями катализаторов для современных топливных элементов.

Литература

1. Yu.M. Volkovich, A.N. Filippov, V.S. Bagotsky. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. *Springer Publisher*, 2014. London

И.А. Кировская, проф. кафедры химии и химической технологии ОмГТУ, д. хим. наук: Материалы, представленные группой названных авторов, интересны и актуальны.

Доклад 74

ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ АРГОН-КИСЛОРОД

Решетникова Ю.А.¹, Дудолодов А.О.¹, Алехина М.Б.¹, Иванов А.Г.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9

²Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений

105118, Москва, шоссе Энтузиастов, 38, mbalekhina@yandex.ru

При получении кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции с использованием цеолитов чистота получаемого продукта составляет не более 95 %, основной примесью является аргон по причине близких адсорбционных свойств кислорода и аргона. Для дальнейшего разделения получаемой газовой смеси кислород-аргон с получением на выходе целевого продукта – кислорода чистотой 99 % и более, необходимо применить адсорбент с высокой избирательностью к аргону.

Кремнийорганические полимеры – полиорганосилоксаны были исследованы в качестве адсорбентов для разделения газовой смеси O₂-Ar. Эти материалы состоят из полисилоксанового каркаса, на поверхности которого находятся органические группы, связанные с ним гидролитически устойчивыми связями ≡Si–C≡. При этом органическая составляющая определяет адсорбционные свойства поверхности таких материалов, а неорганическая – формирует их структуру, придает им термическую устойчивость и механическую прочность. Целью работы являлось получение полиорганосилоксанов, содержащих различные функциональные группы и изучение их адсорбционных свойств по макрокомпонентам воздуха. Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд задач: 1) подобрать наилучшие условия синтеза микроструктурированных полиорганосилоксанов, модифицированных различными функциональными группами; 2) получить на их основе адсорбенты; 3) исследовать влияние той или иной функциональной группы в образцах на адсорбционную емкость по аргону и кислороду.

В качестве базовой методики была выбрана схема «золь-гель» процесса, направленной сополиконденсации смеси реагентов. При отработке методики необходимо было подобрать условия, обеспечивающие полноценное протекание поликонденсации. Отработку проводили на образце, не содержащем органические функциональные группы, варьируя факторы, влияющие на синтез: мольное соотношение исходных реагентов (ТЭОС, дистиллированная и аммиачная вода), скорости нагревания и отгонки этанола для достижения полноты гидролиза-конденсации алкоксисилана. К ключевым критериям оценки условий протекания конденсации относятся время достижения равновесия, средний размер частиц и содержание спирта в отгоне. В результате нами были выбраны наилучшие условия с оптимальными показателями времени отгонки и выхода продукта. На основе отработанной методики синтеза были получены образцы полиорганосилоксанов с различными функциональными группами. Все образцы были получены в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС). Частицы полученных адсорбентов имели мономодальное распределение, средний диаметр частиц полученных образцов 2 мкм. Образцы обладали микро-мезопористой структурой. В табл. 1 приведены структурно-энергетические характеристики, рассчитанные по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77К, для образца полиорганосилоксана с имидазольными группами. Перед измерением изотерм проводили дегазацию образца при 30°C и остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в течение 12 ч.

Таблица 1. Параметры пористой структуры образца силсесквиоксана с имидазольными группами

Удельная поверхность $S_{БЭТ}$, м ² /г	Объем адсорбционного пространства микропор, W_0 , см ³ /г	Характеристическая энергия адсорбции E_0 , кДж/моль	Полуширина микропор: $x_0 = 12 \cdot 10^3 / E_0$, нм	Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор, V_s , см ³ /г
137	0.05	12.04	1.00	0.13

Равновесные емкости по азоту, кислороду и аргону были измерены с помощью волнометрической установки при 25°C и атмосферном давлении (табл. 2). Перед адсорбционными измерениями каждый образец был дегидратирован в токе азота при

200 °С. Значения коэффициента разделения были рассчитаны как соотношение равновесных емкостей аргона и кислорода.

Таблица 2. Равновесные величины адсорбции O₂, Ar и N₂ на полиорганосилоксанах и коэффициенты разделения смеси Ar-O₂

№ п.п.	Функциональная группа	Равновесная адсорбция при 25°С и 0.1 МПа, см ³ /г			Коэффициент разделения смеси Ar-O ₂
		кислород	аргон	азот	
1	Гидроксильная	1.8	2.5	0.9	1.4
2	2-метилимидазольная	1.2	2.6	–	2.2
3	Метильная	2.1	3.3	1.6	1.5
4	Морфолинная	3.8	3.6	1.2	0.9
5	Бензоимидазолэтильная	2.7	2.8	0.4	1.1
6	2-метилимидазолэтильная	1.5	2.5	0.8	1.7
7	Диметилпиразолильная	2.6	3.2	0.7	1.2
8	Диэтиламинометильная	2.2	5.3	–	2.4
9	Фенильная	5.3	4.7	1.4	0.9
10	Аминопропильная	4.0	3.5	1.6	0.9

По полученным данным лучший результат разделения смеси аргон-кислород показал образец, в состав которого вошла диэтиламинометильная функциональная группа, с коэффициентом разделения смеси аргон-кислород, равным 2,4. Вероятно, это связано с тем, что появление на поверхности полисилоксанового каркаса групп, содержащих метил в середине и разветвление этильных соединений на конце цепи, приводит к созданию покрытия, эффективно экранирующего остаточные силанольные группы кремнезема, которые и являются центрами сорбции кислорода.

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, темы 2.15.4.М и 2.15.7.АТП «Поиск селективных по аргону адсорбентов для разделения воздуха методом PSA».

А.В. Ларин, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и исследования сорбентов, ИФХЭ РАН, д. хим. наук: Очень интересная работа, в которой кремнийорганические полимеры - полиорганосилоксаны, были изучены в качестве адсорбентов для разделения смесей кислорода и аргона в процессах КБА. Получены полиорганосилоксаны с различными функциональными группами. В качестве базовой методики выбран «золь-гель» процесс и проведена большая работа по отработке оптимальных условий получения сорбентов. Представлено более десяти сорбентов, для которых изучены их адсорбционные характеристики и определены коэффициенты разделения смеси кислорода и аргона.

**РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ ГЛЮКОЗЫ ГРАНУЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНО
ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ
В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ**

Боровикова Л.Н.¹, Осипенко А.А.¹, Гаркушина И.С.¹

*¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт –Петербург,
Россия, Большой просп. В.О.31
E mail: diadora3@mail.ru*

Сорбция биологически активных веществ молекулярно импринтированными сорбентами сложный процесс, включающий взаимодействия сорбата не только с сорбционными центрами полимерной матрицы сорбента, но и со специально созданными высокоселективными сорбционными сайтами. Молекулярный импринтинг – метод, позволяющий формировать в матрицах сорбентов высокоселективные сорбционные сайты (импринт-сайты), конформационно соответствующие целевой молекуле. Улучшение сорбционных свойств молекулярно импринтированных сорбентов (МИПов) может быть достигнуто путем создания импринт-сайтов в поверхностном слое гранул, синтезированных методами суспензионной и эмульсионной полимеризации. В результате полученные сорбенты будут обладать не только высоко доступными сорбционными сайтами, но и улучшенной кинетикой связывания.

Целью настоящей работы являлось исследование равновесной сорбции глюкозы из физиологического раствора гранульными органо-неорганическими поверхностно молекулярно импринтированными сорбентами.

Гранульные органо-неорганические полимеры были синтезированы методом эмульсионной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) при их соотношении 80 мол. % : 20 мол. % и их суммарной концентрации 30 масс. % в реакционной среде. В качестве биогенных наночастиц был использован наночастицы нуль-валентного α - красного аморфного селена (Se), стабилизированных поли-N-винилпирролидоном (ПВП) (который предварительно синтезировался в результате окислительно–восстановительной реакции между

селенистой и аскорбиновой кислотой в присутствии ПВП ($M_w = 55$ тыс.) с 0.01 масс. % Se и 0.1 масс. % ПВП. Для формирования сложной эмульсии в момент точки золь-гель перехода в реактор вводили бутанол при соотношении водная среда/масляная среда 2 : 1 [1]. Сополимеризация протекала в течение 1 часа при комнатной температуре. Далее для завершения реакции сформировавшиеся гранулы в течение 1 ч грели на водяной бане при температуре 37°C, чтобы предотвратить термическое разрушение аморфного Se. Для повышения селективности сорбентов поверхностный сорбционный слой гибридной матрицы ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП был модифицирован методом молекулярного импринтинга введением в полимеризационную среду молекул глюкозы в качестве темплата в различных концентрациях (2, 6 и 10 мол. %). Соответственно, были синтезированы поверхностно импринтированные сорбенты МИП-2, МИП-6 и МИП-10. Не импринтированные гранулы далее исследовались в качестве сорбента сравнения или контрольного полимера (КП).

При комнатной температуре (293 К) неспецифичная сорбция глюкозы на КП протекала при более высоких значениях сорбционных емкостей, чем на МИПах (рис. 1а крив.1). Ухудшение сорбции на МИПах по сравнению с КП, по всей видимости, было обусловлено снижением неспецифичного связывания за счет образования импринт-сайтов в ограниченном поверхностном слое (рис. 1а крив. 2-4). При этом, с ростом введения темплатов при синтезе наблюдалось снижение сорбционных емкостей синтезированных сорбентов. Это могло быть обусловлено одновременным уменьшением неспецифичного связывания и снижением специфичного связывания глюкозы с импринт-сайтами, поскольку импринт-сайты, сформированные при температуре 37°C, соответствовали конформации целевой молекулы при данной температуре.

При исследовании равновесной сорбции при температуре синтеза сорбентов 310 К (37°C) сорбция на МИПах протекала при большем конформационном соответствии импринт-сайтов молекулам глюкозы. Это приводило к улучшению сорбционных свойств МИПов по сравнению с КП (рис. 1б). Незначительный рост емкостей сорбции на МИП-2 по сравнению с МИП-6 и МИП-10 был, скорее всего, обусловлен низким содержанием импринт-сайтов. Одновременно с этим, емкости сорбции на МИПах

зависели немонотонно от концентрации введенных темплатов глюкозы. Наиболее высокие значения сорбционных емкостей наблюдались на МИП-6.

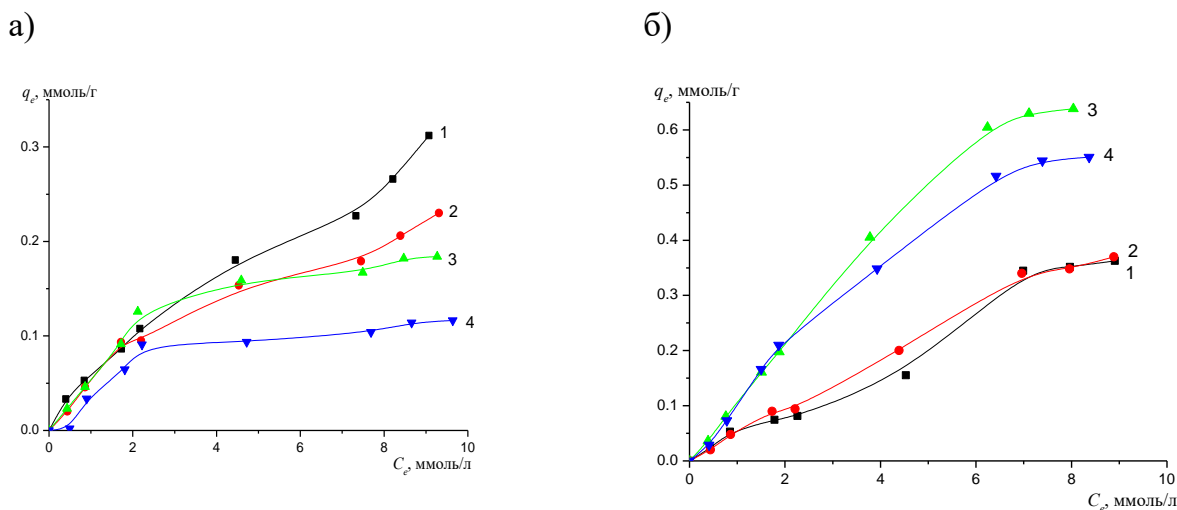


Рис. 1. Изотермы сорбции глюкозы гибридными сорбентами с различной степенью импринтинга при 293 К (а) и 310 К (б): 1 –КП; 2 – МИП-2; 3 – МИП-6; 4 – МИП-10 ($q_{\text{сорбционная}}$ емкость ммоль/л; C –равновесная концентрация глюкозы в растворе ммоль/л).

Таким образом, конформационные соответствия импринт-сайтов к целевой молекуле были обусловлены температурой проведения синтеза поверхностно импринтированных сорбентов. Следовательно, регулирование равновесных сорбционных свойств поверхностно импринтированных гранульных органико-неорганических полимерных сорбентов может быть осуществлено изменением температуры проведения синтеза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18-03-00835).

Литература

1. И.В. Полякова, Л.Н. Боровикова, А.И. Киппер, О.А. Писарев. Синтез в сложных эмульсиях органико-неорганических амфифильных сорбентов со специфичным сродством к глюкозе// Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 6. С.746-754.

Т.М. Рощина, профессор кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, д. хим. наук: В работе детально исследована сорбция глюкозы молекулярно импринтированными органико-неорганическими сорбентами с целью получения материалов с улучшенной кинетикой связывания. Особо отмечена роль температуры синтеза на свойства сорбентов.

Доклад 76

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА В СМЕСИ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СООТНОШЕНИЯ

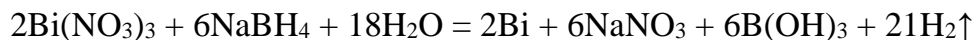
Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Гаркушина И.С.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Россия,
Большой просп. В.О. 31, anutta999@mail.ru*

Применение нанобиотехнологий при создании сорбционных материалов для лечения раневых инфекций нацелено на преодоление антибиотикорезистентности микроорганизмов путем эксплуатации специфических свойств наночастиц металлов. Цель создания таких материалов состоит в преодолении антибиотикорезистентности микроорганизмов путем использования специфических свойств наночастиц, в том числе и наночастиц металлов. Наиболее перспективными являются наночастицы висмута (Bi), проявляющие высокую антибактериальную активность в отношении *Helicobacter pylori*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* и *Staphylococcus sp.*

В связи с этим, цель работы состояла в стабилизации НЧ-Bi смесью β -циклодекстрина (β -ЦД) с поливинилпирролидоном (ПВП) и изучение их влияния на образование и агрегативную стабильность тройных комплексов. (ПВП стерически стабилизирует наночастицы, а β -ЦД формирует комплексы включения по типу «гость-хозяин»).

Синтез НЧ-Bi осуществлялся при комнатной температуре, согласно реакции:



Реакцию проводили непосредственно в среде стабилизирующей смеси β -ЦД-ПВП при 1% концентрации стабилизирующей системы в реакционной смеси. Концентрация синтезированных НЧ-Bi составляла 0.008 мас% [1]. Стабилизация НЧ-Bi комплексом β -ЦД-ПВП была исследована при варьировании соотношения β -ЦД / ПВП. Тройные системы Bi- β -ЦД-ПВП характеризовались унимодальным распределением по размеру (таблица 1). При этом максимальным временем сохранения агрегативной стабильности

(в течение 20 суток) обладали системы, полученные при соотношениях β -ЦД/ПВП = 10/90 и 90/10.

Таблица 1. Влияние концентрационного соотношения β -ЦД/ПВП на гидродинамические радиусы тройных комплексов Vi- β -ЦД-ПВП. $C_{Vi}=0.008$ масс.%; $C_{\beta\text{-ЦД-ПВП}}=1.0$ масс%.

β -ЦД/ПВП, масс%/масс%	R_h , нм
10 / 90	174.2 \pm 17.4
20 / 80	184.4 \pm 14.7
30 / 70	257.5 \pm 23.1
40 / 60	247.6 \pm 19.7
50 / 50	90.5 \pm 8.1
60 / 40	107.6 \pm 9.6
70 / 30	134.5 \pm 13.4
80 / 20	110.4 \pm 8.8
90 / 10	90.2 \pm 7.2

На основании анализа полученных данных было установлено, что формирование тройных комплексов липофильных НЧ-Vi с β -ЦД и ПВП могло осуществляться как путем стерической стабилизации при распределении молекул ПВП на поверхности наночастиц, так и при включении наночастиц в гидрофобные полости молекул олигосахарида в зависимости от концентрационного соотношения β -ЦД/ПВП в тройных комплексах Vi- β -ЦД-ПВП. Приведенные данные трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), показывают различие образующихся частиц в зависимости от концентрационного соотношения β -ЦД/ПВП (рис.1). При избытке молекул ПВП в комплексе (β -ЦД/ПВП = 10/90) стерическая стабилизация НЧ-Vi, по всей видимости, осуществлялась преимущественно посредством связывания молекул ПВП с поверхностью наночастиц.

При избытке молекул β -ЦД в комплексе (β -ЦД/ПВП = 90/10), молекул ПВП становилось недостаточно для стерической стабилизации НЧ-Vi. Поэтому, можно предположить, что взаимодействие β -ЦД с молекулами ПВП предотвращало

образование молекулами β -ЦД ассоциатов, при увеличении его концентрации в растворе [2]. Это способствовало формированию комплексов включения.

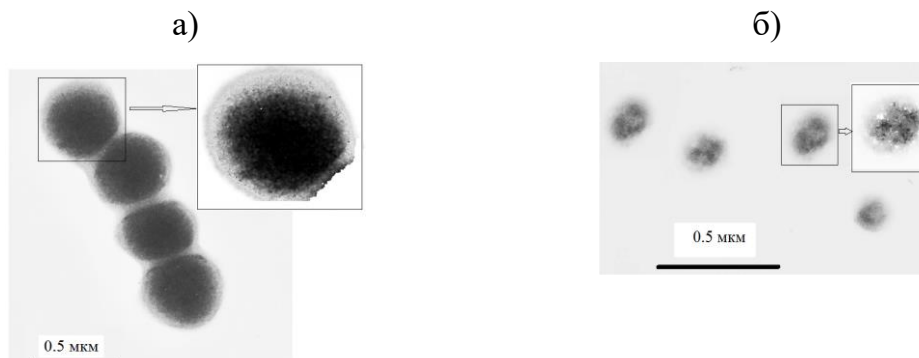


Рис. 1. ТЭМ изображения тройных комплексов Vi- β -ЦД-ПВП при концентрационных соотношениях β -ЦД/ПВП, равных 10/90 (а) и 90/10 (б) мас%.

Таким образом, при стабилизации наночастиц Vi смесью β -ЦД и ПВП образуется тройной наноконкомплекс, имеющий структуру «оболочка–ядро» (рис. 1). На рис. 1а наблюдается образование агрегатов, за счет взаимодействия оболочки наночастиц, состоящих из ПВП. В присутствии большой концентрации β -ЦД и ПВП (рис.1б) образования агрегатов не наблюдается. Были определены концентрационные соотношения β -ЦД и ПВП для формирования агрегативно устойчивых комплексов Vi- β -ЦД-ПВП. В дальнейшем эти комплексы будут использованы в качестве лиганда с групповой специфичностью, содержащего антибактериальный агент с целью создания сорбционных материалов для лечения раневых инфекций

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18-03-00835).

Литература

1. Л.Н. Боровикова, И.В. Полякова, Е.М. Коротких, В.К. Лаврентьев, А.И. Киппер, О.А. Писарев Синтез и стабилизация наночастиц висмута в водных растворах // Ж. физ. хим. 2018. Т. 92. № 11. С. 1760–1764.
2. Sikdera T., Rahmand M., Jakariya et al. Remediation of water pollution with native cyclodextrins and modified cyclodextrins: A comparative overview and perspectives // Chem. Eng. J. 2019. V. 355. № 3. P. 920.

М.Б. Алехина, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, д. хим. наук: Работа актуальна, обладает новизной и практической значимостью. Цель работы конкретна и

состояла в стабилизации НЧ-Vi смесью β -циклодекстрина (β -ЦД) с поливинилпирролидоном (ПВП) и изучение их влияния на образование и агрегативную стабильность тройных комплексов. В результате были определены концентрационные соотношения β -ЦД и ПВП для формирования агрегативно устойчивых комплексов Vi- β -ЦД-ПВП. В дальнейшем эти комплексы будут использованы для создания сорбционных материалов для лечения раневых инфекций.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДОСТУПНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Кривонос О.И., Райская Е.А., Бельская О.Б.

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
644040 ул. Нефтезаводская, 54 Омск, Россия
e-mail: oksana@ihcp.ru*

Сорбционная очистка поверхности воды от нефти и нефтепродуктов остается актуальной задачей, инициирующей работы по созданию новых эффективных сорбентов. Наряду с основными требованиями к нефтесорбентам, такими как хорошая плавучесть и высокая емкость, не менее важными являются достаточная ресурсная база и простота технологии их изготовления, доступность и низкая стоимость [1]. Поэтому использование органического сырья (торф, сапрпель, растительная биомасса) и отходов агрокомплекса и промышленного производства для разработки сорбционных материалов в ряде случаев может являться альтернативой традиционным углеродным и синтетическим нефтесорбентам [2–4].

Ранее нами были синтезированы и испытаны в сорбции сырой нефти и продуктов нефтехимии с поверхности пресной воды сорбенты на основе сапрпеля, широко распространенного органического сырья на территории Омской области [5]. Установлено, что наилучшими показателями по сорбции нефти и плавучести характеризуются образцы, полученные при термообработке сапрпелей органического типа. В ходе термоактивации при 300 °С происходит удаление легколетучих соединений и повышается доступность абсорбционного пространства.

В настоящем исследовании была изучена возможность использования для очистки водной поверхности от гидрофобных поллютантов адсорбентов на основе торфа (Т), торфосапрпеля (Тс) и листового опада (Л). Последний, являясь возобновляемым сырьем с высоким содержанием целлюлозы, образуется в больших количествах, но до сих пор не нашел рационального использования.

Синтез сорбентов проводили в трубчатой электропечи в инертной среде, со скоростью подачи газа 100–120 мл/мин при температурах 110 и 300°C в течение 1 часа. В ходе работы изучены основные физико-химические, текстурные, а также адсорбционные характеристики материалов – нефтеёмкость, влагоёмкость, плавучесть для двух фракций 0.5–1.0 мм и 1.0–2.5 мм. В качестве сорбатов-загрязнителей использованы: сырая нефть ($\rho=0.880$ г/см³) Тюменского месторождения, дизельное топливо ($\rho=0.839$ г/см³) фирмы «Лукойл» и бензин АИ-92 ($\rho=0.709$ г/см³).

Проведенные исследования показали принципиальную возможность применения выбранных природных органических материалов для получения сорбентов для очистки поверхности акватории (как пресной, так и солёной) от сырой нефти и светлых нефтепродуктов (дизельного топлива и бензина).

Показано, что увеличение температуры обработки до 300°C приводит к увеличению удельной поверхности всех испытанных адсорбентов, для Л с 9 до 84 м²/г; Т с 9 до 57 м²/г; Тс с 8 до 47 м²/г. При этом, наблюдается рост адсорбционной ёмкости по сырой нефти (н), бензину (б) и дизельному топливу (дт) (Е), для Л с 5.7 до 7.7 г_н/г_с, с 6.8 до 7.4 г_б/г_с, с 7.2 до 9.3 г_{дт}/г_с; для Т с 9.3 до 9.8 г_н/г_с, с 5.3 до 7.0 г_б/г_с, с 7.4 до 9.0 г_{дт}/г_с. Отмечено, что эффективность удаления исследуемых сорбатов-загрязнителей с поверхности морской воды несколько ниже, чем с поверхности пресной воды.

Изучена возможность регенерации использованных сорбционных материалов и последующего их повторного применения для сорбции нефти с поверхности пресной воды. Несмотря на снижение сорбционной емкости, полученные образцы могут использоваться в качестве нефтесорбентов не менее трех циклов с промежуточной окислительной регенерацией (450°C, воздух).

Значения по ёмкости E (г_н/г_с) для сорбентов, исследованных в нашей работе, сопоставимы, а в некоторых случаях превосходят характеристики сорбентов на основе природных материалов, традиционно применяемых для сбора нефти с поверхности воды (см. Таблица). При этом, отмечаются более низкие значения суммарного объема пор по воде $\sum V_{пор}^{H_2O}$ (см³/г).

Таблица. Основные показатели сорбентов в сравнении с известными аналогами на основе природного органического сырья для сбора нефти

Сырье	$E, \Gamma_{\text{н}}/\Gamma_{\text{с}}$	$\sum V_{\text{пор}}^{\text{H}_2\text{O}}, \text{см}^3/\Gamma$
Солома пшеничная (сечка)	4.1	4.3
Древесные опилки	1.7	4.3
Шелуха гречихи	≤ 3.5	2.2
Лигнин гидролизный	≤ 3.0	4.1
Уголь бурый измельченный	1 – 2	0.2
Мох сухой	≤ 5.8	≤ 3.5
Сапропель (300 °С)	≤ 2.7	≤ 0.9
Листовой опад (300 °С)	7.7	1.1
Торф (300 °С)	9.8	1.3
Торфосапропель (300 °С)	5.1	0.9

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП "Национальный центр исследования катализаторов" Института катализа СО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-19-119061490024-3).

Список литературы

1. Каменщиков Ф.А. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта / Ф.А.Каменщиков, Е.И.Богомольный. - М. – Ижевск, 2006. – 528 с.
2. Koganovsky, A.M., Levchenko, T.M., Roda, I.G., & Marutovski, R.M., Adsorption technology of wastewater treatment. Kiev: Technics 1981; 175
3. Bogayev, A.V., Lebedev, I.A., Karchevsky, D.F., Berestennikov, D.A., & Vtorushina, O.O., Obtaining active coals from the shell of pine nuts. Polzunovsky Gazette, 2013; 1: 282-284.

4. A.V., Rudkovsky, O. Yu. Fetisova, N.V. Chesnokov. Sorption of Oil Products by Carbon Sorbents from Siberian Larch Bark. J. of Siberian Federal University. Chemistry 1 2016 (9) 109-118.
5. Krivonos O.I., Zaporogan S.D., Raiskaya E.A., Belskaya O.B. Sapropels as a source of sorbents for cleaning the surface of water areas from petroleum products. AIP Conference Proceedings. 2019. V.2143. P.020051.

Н.И. Богданович, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств САФУ М.В. Ломоносова», д. тех. наук: Доклад не отличается оригинальностью и содержанием принципиально новых экспериментальных данных, однако в нем предпринята попытка систематизировать имеющиеся данные об использовании различных материалов растительного происхождения для сбора нефтепродуктов с поверхности воды. Подобная задача актуальна для очень многих регионов России, а значит может представлять практический интерес.

Дацко Т.Я., ведущий научн. сотрудник Института Прикладной Физики, Молдова, канд. хим. наук: Работа посвящена получению, исследованию свойств и применению сорбентов на основе природного сырья-торфа(Т), торфосапропеля (Тс) и листового опала(Л). Показано, что прокаливание образцов выше 300° С приводит к увеличению удельной поверхности. Представлены физико- химические характеристики образцов (плавучесть, влагемкость и др.). Адсорбционная емкость термообработанных образцов по отношению к нефти, дизельному топливу и бензину сопоставима или даже выше ,чем таковая для традиционных материалов на основе растительного сырья. Показана возможность регенерации образцов и их последующее многократное использование при очистке вышеназванных гидрофобных сорбатов. Работа содержит полезную информацию и представляет интерес для исследователей, занимающихся очисткой вод от нефти и жидких продуктов ее переработки.

ВОДНЫЙ РАСТВОР ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ КАК РАБОЧАЯ ЖИДКОСТЬ В АДСОРБЦИОННОМ ЦИКЛЕ “ТЕПЛО ИЗ ХОЛОДА”

Гирник И.С., Аристов Ю.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск,
пр. Лаврентьева, 5, e-mail: girnik@catalysis.ru*

Системы адсорбционного преобразования низкотемпературной теплоты (АПТ) являются перспективными для использования возобновляемых источников тепла и тепловых отходов для нагрева помещений и кондиционирования воздуха. Наиболее часто в качестве адсорбтива используют воду из-за её большой теплоты испарения, что важно для получения высокой эффективности преобразования тепла. Однако образование льда при температуре ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ препятствует применению воды в АПТ, работающих при $T < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, как, например, в новом цикле "Тепло из Холода" (ТепХол) [1]. Этот цикл предложен для генерации тепла в холодных регионах Земли. Его особенностью является использование зимой низкой температуры окружающей среды $T_L = (-20\text{ }^{\circ}\text{C}) - (-50\text{ }^{\circ}\text{C})$ для регенерации адсорбента (стадия 4–1 на рис. 1) путем сброса давления $P_4 \rightarrow P_1$ при постоянной температуре T_M .

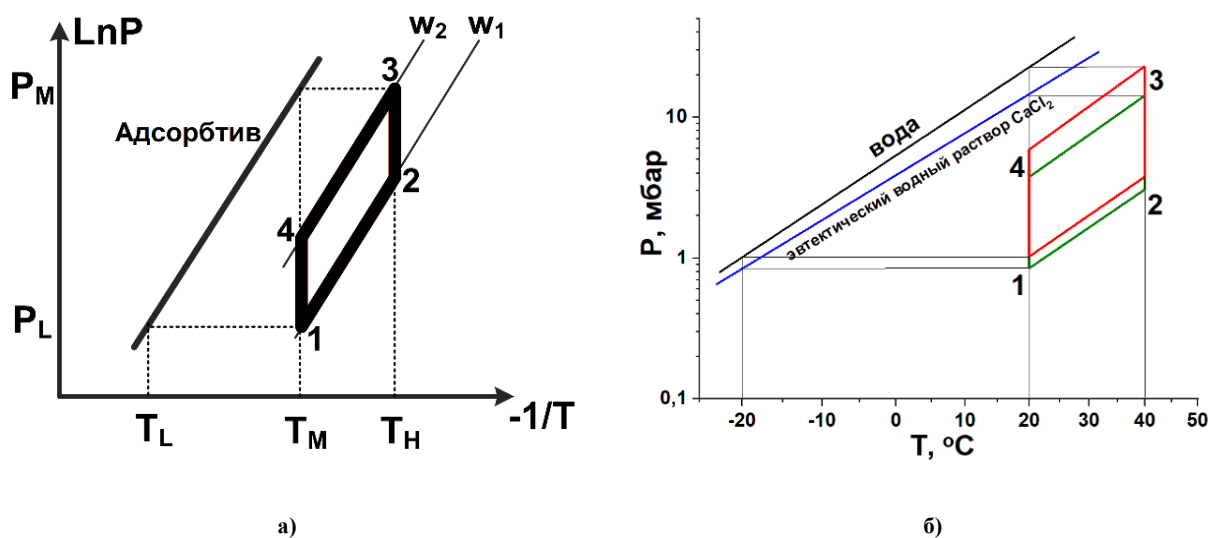


Рис. 1. P-T диаграмма цикла ТепХол (а); сравнение циклов ТепХол для чистой воды и эвтектического водного раствора CaCl_2 (б).

В первых прототипах устройства ТепХол в качестве адсорбтива применяли метанол, который обладает более низкой, чем вода, теплотой испарения, но не замерзает до $T = -97.6^{\circ}\text{C}$. Целью этой работы является термодинамическое и динамическое исследование возможности замены в испарителе/конденсаторе устройства ТепХол метанола на эвтектический водный раствор CaCl_2 (29.9 масс.%) [2]. Этот раствор имеет гораздо более низкую, чем вода, температуру замерзания (-55.5°C) и гораздо более высокую, чем метанол, теплоту испарения. В качестве модельного адсорбента для термодинамического анализа использовали композиты LiCl/silica и $\text{CaCl}_2/silica$ [3], а для динамического – эти композиты и микропористый силикагель Siogel [4].

Термодинамический анализ проведен для прототипа АПТ, который был ранее исследован в [5]. Он показал, что использование раствора позволяет получить значительно больше полезного тепла $Q_{\text{п}}$ (870 Дж/г композита против 520 Дж/г; рис. 2) для цикла ТепХол с граничными температурами $T_{\text{L}}/T_{\text{M}}/T_{\text{H}} = -20/20/40^{\circ}\text{C}$, чем при использовании метанола.

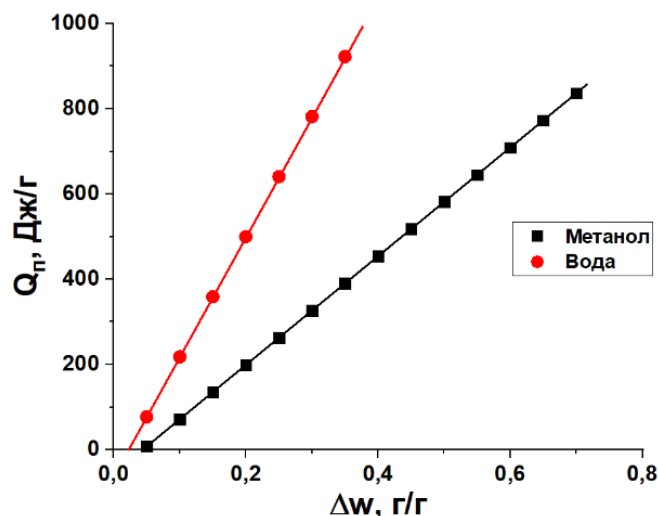


Рис. 2. Полезное тепло $Q_{\text{п}}$, генерируемое в цикле ТепХол для воды и метанола в качестве адсорбтива и композита LiCl/silica в качестве адсорбента, а зависимости от удельной массы метанола, обмениваемой в цикле

Вместе с тем, давление насыщенных паров над раствором соли гораздо ниже, чем над метанолом, что может привести к замедлению процессов адсорбции/десорбции и, как следствие, уменьшению удельной мощности генерации тепла. Динамика изотермической адсорбции и десорбции воды на силикагеле Siogel исследована для

фракции адсорбента с размерами гранул 0.4–0.5 мм, лежащих на поверхности адсорбера в кольце диаметром 16 мм (массе навески 90 мг). Из начального участка кинетических кривых адсорбции и десорбции (рис. 3) оценена максимальная удельная мощность генерации тепла, которая составляет 11.7 ± 1.0 и 2.5 ± 0.5 кВт/кг, соответственно. Обе эти величины показывают возможность создания компактного и эффективного устройства ТепХол с водой в качестве адсорбтива.

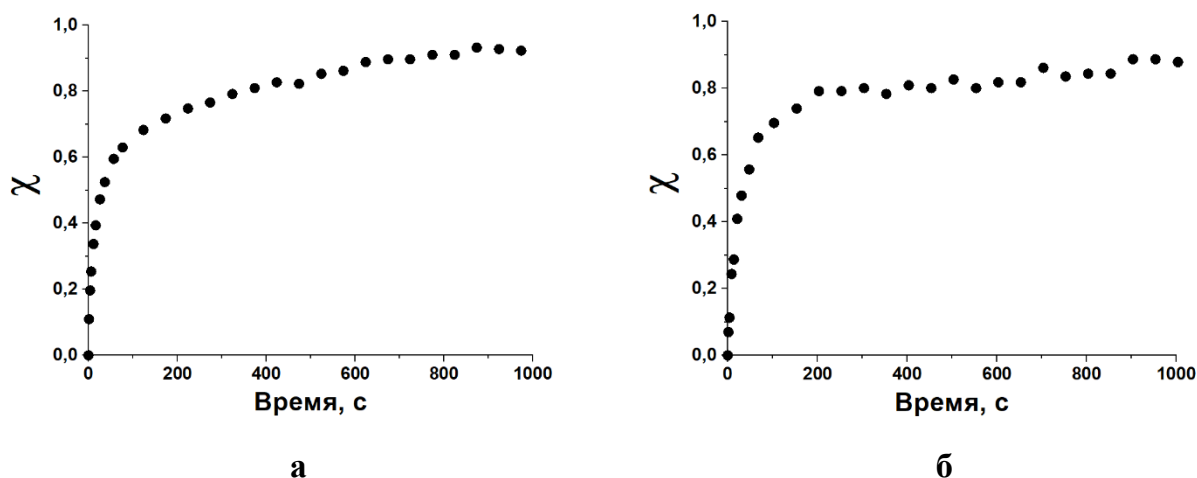


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции (а) и десорбции (б) воды микропористым силикагелем Siogel в условиях цикла ТепХол.

Отметим, что десорбцию воды в исследованном цикле инициировали сбросом давления паров воды над адсорбентом с 3.7 до 0.8 мбар; то есть даже при столь низком давлении и малой разности давлений (2.9 мбар) можно получить высокую начальную мощность преобразования тепла.

Таким образом, замена метанола на водный раствор соли в качестве рабочей жидкости в устройстве ТепХол, работающем при температуре ниже 0°C , может быть выгодна с термодинамической и приемлема с динамической точки зрения.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 16-19-10259).

Список литературы:

1. Aristov Yu. I. // Applied Thermal Engineering. 2017, V. 124, P. 521-524.
2. Aristov, Y.I. Nanocomposite Sorbents for Multiple Applications, 2020.
3. Conde, M.R. // International Journal of Thermal Sciences. 2004, V. 43, P. 367–382.
4. Sapienza, A // Renewable Energy. 2017, V. 110, P. 40-46.

5. Tokarev M.M. // Energies. 2019, V. 12, P. 4037.

**Фомкин А.А., заведующий Лабораторией сорбционных процессов ИФХЭ РАН,
доктор физ.-мат. наук:**

Работа посвящена исследованию возможности замены в испарителе/конденсаторе устройства «ТепХол» метанола на эвтектический водный раствор CaCl_2 (29.9 масс.%). В качестве модельного адсорбента для термодинамического анализа использовали композиты LiCl/silica и $\text{CaCl}_2/silica$, а для динамического – эти композиты и микропористый силикагель Siogel. Интересная и перспективная работа.

ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ СИСТЕМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИРУЛЕНОВ COVID-19

Симонов В.Н.^{1,2}, Фомкин А.А.¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
115409, Ленинский проспект, 31, simonov.valer@yandex.ru

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115419, Каширское ш.31

Пандемия COVID-19 подчеркнула необходимость использования цифровой инфраструктуры для удаленного мониторинга пациентов. Поскольку применение новых вирусных тестов сопряжено с большими временами постановки диагнозов, имеется большая необходимость в разработке новых методов быстрого и надежного обнаружении заболевания. Это позволит обеспечить более надежный мониторинг здоровья отдельных людей и населения за счет разработки новых портативных цифровых датчиков и систем. Такие устройства могут обнаруживать и предупреждать пользователей о возможной инфекции SARS-CoV-2 до того, как у них разовьются клинические симптомы. В [1] описываются клинически значимые физиологические показатели, которые играют важную роль в отслеживании здоровья, стабильности и выздоровления людей с COVID-19. К таким показателям отнесены: частота сердцебиения, сердечный ритм, изменчивость сердечного ритма, частота пульса в состоянии покоя, частота дыхания, температура кожи, насыщение крови кислородом. Все эти параметры являются косвенными. Необходима технология прямого контроля наличия у человека вируленов COVID-19. В данной работе рассматривается возможность использования недавно разработанного пьезорезонансного адсорбционного сенсора микроконцентрации веществ [2].

Сенсор представляет собой пьезоэлектрический резонатор в виде пьезоэлемента (рис.1), совершающего колебания растяжения-сжатия, к одному из торцов которого прикреплен адсорбент в виде фрагмента активированного угля. Возбуждение колебаний совершается подачей посредством проводников переменного электрического напряжения на электроды сенсора.

Изменение частоты колебаний пьезоэлемента с нанесенным углеродным пористым селективным к вирусу COVID-19 адсорбентом, может быть использовано для определения наличия вируса в выдыхаемом воздухе у человека, а также в окружающей газо-воздушной атмосфере.

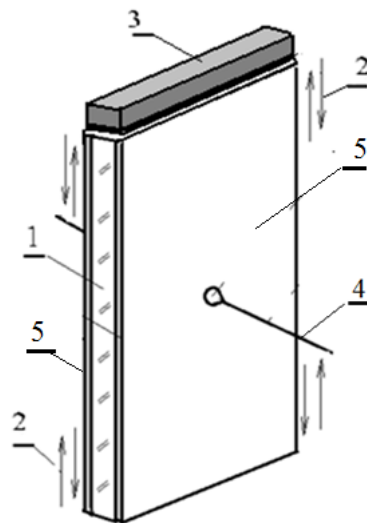


Рис.1. Пьезорезонансный сенсор микроконцентрации веществ.

1 - пьезоэлемент, 2 - направление колебательных смещений, 3 - адсорбент, 4 - проводник, 5 – электроды.

Использование углеродного гидрофобного адсорбента имеет следующие преимущества. Во-первых, размеры пор в области макропор (100–200 нм) такого адсорбента близки к размерам вируса (60–140 нм)[3], что позволяет получить не только достаточную чувствительность сенсора, но и его селективность. Во-вторых, такой сенсор показал высокую чувствительность, например, в задаче контроля микроконцентраций паров ацетона в выдыхаемом воздухе больных сахарным диабетом.

Ориентируясь на данные по «эффективной дозе» вирусов, которая может привести к заболеванию, можно оценить перспективы применимости сенсора для рассматриваемой задачи. «Эффективная доза» зависит от многих факторов и лежит в пределах от десятков тысяч до сотен тысяч вирусов (ВИР) [4]. Оценка рабочего диапазона и порога чувствительности сенсора по вирусам является актуальной и важной проблемой.

В работе проведены расчеты возможной чувствительности и рабочего диапазона пьезорезонансных сенсоров для систем идентификации вируленов COVID-19 в газовой среде. В расчетах приняли: размер вирулена 120 нм; масса $M_v = \sim 1.1 \cdot 10^{-15}$ г/ВИР; объем $V_v = \sim 9 \cdot 10^{-16}$ см³/ВИР, плотность «тела» вирулена ~ 1.0 г/см³ (как у полимеров). Масса активного угля, нанесенного на сенсор, при которой относительная частотная нестабильность сенсора составляет $\sim 10^{-7}$ отн.ед., не должна превышать $\sim 0.2\%$ от массы пьезоэлемента. Для сенсора с частотой 1 МГц и массой $0.9 \cdot 10^{-4}$ г это составляет $\sim 0.2 \cdot 10^{-2} \cdot 0.9 \cdot 10^{-4}$ г = $\sim 0.18 \cdot 10^{-6}$ г. Удельный объем макропор может быть принят ~ 0.1 см³/г [5]. Объем пор $V_{п}$ в таком количестве активного угля равен $V_{п} = \sim 0.1$ см³/г $\cdot 0.18 \cdot 10^{-6}$ г = $1.8 \cdot 10^{-8}$ см³. Тогда количество вируленов N , которое может поместиться в объеме пор, равно $N = V_{п}/V_v = 1.8 \cdot 10^{-8}$ см³/ $9 \cdot 10^{-16}$ см³/ВИР = $2 \cdot 10^7$ ВИР, т.е. рабочий диапазон сенсора составляет 20 млн. вируленов. Это на несколько порядков больше, чем упомянутая «эффективная доза» вируленов, т.е. сенсор может обладать широким рабочим диапазоном.

Масса сенсора частотой 1 МГц составляет $9 \cdot 10^{-5}$ г. Тогда относительное изменение частоты сенсора при адсорбции 1-го вирулена, масса которого равна $9 \cdot 10^{-16}$ г, составит $9 \cdot 10^{-16}$ г/ВИР / $9 \cdot 10^{-5}$ г = 10^{-11} отн.ед/ВИР.

При относительной нестабильности частоты 10^{-7} , минимальное количество вируленов, которое почувствует сенсор при адсорбции их активированным углем, составит $10^{-7}/1 \cdot 10^{-11} = 10000$ ВИР. Эта величина порога чувствительности также приемлема, т.к. совпадает с нижним значением «эффективной дозы».

Динамический диапазон получим, если поделим относительное изменение частоты при максимальной адсорбированной массе вируленов, равное $\sim 2.4 \cdot 10^{-8}$ г/ $9 \cdot 10^{-5}$ г = $2.67 \cdot 10^{-4}$, на относительную нестабильность частоты: $2.67 \cdot 10^{-4}/10^{-7} = 2670$.

В заключение важно отметить, что приведенные оценки являются усредненными и не учитывают искривленности реальных изотерм адсорбции вируленов активными углями. В частности, высокая крутизна изотерм адсорбции вируленов на начальном участке, позволит повысить чувствительность сенсора.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Проект № 01201353185 и планом Научного совета РАН по физической химии (тема № 20-03-460–01).

Литература

1. Seshadri D.R., Davies E.V., Harlow E.R., Hsu J.J., Knighton S.C., Walker T.A., Voos J.E., Drummond C.K.. Wearable Sensors for COVID-19: A Call to Action to Harness Our Digital Infrastructure for Remote Patient Monitoring and Virtual Assessments. *Frontiers in Digital Health*, June 2020, V. 2, Article 8.
2. Фомкин А.А., Симонов В.Н. Пьезорезонансный сенсор микроконцентрации веществ. Патент РФ № 2 722 975, бюл. № 16.
3. <https://www.news-medical.net/health/The-Size-of-SARS-CoV-2-Compared-to-Other-Things.aspx>
4. <https://www.m24.ru/articles/obshchestvo/27042020/156650>.
5. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Metallurgy, 2000.

М.Б. Алехина, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева, д. хим. наук: В данной работе рассматривается возможность использования пьезорезонансного адсорбционного сенсора микроконцентрации веществ. Дана оценка перспективы применимости сенсора для определения вирусов COVID-19. Интерес к работе несомненен и обусловлен актуальностью темы.

**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Кошкина О.А.¹, Арсентьев М.А.², Политова Е.Д.¹, Смолянский А.С.³,

Трахтенберг Л.И.¹

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова
РАН, Россия, 119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4*

²*АО «МЕТАКЛЭЙ Исследования и разработки», Россия, 143026 г. Москва, Технопарк
«Сколково», Большой бульвар, д. 42, стр. 1*

³*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9
Электронный адрес: olga_koshkina@mail.ru*

В настоящее время порошки облученного политетрафторэтилена (ПТФЭ) рассматриваются в качестве перспективного наполнителя для создания полимерных композиционных материалов [1]. Для установления природы модифицирующего воздействия облученных нано-/микрочастиц порошков ПТФЭ необходимо изучение сорбционных свойств облученных порошков. К сожалению, ввиду малости радиационно-индуцированных сорбционных эффектов [1], изучение сорбционных свойств порошков облученного ПТФЭ практически не проводится. Однако, недавно обнаруженные топахимические реакции кристаллов ПТФЭ, которые протекают при воздействии гамма-излучения ⁶⁰Со и приводят к росту кристалличности полимера [2], позволяют предполагать, что рассматриваемые структурные изменения могут приводить к изменению площади удельной поверхности ($S_{уд}$) и среднего размера частиц порошка ПТФЭ.

Цель настоящего исследования состояла в изучении методом низкотемпературной сорбции азота радиационно-индуцированных изменений сорбционных свойств порошков ПТФЭ.

В исследованиях использовали порошкообразный ПТФЭ марки Ф-4 ПН-90, ГОСТ10007-80. Средний размер частиц порошка необлученного ПТФЭ составлял 90 мкм. Экспериментальные образцы в виде навесок порошка ПТФЭ массой 3 г помещали в полиэтиленовые пакеты и облучали воздействием гамма-излучения изотопа ⁶⁰Со с

энергией 1,25 МэВ на радиоизотопной исследовательской установке РХМ- γ -20 (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Радиационную обработку проводили в интервале поглощённых доз от 10 до 1000 кГр при мощности дозы $1,5 \pm 0,3$ Гр/с на воздухе, при комнатной температуре. Дозиметрию осуществляли с использованием ферросульфатного дозиметра Фрикке с учётом разницы между электронными плотностями дозиметра и ПТФЭ, согласно ГОСТ 27602-88. Результаты сорбционных измерений, приведённые в табл. 1, обрабатывали в рамках модели Брунауэра – Эммет – Теллера (БЭТ).

Таблица 1 – Сорбционные характеристики исходного и γ -облученного порошка политетрафторэтилена

Доза, кГр	a_m , моль/кг*	C^*	$S_{уд}$, м ² /кг	$d_{ср}$, мкм*
0	0.121	19.624	11820.0 ± 150.1	0.2361 ± 0.0030
10	0.11	21.244	10720.0 ± 142.3	0.2603 ± 0.0035
50	0.133	17.323	12970.0 ± 78.65	0.2152 ± 0.0013
100	0.127	18.548	$12390.0 \pm 102,9$	0.2252 ± 0.0019
200	0.123	19.832	12000.0 ± 183.9	0.2326 ± 0.0036
500	0.127	18.387	12390.0 ± 120.44	$0.2252 \pm 0,0022$
1000	0.114	22.090	11120.0 ± 130.64	0.2510 ± 0.0030

Примечание: (*) Параметры уравнения БЭТ: a_m – объём монослоя молекул азота на поверхности частиц порошка ПТФЭ, моль/кг; C – отношение констант сорбционного равновесия в первом слое K_1 и константы конденсации K_L , $d_{ср}$ – средний размер частиц порошка ПТФЭ.

Как следует из рисунка 1 и таблицы 1, наиболее заметные изменения $S_{уд}$ и $d_{ср}$ наблюдаются в области доз менее 100 кГр, что согласуется с интервалом доз, в котором протекают интенсивные процессы образования и роста кристаллов ПТФЭ [2]. При этом величина эффекта радиационно-индуцированного

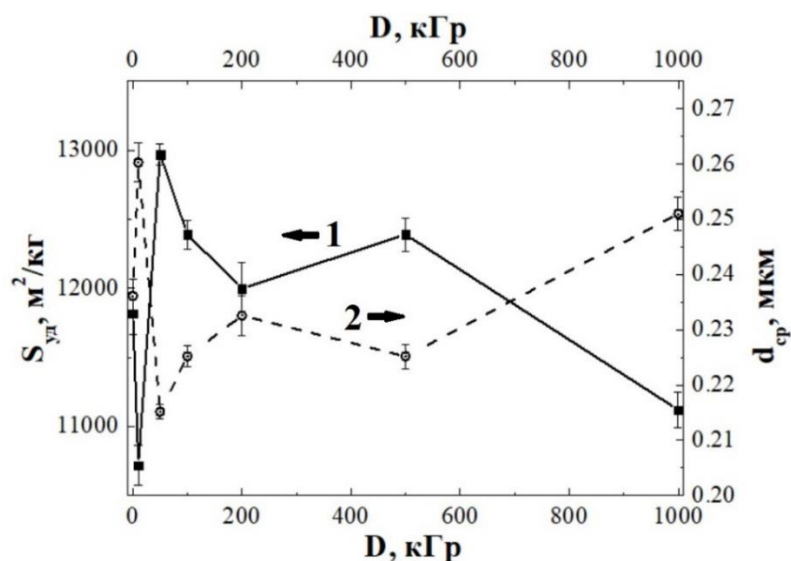


Рис. 1. Изменение площади удельной поверхности и среднего размера частиц порошков политетрафторэтилена в зависимости от поглощённой дозы изменения $S_{уд}$ составляет ~ 2000 m^2/kg (рис. 1). Это означает, что радиационно-индуцированные процессы поверхностной кристаллизации могут охватывать до $\sim 15\%$ площади поверхности частиц порошков ПТФЭ. Проведенные исследования, позволяют сделать вывод о существовании корреляции в изменении степени кристалличности облученного ПТФЭ и его поверхностных характеристик.

Данное исследование было проведено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание от 01.01.2020 № FSSM-2020-0004). Авторы благодарят А.О. Меркушкина за помощь в проведении сорбционных измерений.

Литература

1. Khan M.S., Lehmann D., Heinrich G., Franke R. // Tribological study of peroxide-cured EPDM rubber filled with electron beam irradiated PTFE powder // Wear. - 2009. - V. 266, No. 1-2. - pp. 200 - 207 DOI: 10.1016/j.wear.2008.06.014
2. Смолянский А.С., Арсентьев М.А., Рашковский А.Ю., Политова Е.Д. // Радиационно-индуцированные изменения степени кристалличности порошкообразного политетрафторэтилена // Кристаллография. – 2019. – Т. 64, №4. - с. 529 – 534 DOI: 10.1134/S0023476119040210

Т.М. Рощина, профессор кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, д. хим. наук: В связи с перспективностью применения ионизирующего излучения для изменения сорбционных характеристик порошков политетрафторэтилена авторы выполнили редкую работу, указывающую на существование корреляции в изменении степени кристалличности облученного ПТФЭ и его поверхностных характеристик. Особо хочется отметить приведенные авторами погрешности эксперимента, что встречается крайне редко.

Доклад 81

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО КАРТИРОВАНИЯ

Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,
г. Москва, Ленинский пр, 31, к. 4, ivanpic4586@gmail.com*

Сплавы на основе железа широко используются в различных областях современной техники. Одним из важных параметров, влияющих на качество сталей является их коррозионная стойкость в различных условиях.

В работе использовали масс-спектрометрический метод лазерной десорбции/ионизации для поиска коррозионно-активных соединений на примере адсорбированного из атмосферы хлора. Широко известно, что хлор является сильно реакционно-способным соединением и одним из сильнейших неорганических окислителей, который крайне негативно влияет на свойства сталей при адсорбции из атмосферы.

В работе показано, что предел определения хлора на поверхности составляет около 10 пг/мм^2 , и превышает самые чувствительные конкурентные методы на 2-3 порядка. Кроме этого, возможность импульсной поточечной ионизации используемого масс-спектрометра позволяет проводить картирование поверхности по содержанию хлора.

Область применения метода может быть расширена на любые металлические материалы для поиска коррозионно-активных соединений на поверхностях материалов. При этом для исследования не требуется сложная пробоподготовка. Для начала исследования требуется фрагмент материала, который непосредственно закрепляется на рабочей поверхности и вводится в источник для проведения масс-спектрометрического эксперимента. Такая пробоподготовка позволяет значительно сократить время анализа, а использование масс-спектрометрического оборудования обеспечивает высокую надёжность результата и чувствительность эксперимента. Показано, что метод работает и с модельными высокоактивными соединениями и является универсальным для любых материалов и идентифицируемых соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

А.В. Ларин, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и исследования сорбентов, ИФХЭ РАН, доктор хим. наук: Описывается метод поиска коррозионно-активных соединений, в данном случае хлора, на поверхности стали. Показано, что предел определения хлора составляет 10 пг/мм^2 , что превышает конкурентные методы на 2-3 (!) порядка. Отмечается, что возможность импульсной поточечной ионизации позволяет проводить картирование поверхности по содержанию хлора. Работа заслуживает высокой оценки.

**АЛГОРИТМ ПОИСКА КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ НА
ПОВЕРХНОСТЯХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИЕЙ/ИОНИЗАЦИЕЙ**

Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,
г. Москва, Ленинский пр-кт, 31, к. 4, ivanpic4586@gmail.com*

Современные конструкционные материалы – это высокотехнологичные продукты современной промышленности, к которым предъявляются высокие требования в том числе по чистоте поверхности и наличию коррозионных поражений. В настоящей работе предложен алгоритм исследования состояния поверхностей различных конструкционных материалов из любого типа сплавов. Для исследования применяли масс-спектрометрию с источником лазерной/десорбции ионизации. Благодаря импульсному режиму работы масс-анализатора возможно проведение картирования поверхности материала по содержанию любых соединений при поточечной ионизации поверхности с фиксированным шагом и числом точек на площадь. Показано, что оптимальный размер исследуемой поверхности составляет 10X10 мм при картировании с шагом 0.5 мм. Установлено, что при таком режиме картирования возможен поиск органических загрязнений на исследуемом материале. В частности, при картировании стали 3, цинка, меди и алюминия были обнаружены компоненты смазочных материалов и пластификаторов. Картирование поверхности по этим компонентам показало равномерное распределение загрязнителей.

Кроме поиска загрязнений на поверхности конструкционных материалов алгоритм может применяться для поиска коррозионных поражений и установления причин коррозии по характеру распределения продуктов окисления поверхности. Так на рисунке 1 приведён масс-спектр, зарегистрированный с медной пластины после коррозии в условиях атмосферы. Помимо технологических загрязнений в масс-спектре присутствуют кластеры меди с водой и оксиды меди во всех возможных степенях окисления.

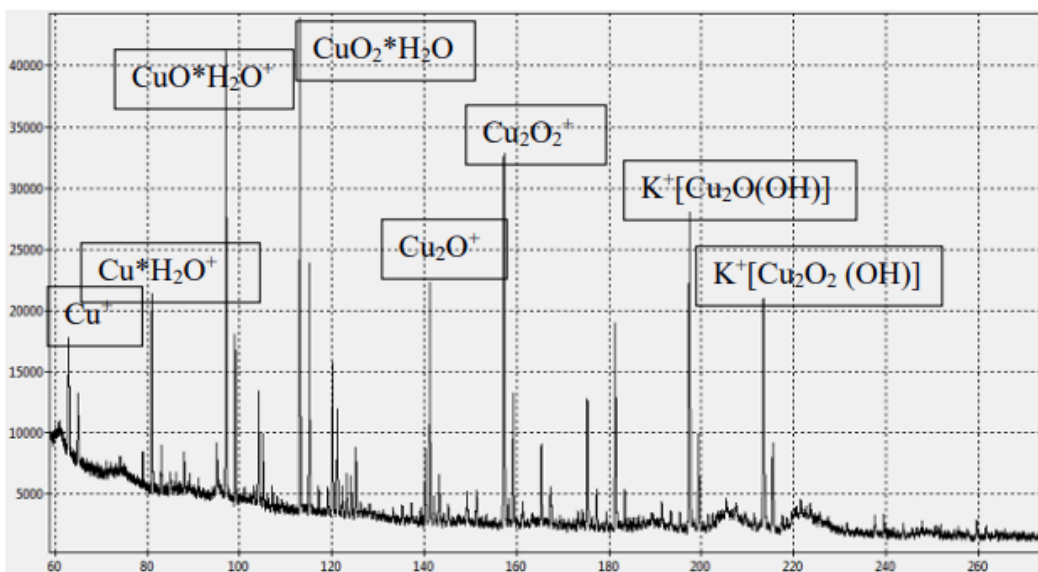


Рис. 1. Масс-спектр лазерной/десорбции ионизации с поверхности медной пластины после атмосферной коррозии в режиме регистрации положительных ионов.

Эти данные свидетельствует о протекании коррозионных процессов под действием воздуха с высокой влажностью. Неравномерный характер распределения продуктов коррозии по поверхности говорит об избирательности коррозии в зависимости от структуры и морфологии.

Работа показала незаменимость метода при необходимости быстрого скрининга поверхностей различных конструкционных материалов для поиска загрязнений, влияющих на качество материала и поиска следов коррозионного поражения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

А.В. Ларин, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и исследования сорбентов, ИФХЭ РАН, д. хим. наук: К современным конструкционным материалам предъявляются высокие требования по чистоте поверхности и наличию коррозионных поражений. Предлагается алгоритм обследования поверхности методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией. Показано, что в импульсном режиме работы масс-анализатора возможно проведение картирования поверхности материала на содержание любых соединений с высокой точностью. Приведены примеры поиска загрязнений на поверхности стали, цинка, меди и алюминия. Для поиска коррозионных поражений приведен пример анализа медной пластинки. Работа заслуживает самой высокой оценки.

АДСОРБЦИЯ КСЕНОНА ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Пулин А.Л., Фомкин А.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп 4. e-mail: alpul@mail.ru*

Активные угли из торфяного сырья находят широкое применение в промышленности, при решении проблем экологии, медицины, защиты населения в условиях чрезвычайных ситуаций. Адсорбционная технология может быть эффективно использована для селективного выделения редких газов Ne, Ne, Kr, Xe из обедненных газовых смесей. В работе исследовали микропористые углеродные адсорбенты, различающиеся удельным объемом микропор [1], с эффективным размером пор, соизмеримым с диаметром молекул Xe ($d=0.436$ нм) [2].

Для определения структурно-энергетических характеристик (СЭХ) адсорбентов использовали изотермы адсорбции азота при 77К, которые получили на установке *Autosorb iQ* фирмы *Quantachrome*. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью Теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (ТОЗМ) [2], и метода теории функционала плотности. В таблице 1 представлены структурно-энергетические характеристики исследованных адсорбентов, определенные по методу ТОЗМ.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбентов, рассчитанные по ТОЗМ.

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	D , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г
Т-3	0.49	23.5	1.02	1270
Т-3С	0.36	25.5	0.94	900

Как следует из таблицы 1 удельный объем микропор адсорбента Т-3 существенно в ~1.5 раза больше, эффективные диаметры пор выше на ~ 10%,

чем у адсорбента Т-3С. Потенциально этот адсорбент может быть использован при относительно высоком содержании ксенона в газовой смеси. Адсорбент Т-3С более подходит для адсорбции ксенона из газовых смесей с малым его содержанием, поскольку его стандартная характеристическая адсорбция выше, чем у адсорбента Т-3.

На рисунке 1 представлены зависимости объема пор $V=f(D)$ и распределения объема пор по размерам $dV/dD=f(D)$ для адсорбента Т-3, рассчитанные с применением метода теории функционала плотности.

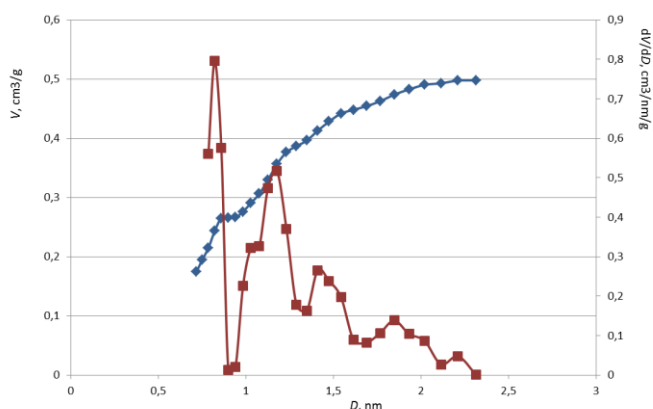


Рис. 1. Зависимости объема пор $V=f(D)$ и распределения объема пор по размерам $dV/D=f(D)$ адсорбента **Т-3**, рассчитанные с применением метода теории функционала плотности NLDFT для щелевидной модели пор.

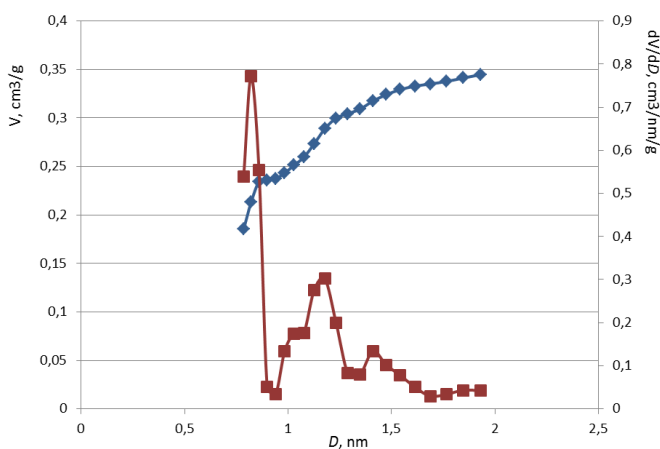


Рис. 2. Зависимости объема пор $V=f(D)$ и распределения объема пор по размерам $dV/D=f(D)$ от ширины пор для адсорбента **Т-3С**, рассчитанные с применением метода теории функционала плотности NLDFT для щелевидной модели пор.

Распределение объема пор по размерам для адсорбента с более узкими (по ТОЗМ) порами Т-3С представлено на рис. 2. Как следует из рис. 1 и 2, микропористая структура адсорбентов описывается бимодальным распределением пор по размерам $dV/dD=f(D)$ с максимумами при ширинах пор: 0.82 нм; 1.18 нм (Т-3) и 0.82 нм; 1.18 нм (Т-3С). Такие распределения вероятно связаны с генезисом адсорбентов, поскольку они получены из композита, содержащего углеродсодержащие компоненты разного происхождения [1].

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием. Проект № 01201353185 и планом Научного совета РАН по физической химии (тема № 20-03-460-01).

Литература

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000.
2. Паулинг Л. Природа химической связи. Госхимиздат, М.-Л. 1947
3. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ. 1972, 127.

А.М. Толмачев, профессор кафедры физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, д. хим. наук: Доклад посвящен исследованию структуры адсорбентов, перспективных для выделения Хе из газовых смесей. Подробно проанализировано возможное влияние структуры адсорбентов на эффективность выделения Хе, однако конкретных данных не приводится.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Е.А. Тарасенко*, И.Г. Рыльцова, М.Н. Япрынцев, О.Е. Лебедева

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, *e-mail: evg.a.tarasenko@gmail.com*

Для защиты окружающей среды от загрязнителей различной природы широко применяются сорбционные технологии с использованием различных сорбентов, таких как глины [1], природные и синтетические цеолиты [2,3], активированные угли [4,5], слоистые двойные гидроксиды [6] и т.д. В последние годы все большее внимание уделяется разработке композитных материалов, сочетающих высокую сорбционную емкость и какие-либо другие полезные свойства, например, способность к отделению от раствора методом магнитной сепарации [7].

Настоящая работа посвящена изучению сорбционных свойств магнитного сорбента, полученного на основе слоистого двойного гидроксида, по отношению к анионным красителям. Сорбент синтезирован путем соосаждения раствором гидроксида натрия нитратов магния, алюминия, кобальта (II) и железа (III) в мольном отношении 5.7:1.4:0.3:0.6 с последующей гидротермальной обработкой в течение 6 часов при температуре 140°C и давлении 1.6 атм. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученный материал является двухфазным (рис. 1). Помимо фазы со структурой гидроталькита на дифрактограмме образца детектируется наличие фазы со структурой шпинели (предположительно, CoFe_2O_4). Следует отметить, что полученный материал притягивается к магниту.

Сорбционные свойства полученного материала изучали по отношению к модельным анионным красителям конго красному и метиловому оранжевому. Остаточное содержание красителей в растворе определяли спектрофотометрически при длине волны максимумов поглощения красителей: при 499 нм для конго красного и 464 нм для метилового оранжевого.

Экспериментальные данные кинетических исследований сорбции красителей на полученном композитном материале, представленные на рис. 2, были проанализированы с использованием кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков.

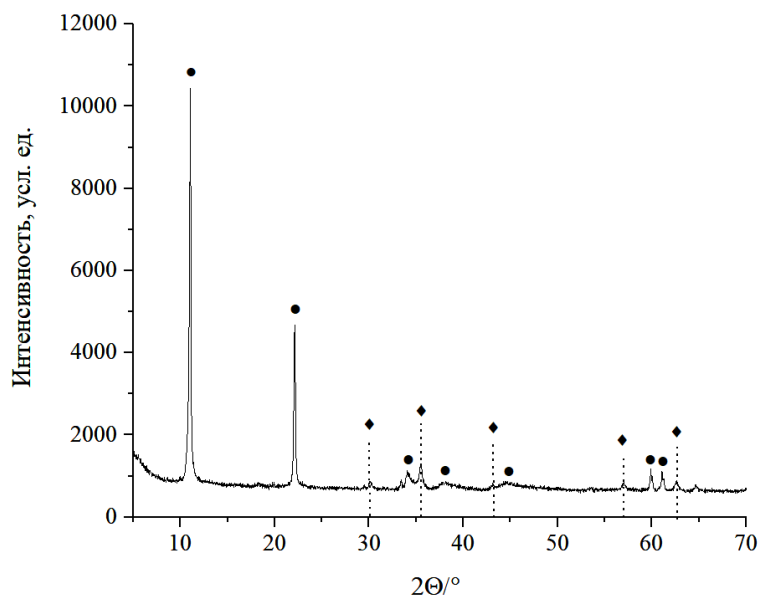


Рис. 1. Порошковая рентгеновская дифрактограмма магнитного сорбента (● – фаза со структурой гидроталькита, ◆ – фаза со структурой шпинели)

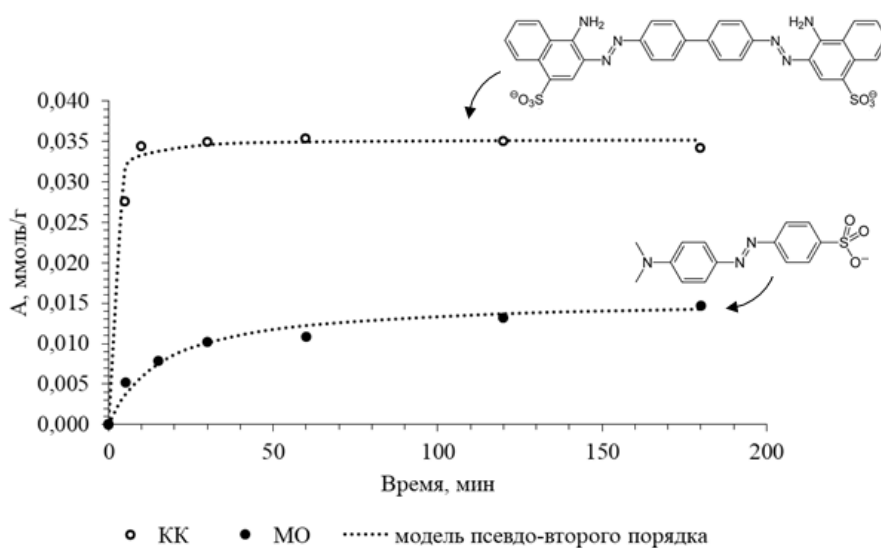


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции конго красного (КК) и метилового оранжевого (МО) из растворов с концентрацией 0.05 ммоль/л

Установлено, что кинетика сорбции обоих красителей адекватно описывается моделью псевдо-второго порядка ($R^2 \sim 0,99$). Интересно, что степень извлечения из раствора с начальной концентрацией 0.05 ммоль/л в течение 180 минут для конго красного составила 88.4%, тогда как для метилового оранжевого - лишь 30.1%, несмотря на меньший размер молекулы последнего .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12103 МК.

Литература

- [1] A.A. Adeyemo, I.O. Adeoye, O.S. Bello Adsorption of dyes using different types of clay: A Review// Appl Water Sci. 2017. Vol. 7. P. 543–568.
- [2] N. Jiang, R. Shang, S. G.J. Heijman, L. C. Rietveld High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review// Water Research. 2018. Vol. 144. P. 145–161.
- [3] D.I. T. Fertu, M. Gavrilesco Application of natural zeolites as sorbents in the clean-up of aqueous streams// Environ. Eng. Manag. J. 2012. Vol.11(4). P.867–878.
- [4] M.F. R. Pereira, S.F. Soares, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups// Carbon. 2003. Vol. 41 (4). P.811–821;
- [5] J.Changjia, C. Shuang, H. Qing, L. Ping, Z. Qikai, S.Jianhuiand Li Mingrui Study on Application of Activated Carbon in Water Treatment// IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2019. Vol.237. № 022049.
- [6] R. Rojas Layered double hydroxides applications as sorbents for environmental remediation. In: Hydroxides: Synthesis, Types and Applications. Editors: A. Calixto Carillo and D. Analiz Griego. Chapter: 2. Publisher: Nova Science Pub, Ic. 2012. P. 39–71.
- [7] R. Sivashankar, A.B. Sathya, K. Vasantharaj, V. Sivasubramanian. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2014. V.1–2. P.36–49.



ООО «ЗЕЛИНСКИЙ ГРУПП»
управляющая компания предприятий – российских производителей
средств защиты органов дыхания –
АО «Сорбент», АО «Тамбовмаш», АО «Арти-Завод»,
ОАО «ЭХМЗ им. Н.Д. Зелинского»

О компании ООО «Зелинский групп»



Дубовик Борис Алексеевич
Генеральный директор
управляющей организации
ООО «Зелинский групп»

Под единым брендом «Зелинский групп» работают четыре производственные площадки: АО «Сорбент» в Перми, АО «Тамбовмаш» и АО «Арми-Завод» в Тамбове и ОАО «Электростальский химико-механический завод имени Н.Д. Зелинского» в городе Электросталь.

Наши заводы - бесспорные лидеры в разработке и производстве средств индивидуальной защиты органов дыхания и признанные основатели отрасли СИЗОД в России. В основе работы наших сотрудников лежит **цель** – защитить население при возникновении чрезвычайных ситуаций и снабдить работников промышленности средствами эффективной защиты от воздействия опасных химических веществ. Так, за

годы войны нашими сотрудниками было выпущено около 7 млн. штук противогазов для защитников Отечества. После аварии на Чернобыльской АЭС мы в сжатые сроки изготовили более 100 тысяч респираторов, спасших жизни огромного числа людей. В 2005 году на химическом заводе в г. Цзилинь в Китае произошла крупная авария,

последствием которой могла стать масштабная экологическая катастрофа, но нашим сотрудникам удалось оперативно произвести более 300 тонн активированного угля для очистки реки Амур от нитробензола. Все усилия нашей компании всегда были направлены на то, чтобы защищать жизнь и здоровье людей при возникновении чрезвычайных ситуаций.

Номенклатура компании включает несколько групп продукции:

• Средства индивидуальной защиты органов дыхания: промышленные противогазы и респираторы, самоспасатели для защиты при пожаре и техногенных авариях, противогазы гражданского назначения, средства коллективной защиты.

- Фильтрующий материал для очистки воздуха от аэрозолей.
- Активированный уголь.
- Коагулянты.

Обладая многолетним опытом, собственной научно-технической службой, производственными мощностями и внушительным кадровым потенциалом, компания увеличивает масштабы своей деятельности, внедряет высокотехнологичное оборудование и осваивает все новые номенклатуры изделий. «Зелинский групп» создает современный продукт, обеспечивающий защиту жизни и здоровья людей, комфортный и безопасный труд.

26 августа 1939 года – официальная дата создания предприятия «Сорбент» на базе производства активированных древесных углей.

Завод в 1939 году – всего один цех по производству различных видов активированного угля. В 70-е годы – это мощный производственный комплекс с численностью сотрудников в одном цехе до 500 человек. Сегодня – это динамично развивающееся многопрофильное предприятие, российский лидер в производстве активированных углей, один из ведущих производителей средств индивидуальной защиты органов дыхания.

1941 год

Электростальский химико-механический завод, специализировавшийся на выпуске СИЗОД, был эвакуирован в г. Молотов и размещен на базе предприятия по производству активированного угля № 103 (ныне АО «Сорбент»).

1942 год

Производство реорганизовано для военных условий. Выпущена первая партия боевых противогазов.



1950–1958 годы

Освоены новые виды активированных углей, поглотителей и катализаторов, на основе которых начался массовый выпуск нового поколения гражданских противогазов. Ввод в эксплуатацию угольного цеха № 7.

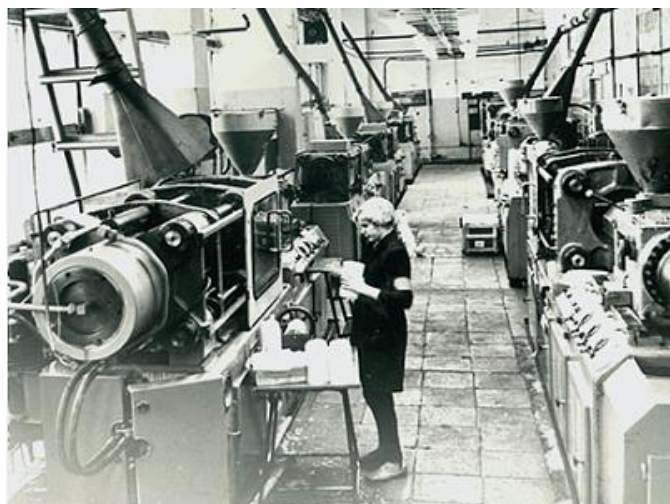
1959 год

Освоено производство фильтрующего полотна Петрянова – эффективного материала из сверхтонких волокон для производства промышленных воздушных фильтров с высокими защитными свойствами.



1960–1969 годы

Начата активная модернизация производства. Было организовано передовое для тех времен массовое производство противогазов ГП-5, детских противогазов ПДФ-2Д, ПДФ-2Ш, респираторов У-2К, Р-2 и др.



1972 год

Начато первое в СССР массовое производство бытовых фильтров «Родник» для доочистки питьевой воды. Усовершенствованные и новые модели водоочистных приборов компания производит и сегодня.

1987 год

Создание Уральского производственного объединения «Сорбент».

1990–1999 годы

Зарегистрировано открытое Акционерное общество «Сорбент». Освоен выпуск водоочистных и водоподогревающих установок. В этот же период начато массовое производство высокоэффективных реагентов для очистки воды – сульфата алюминия и гидроксохлорида алюминия.

2000–2011 годы

Смещение акцента на производство промышленных средств защиты для работников производств с вредными условиями труда. Переход на новую систему стандартов средств индивидуальной защиты, гармонизированных в соответствии с европейскими нормами.



2012 год

Разработан противогаз с фильтрами ВК® «двойного использования» для защиты промышленного персонала и гражданского населения. Освоен его массовый выпуск.



2013 год

Сотрудники научно-технической службы сорбционных и химических технологий АО «Сорбент» совместно с ПНИПУ победили в конкурсе проектов по созданию высокотехнологичного производства в рамках федеральной программы.

2014 год

Разработка и внедрение в серийное производство противогазов и респираторов серии UNIX с высокими эргономическими свойствами



2018 год

Под брендом «Зелинский групп» работают ведущие российские производители средств защиты органов дыхания – АО «Сорбент», АО «Тамбовамаш», АО «Арти-завод», ОАО «ЭХМЗ им. Зелинского».



2019 год

Строительство современного угольного производства

2020 год

Разработана и запущена в серийное производство полумаска изолирующая UNIX 2100 с улучшенными эргономическими свойствами.

К 2024 году Зелинский групп планирует увеличить производство активированных углей в 3 раза.

В ближайших планах «Зелинский групп» — строительство нового производства гранулированных, дробленых и порошкообразных активных углей на минеральной основе.

— Сроки строительства: **2019–2021** гг. — Местоположение: г. Пермь. — Производственная мощность — около 10 000 тонн сорбентов в год. — Объем денежных инвестиций в новый проект – около 1 млрд. руб. — Оперативная доставка готовой продукции до 10 дней не только в страны СНГ, но и в страны Европы.

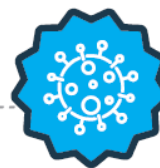


Новые производственные корпуса АО «СОРБЕНТ»

Проект ставит сложные задачи и амбициозные цели, решать которые компания планирует совместными усилиями и слаженными действиями всех ее сотрудников.

Медицинские СИЗОД защищают органы дыхания здорового человека от инфицирования и передачи инфекции от больного в окружающую среду, защитная одежда - тело человека от внешнего воздействия опасных инфекций.

Медицинские СИЗОД и защитная одежда, в соответствии с требованиями ГОСТ 31508-2012, относятся к медицинским изделиям с низкой степенью риска (класс 1) и имеют регистрационное удостоверение Росздравнадзора, допускающее их к обращению на территории РФ.



**ЗАЩИЩАЕТ ОТ
COVID-19**



МАСКА МЕДИЦИНСКАЯ ОДНОРАЗОВАЯ Уралец Н

Маска Уралец Н предназначена для предупреждения внешнего инфицирования здорового человека и передачи инфекции от больного в окружающую среду.

- Применяется в стационарных и лабораторных лечебно-профилактических учреждениях, в местах массового скопления людей (улицы, транспорт, общественные организации), а также в домашних условиях.
- Продолжительность использования маски – не более 8 часов.
- Гарантийный срок хранения - 3 года в упаковке организации-изготовителя с даты изготовления.



РЕСПИРАТОР ОБЩЕГО ПРИМЕНЕНИЯ FFP2 Уралец Med

Респиратор общего применения FFP2 Уралец Med предназначен для индивидуальной защиты органов дыхания медицинского персонала от патогенных биологических взвешенных частиц, возникающих в воздухе медицинских учреждений при воздушно-капельных и кишечных инфекциях бактериальной и вирусной этиологии (грипп, аденовирусные и т.п. болезни), гнойных заболеваниях, туберкулезе, вирусных гепатитах.

- Применяется с целью предупреждения передачи инфекции от инфицированного человека в медицинских учреждениях в условиях амбулаторных, стационарных и лабораторнодиагностических отделений, включая инфекционные.
- Продолжительность использования респиратора – не более 8 часов.
- Гарантийный срок хранения - 3 года в упаковке организации-изготовителя с даты изготовления.



РЕСПИРАТОР ОБЩЕГО ПРИМЕНЕНИЯ FFP3 Л-200Med

Респиратор общего применения FFP3 Л-200Med предназначен для индивидуальной защиты органов дыхания медицинского персонала от патогенных биологических взвешенных частиц, возникающих в воздухе медицинских учреждений при воздушно-капельных и кишечных инфекциях бактериальной и вирусной этиологии (грипп, аденовирусные и т.п. болезни), гнойных заболеваниях, туберкулезе, вирусных гепатитах.

- Применяется с целью предупреждения передачи инфекции от инфицированного человека в медицинских учреждениях в условиях стационарных и лабораторно-диагностических отделений, включая инфекционные.
- Продолжительность использования респиратора – не более 8 часов.
- Гарантийный срок хранения - 3 года в упаковке организации-изготовителя с даты изготовления.



КОСТЮМ ЗАЩИТНЫЙ UnixProMed-Boots

Костюм защитный UnixProMed-Boots предназначен для защиты персонала медицинских и санитарных учреждений, занятых диагностикой и лечением от возбудителей инфекций и особо опасных инфекций.

- Применяется в медицинских учреждениях в условиях стационарных и лабораторно-диагностических отделений, включая инфекционные.
- Костюм надевается поверх одежды, препятствуя незначительным загрязнениям и механическому повреждению одежды, создавая барьер для влаги, ворса, пуха, мелкодисперсной нетоксичной пыли, аэрозолей.
- Костюм относится к специальной защитной одежде краткосрочного применения.
- Продолжительность использования костюма – 8-12 часов, но не более 1 смены.
- Гарантийный срок хранения - 6 лет в упаковке организации-изготовителя с даты изготовления.

Полумаска изолирующая UNIX 2100

Полумаска UNIX 2100 предназначена для подведения очищенного воздуха к органам дыхания в комплекте с противогазовыми, противоаэрозольными и комбинированными фильтрами.

Корпус полумаски

- плотное прилегание к лицу при минимальном давлении за счет анатомически правильного обтюратора из силикона

Преимущества силиконового исполнения

- повышенная прочность полумаски
- эластичность полумаски при воздействии высоких и низких температур
- силикон принимает температуру кожи лица и поддерживает ее

Защитный экран

- выдох направлен вниз - исключает воздействие потока воздуха на рабочую поверхность
- предотвращает засорение, повреждение и примерзание лепестка к седловине клапана выдоха

Механизм быстрого снятия

- защитный экран снабжен «п-образным» рычагом для быстрого снятия и надевания полумаски, не снимая при этом другие используемые СИЗ: каску, наушники, очки

Байонетная система присоединения фильтров

- быстрая и надежная система крепления фильтров одним щелчком
- возможность присоединения противогазовых, противоаэрозольных и комбинированных фильтров

Преимущества конструкции

- полностью разборная конструкция повышает качество ухода за полумаской
- фиксированная форма внутреннего каркаса препятствует деформации полумаски
- совместимость с закрытыми очками, наушниками, касками и щитками сварщика

Дезинфекция

- в случае необходимости полумаску дезинфицируют химическим методом в соответствии с ОСТ 42-21-2-85

Три размера (роста) полумаски: 1, 2, 3

- удобство подбора для людей с различными размерами и формой лица

Легкая

- масса полумаски – не более 145 г



Условия применения*

СОДЕРЖАНИЕ
КИСЛОРОДА
В ВОЗДУХЕ
НЕ МЕНЕЕ

17% об.

СОДЕРЖАНИЕ
ПАРО- И
ГАЗООБРАЗНЫХ
ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ
НЕ БОЛЕЕ

50 пдк

ТЕМПЕРАТУРА
ОКРУЖАЮЩЕГО
ВОЗДУХА
от **-40°C**
до **+40°C**

* Условия применения соответствуют требованиям ГОСТ 124.296-2015, п. 5.11 - 5.12.

Полумаска сохраняет работоспособность после воздействия температуры от -30 до +70°C в соответствии

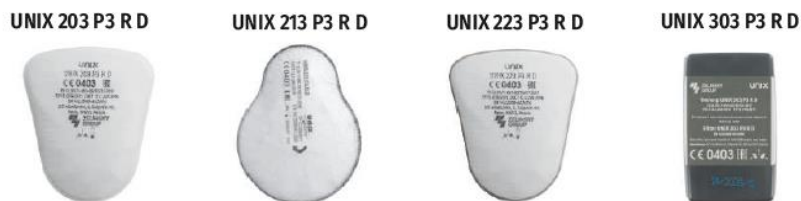
Фильтры для полумаски UNIX 2100



противогазовый

противоаэрозольные фильтры (предфильтры)

Предфильтры UNIX P1, UNIX P2, UNIX P3 крепятся к противогазовым фильтрам с помощью держателя.



противоаэрозольный

противоаэрозольный с дополнительной защитой от органических паров* до 1 ПДК

противоаэрозольный с дополнительной защитой от органических паров* до 1 ПДК

противоаэрозольный закрытого типа для условий с повышенной влажностью

* Органические пары: бензин, керосин, бензол, толуол, ксилол, уайт-спирит, сероуглерод, спирты, эфиры, хлор- и фосфорорганические ядохимикаты и т.д.

Цветовое обозначение марки фильтра

UNIX 501 A1		UNIX P1	<input type="checkbox"/>
UNIX 502 A2		UNIX P2	<input type="checkbox"/>
UNIX 512 K2		UNIX P3	<input type="checkbox"/>
UNIX 521 A1B1E1		UNIX 203 P3 R D	<input type="checkbox"/>
UNIX 531 A1B1E1K1		UNIX 213 P3 R D	<input type="checkbox"/>
UNIX 522 A2B2E2		UNIX 223 P3 R D	<input type="checkbox"/>
		UNIX 303 P3 R D	<input type="checkbox"/>

– органические газы и пары с температурой кипения выше 65°С

– аммиак и его органические производные

– неорганические газы и пары

– кислые газы и пары

– аэрозоли

Сменные элементы к полумаске UNIX 2100



Экран защитный в сборе с тесьмой, пряжками и наголовником



Корпус полумаски из силикона



Лепесток клапана вдоха

Каркас внутренний

Лепесток клапана вдоха

Лепесток клапана выдоха

Быстрое снятие-надевание полумаски UNIX 2100 с фильтрами

Система крепления оголовья позволяет одним движением руки, используя «п-образный» рычаг, снять полумаску UNIX 2100 с лица, не снимая наголовника, находящегося под каской.



1. Для того чтобы снять полумаску: возьмите одной рукой «п-образный» рычаг, который расположен на защитном экране.
2. Поднимите рычаг вверх до упора.
3. Натяжение тесем оголовья ослабнет, полумаска самопроизвольно опустится вниз.
- 4-5. Для того чтобы надеть полумаску: опустите рычаг вниз до защелкивания, полумаска вернется в исходное положение.

Гарантийный срок хранения полумаски – 5, 5 лет

Соответствие нормативным документам

Полумаска UNIX 2100 соответствует требованиям ТР ТС 019/2011, ГОСТ 12.4.244-2013, EN 140, ТУ 31.99.11-921-05795731-2019.

Сертификация

Сертификат соответствия в системе Евразийского экономического союза.

Страна происхождения – РФ

Заключение Минпромторга России о подтверждении производства полумасок UNIX 2100 на территории РФ.

Индивидуальная коробка



Самоспасатели противопожарные

Самоспасатель фильтрующий ЗЕВС 30У высокой эффективности



ZEVS

Назначение

Самоспасатель ЗЕВС 30У предназначен для защиты органов дыхания, зрения, кожных покровов головы взрослых и детей старше 12 лет от воздействия токсичных продуктов горения, образующихся при пожарах и других ЧС техногенного характера.

ЗЕВС 30У обеспечивает защиту в течение



Где используется:

- при экстренной эвакуации населения из помещений гостиниц, жилых и административных зданий, образовательных учреждений, больниц, торговых центров, зданий с массовым пребыванием людей и других объектов во время пожара;
- при экстренной эвакуации населения из аварийных зон во время ЧС техногенного характера для защиты от опасных химических веществ (ОХВ).

Гарантийный срок хранения в упаковке – 6 лет

Самоспасатель изолирующий противопожарный PROX F20 (СИП-1М)



PROX

Назначение

Самоспасатель PROX F20 (СИП-1М) предназначен для защиты органов дыхания, зрения, кожных покровов головы от воздействия токсичных продуктов горения: монооксида углерода, акролеина, водорода цианида, водорода хлорида и других газов и паров опасных химических веществ (ОХВ) и аэрозолей, образующихся при пожарах и других ЧС техногенного характера.

Самоспасатель PROX F20 (СИП-1М) относится к типу изолирующих самоспасателей с химически связанным кислородом.

Где используется:

- при экстренной эвакуации населения из помещений гостиниц, жилых и административных зданий, образовательных учреждений, больниц, торговых центров, зданий с массовым пребыванием людей и других объектов во время пожара;
- при экстренной эвакуации населения из аварийных зон во время ЧС техногенного характера для защиты от ОХВ.

Гарантийный срок хранения – 5 лет

Маски и полумаски серии UNIX с фильтрами

Маска UNIX 6100 с фильтрами UNIX



UNIX

Назначение

Маска UNIX 6100 с фильтрами UNIX предназначена для защиты органов дыхания, лица и глаз человека от газов, паров и аэрозолей, присутствующих в воздухе рабочей зоны.

- силиконовая маска облегченной конструкции, категория 1;
- байонетное соединение с фильтрами;
- противогазовая, противозащитная и комбинированная защита;
- выдыхаемый воздух направлен вниз;
- три размера (роста) маски: 1, 2, 3.

Фильтры серии UNIX



серия UNIX 500

противогазовая защита от групп ОХВ: А, В, Е, К



UNIX P1

противозащитные (предфильтры)



UNIX P2



UNIX P3



Полумаска UNIX 2100 с фильтрами UNIX

UNIX

Назначение

Полумаска UNIX 2100 с фильтрами UNIX предназначена для защиты органов дыхания человека от газов, паров и аэрозолей, присутствующих в воздухе рабочей зоны.

- силиконовая полумаска;
- байонетное соединение с фильтрами;
- противогазовая, противозащитная и комбинированная защита;
- быстрое снятие полумаски с лица;
- выдыхаемый воздух направлен вниз;
- три размера (роста) полумаски: 1, 2, 3.



UNIX 203 P3 R D



UNIX 303 P3 R D

противозащитные



UNIX 213 P3 R D



UNIX 223 P3 R D

противозащитные с дополнительной защитой от органических паров до 1 ПДК

Область применения

Химическая, нефтехимическая, газоперерабатывающая, металлургическая, горнодобывающая, машиностроительная, целлюлозно-бумажная, фармацевтическая, пищевая промышленность, медицина, сельское хозяйство, строительство, а также покрасочные, сварочные и карьерные работы.

Гарантийный срок хранения масок и полумасок UNIX в комплекте с фильтрами - 5 лет

Медицинские средства индивидуальной защиты

Маска медицинская одноразовая Уралец Н



Назначение

Маска Уралец Н, предназначена для предупреждения внешнего инфицирования здорового человека и передачи инфекции от больного в окружающую среду.

Продолжительность использования маски



8 ЧАСОВ



ЗАЩИЩАЕТ ОТ COVID-19

Где используется:

- в стационарных и лабораторных лечебно-профилактических учреждениях;
- в местах массового скопления людей (улицы, транспорт, общественные организации);
- в домашних условиях.

Гарантийный срок хранения в упаковке – 3 года

Костюм защитный UNIXProMed-Boots



Назначение

Костюм защитный UnixProMed-Boots предназначен для защиты персонала медицинских и санитарных учреждений, занятых диагностикой и лечением от возбудителей инфекций и особо опасных инфекций.

Костюм надевается поверх одежды, препятствуя незначительным загрязнениям и механическому повреждению одежды.

Продолжительность использования костюма



8-12 ЧАСОВ



ЗАЩИЩАЕТ ОТ COVID-19

Где используется:

- в медицинских учреждениях в условиях стационарных и лабораторно-диагностических отделений, включая инфекционные.

Гарантийный срок хранения в упаковке – 6 лет

Самоспасатели используются для защиты человека в окружающей среде непригодной для дыхания от воздействия токсичных продуктов горения и других газов и паров опасных химических веществ и аэрозолей, образующихся при пожарах и ЧС техногенного характера.

ФИЛЬТРУЮЩИЕ САМОСПАСАТЕЛИ

Фильтрующие самоспасатели используются при содержании кислорода в воздухе не менее 17% объемных.



САМОСПАСАТЕЛЬ ФИЛЬТРУЮЩИЙ ГДЗК-ЕН

ГДЗК-ЕН – средство защиты для экстренной эвакуации сотрудников административных зданий, а также их посетителей, в том числе людей с ограниченными возможностями:

- из задымленных помещений во время пожара.
- Время защитного действия при пожарной эвакуации – 30 мин;
- Самоспасатель снабжен сумкой для стационарного хранения на рабочем месте;
- Масса самоспасателя без сумки – 800 г;
- Гарантийный срок хранения - 7 лет в упаковке организации-изготовителя с даты изготовления;
- Возможность пролонгации гарантийного срока хранения еще на 7 лет после сервисного обслуживания в организации-изготовителе за дополнительную оплату.

СПЕЦИАЛЬНАЯ
ЦЕНА
до конца
2020
года

Для гостиниц и отелей
на фильтрующий самоспасатель
«ГДЗК-ЕН» действует
СПЕЦИАЛЬНОЕ ПРЕДЛОЖЕНИЕ:

При покупке **до 100 штук**
ЦЕНА - 1900 Р с НДС,
При покупке **свыше 100 штук**
ЦЕНА - 1800 Р с НДС.



ehmz@zelinskygroup.com



ZEVS

САМОСПАСАТЕЛЬ ФИЛЬТРУЮЩИЙ ZEVS 30U

ZEVS 30U – средство защиты для экстренной эвакуации населения:

- из аварийной зоны во время ЧС;
- из задымленных помещений во время пожара.
- Время защитного действия при пожарной эвакуации – 30 мин;
- Фильтр дополнительно обеспечивает защиту от ОХВ: хлорциан, фосген, хлорпикрин;
- Самоспасатель высокой эффективности;
- Самоспасатель снабжен сумкой для стационарного хранения на рабочем месте;
- Масса самоспасателя без сумки – 680 г;
- Гарантийный срок хранения - 6 лет в упаковке организации-изготовителя с даты изготовления.



ZEVS

САМОСПАСАТЕЛЬ ФИЛЬТРУЮЩИЙ ZEVS 40C (ГДЗК-У ПРЕМИУМ)

ZEVS 40C (ГДЗК-У Премиум) – средство защиты для экстренной эвакуации персонала промышленных предприятий:

- из аварийной зоны во время ЧС;
- из задымленных помещений во время пожара.
- Время защитного действия при техногенных ЧС – 20 мин;
- Время защитного действия при пожарной эвакуации – 40 мин;
- Фильтр марки A1B2E2K2HgNOCOSXP3D обеспечивает универсальную защиту;
- Самоспасатель высокой эффективности, класс 3;
- Самоспасатель снабжен сумкой для хранения и непосредственного ношения пользователем (класс «М»);
- Масса самоспасателя без сумки – 700 г;
- Гарантийный срок хранения - 6 лет в упаковке организации-изготовителя с даты изготовления.

ИЗОЛИРУЮЩИЕ САМОСПАСАТЕЛИ

Изолирующие самоспасатели используются при пониженном содержании кислорода или при его отсутствии.



PROX

САМОСПАСАТЕЛЬ PROX F20 (СИП-1М)

PROX F20 (СИП-1М) – средство защиты для экстренной эвакуации:

- во время пожара;
- во время других аварийных ситуаций.
- Время защитного действия:
 - при эвакуации (средняя физическая нагрузка - ходьба) – 20 мин;
 - в состоянии покоя (ожидание помощи) – 60 мин;
- Самоспасатель снабжен сумкой для стационарного хранения на рабочем месте и ношения;
- Масса самоспасателя без сумки – 1200 г;
- Гарантийный срок хранения - 5 лет в упаковке организации-изготовителя с даты изготовления.



PROX

САМОСПАСАТЕЛЬ PROX F55 (СИП-3)

PROX F55 (СИП-3) – средство защиты для экстренной эвакуации:

- персонала, ответственного за организацию эвакуации во время пожара из зданий и помещений постоянного и временного пребывания людей;
- при самостоятельной эвакуации из зданий и сооружений во время пожара.
- Время защитного действия:
 - при эвакуации (средняя физ. нагрузка - ходьба) – 55 мин;
 - в состоянии покоя (ожидание помощи) – 165 мин;
- Самоспасатель снабжен сумкой для стационарного хранения на рабочем месте и ношения;
- Масса самоспасателя без сумки – 2000 г;
- Гарантийный срок хранения - 5 лет в упаковке организации-изготовителя с даты изготовления.

Авторский указатель			
Агафонов А.В.,	262	Воронцов К.Б.	55
Алексеева О.В.	262	Гайдамовичюте В.В.	46
Алехина М.Б.	186,269	Гакиев А.Л.	143
Алифоренко Д.В.	51	Гаркушина И.С.	272,275
Аникеева И.В.	76	Гвоздева Е.Е.	37
Аристов Ю.И.	204,253,283	Гиматдинов Т.В.	65
Арсентьев М.А.	291	Гирник И.С.	283
Артамонова С.Д.	110	Головко В.В.	168
Архилин М.А.	94	Гольдин М.М.	106
Афинеевский А.В.	238,241,259	Гордеева Л.Г.	204,253
		Гордиенко П.С.	189,193
Баскаков С.А.	265	Горончаровская И.В.	106
Баскакова Ю.В.	265	Грекова А.Д.	204
Батанов А.А.	259	Гринченко А.Е.	113
Бельская О.Б.	279	Гришин И.С.	221,262
Беленева И.А.	193	Грызлов Д.Ю.	102
Бельчинская Л.И.	197	Гуляева Т.И.	76
Богданович Н.И.	55,89,94	Гумеров М.Р.	8
Бограчев Д.А.	102	Гурьянов В.В.	65
Бондарева Л.П.	174		
Боровикова Л.Н.	272,275	Дацко Т.Я.	171
Буракова И.В.	143	Делягина М.С.	79
Буряк А.К.	294,296	Демин В.А.	89
Буханов В.Д.,	181	Джигга А.М.	177
		Дмитриенкова А.Г.	31
Вацура Ф.Я.	168	Дремова Н.Н.	265
Вей Мое Аунг	143	Дударев В.И.	153
Везенцев А.И.	181	Дударев Д.И.	153
Возняковский А.П.	89	Дудолодов А.О.	269
Воловичева Н.А.	181		
Вольфович Ю.М.	102,106,265	Евсеев А.К.	106

Ефремова С.В.	94	Кузнецова Т.А.	8
		Кузнецова Т.Ф.	217,257
Жужукин К.В.	197	Курилкин А.А.	82,86
		Кустов Л.М.	214
Зайцев Д.С.	121		
Зайцева Е.С.	37	Лавренов А.В.	79
Запевалова Е.С.	76	Ларин А.В.	28,31
Зеленцов В.И.	171	Лебедева О.Е.	301
		Лимонов Н.В.	59,62
Иванец А.И.	217,257	Лянг А.В.	137, 140
Иванов А.Г.	269		
Иринчинова Н.В.	153	Майорова Н.А.	265
		Мельников А.А.	259
Кабачков Е.Н.	265	Меньщиков И.Е.	22,46,72,110,113
Каменчук И.Н.	82,86	Меньщикова Е.Е.	113
Каптаков В.О.	164,166	Милютин В.В.,	164,166
Карманов А.П.	89	Моргун Н.П.	149
Киппер А.И.	275	Мурдмаа К.О.	244
Кировская И.А.	228,232	Мухин В.М.	65,68,70
Клушин В.Н.	82,86		
Князева М.К.	249	Некрасова Н.А.	164
Кондриков Н.Б.	149	Нехлюдова Е.А.	189
Корепанов В.И.	265	Нгуен Ч.Т.	224
Королев Н.В.	70	Николаенко Р.А.	201
Королькова С.В.	181	Новикова Л.А.	197
Кочева Л.С.	89		
Кошкина О.А.	291	Осадчая Т.Ю.	241
Кривонос О.И.	279	Осипенко А.А.	272
Кряжев Ю.Г.	76		
Кульбицкая Л.В.	217	Перегудов Ю.С.	174
Кулькова Т.А.	146	Першин Е.А.	59
Кузнецова Е.С.	294,296	Петухова Г.А.	146

Плющенко А.В.	275	Соловцова О.В.	72, 244
Подвязников М.Л.	158	Соловьева М.В.	253
Политова Е.Д.	291	Сомова С.Н.	193
Помазкина О.И.	201	Сосенкин В.Е.	102,106,264
Прибылов А.А.	110,126,244	Спиридонова Е.А.	158
Прозоров Д.А.	238,241,259	Стрелова С.В.	204
Прозорович В.Г.	257	Стрельцова Е.А.	177
Пулин А.Л.	22,72,249,298		
Пьянова Л.Г.	79	Талипова М.В.	140
Пыцкий И.С.	294,296	Тарасенко Е.А.	301
		Твардовский А.В.	121
Райская Е.А.	279	Тегина О.Я.	214
Рачкова Н.Г.	89	Телушко М.С.	189
Решетникова Ю.А.	269	Ткаченко О.П.	214
Рощина Т.М.	210,214	Трахтенберг Л.И.	291
Румянцев Р.Н.	259	Тренихин М.В.	76
Рыльцова И.Г.	301	Трошкина И.Д.	143,168
Рычагов А.Ю.	102,265	Товбин Ю.К.	12, 37
Рябина А.В.	236	Толмачев А.М.	8
Савельев Д.С.	168	Убаськина Ю.А.	186
Самонин В.В.	158	Угрозов В.В.	33
Самсонова В.В.	94		
Саука Ю.Д.	217	Фарберова Е.А.	59,62
Седанова А.В.	79	Фидченко М.М.	82,86
Сизов В.В.	51	Филатова Е.Г.	201
Сизова А.А.	51	Филиппов А.Н.	33
Симонов В.Н.	287	Филонова Е.С.	51
Смирнов Д.В.	238	Фоменков П.Е.	8
Смирнов Н.Н.	221	Фомкин А.А.	5,22,46,72,110,
Смирнова Д.Н.	221,262		113,121,126,129,
Смолянский А.С.	171,291		133,249,287,298

Харченко У.В.	193	Kabachkov E.N.	98
Ходосова Н.А.	197	Khanukaeva D.Yu.	40,43
Хрылова Е.Д.	158	Korepanov V.I.	98
Цветнов М.А.	149	Makarevich N.A.	19
Цуканова А.Н.	59,62	Melezhik A.V.	98
Чугаев С.С.	72	Men'shchikov I.E.	118
Чугреев А.Л.	26	Pré P.	118
Шабалин И.А.	189	Rychagov A.Yu.	98
Шабанов А.К.	106	Shkolin A.V.	118
Шевченко В.Г.	236	Shulga Yu.M.	98
Школин А.В.	22,46,72,110,113, 249	Sosenkin V.E.	98
Шония Н.К.	210,214	Tkachev A.G.	98
Шульга Ю.М.	265	Volkovich Yu.M.	98
Яковлев В.Ю.	22		
Яковлева А.А.	224		
Япрынцев М.Н.	301		
Ярусова С.Б.	189,193		

AUTHOR INDEX

Filiprov A.N.	40,43
Fomkin A.A.	118
Gaidamavichute V.V.	118
Grekov D.I.	118

	СОДЕРЖАНИЕ	Стр.
	Фомкин А.А. НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ ЗЕЛИНСКИЙ	5
1	Толмачев А.М., Гумеров М.Р., Кузнецова Т.А., Фоменков П.Е. ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНА С ЛЕГКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ ОТ СОСТАВА СМЕСЕЙ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ	8
2	Товбин Ю.К. ТРЕХ-АГРЕГАТНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ: ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ	12
3	Макаревич N.A. ENTROPY-MULTIFRACTAL ANALYSIS REAL SURFACES WITH FACTOR NONIDEALITY OF SISTEMS	19
4	Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. РАЗВИТИЕ ПОДХОДА К ОЦЕНКЕ МАКСИМАЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН АДСОРБЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ	22
5	Чугреев А.Л. АЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА КАК МОДЕЛИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ	26
6	Ларин А.В. СВОЙСТВА ИЗОЛИНИИ ПОЛОВИННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В ЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ	28
7	Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ НА МИНИМИЗАЦИЮ ИНТЕРВАЛОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ В МЕТОДЕ МОМЕНТОВ	31
8	Угрозов В.В., Филиппов А.Н. ГАЗОПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ С УЧЕТОМ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ГАЗА	33
9	Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПАР – ЖИДКОСТЬ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ	37
10	Filippov A.N., Khanukaeva D.Yu. INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON MICROPOLAR FLUID FLOW IN A TUBE ENCLOSING AN IMPERMEABLE CORE WITH A POROUS LAYER	40
11	Khanukaeva D.Yu., Filippov A.N.	43

	MICROPOLAR FLOW SIMULATION IN MODIFIED MEMBRANES	
12	Гайдамавичюте В.В., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТАН-ЭТАН В ПОРЕ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА	46
13	Сизова А.А., Алифоренко Д.В., Филонова Е.С., Сизов В.В. АДСОРБЦИЯ СМЕСИ CO ₂ /N ₂ В МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	51
14	Воронцов К.Б., Богданович Н.И. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ШЛАМ-ЛИГНИНА С ПОЛУЧЕНИЕМ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ	55
15	Цуканова А.Н., Фарберова Е.А., Першин Е.А., Лимонов Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ УГЛЕЙ	59
16	Цуканова А.Н., Фарберова Е.А., Лимонов Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА	62
17	Мухин В.М., Гурьянов В.В., Гиматдинов Т.В. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ	65
18	Мухин В.М. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПРОГРЕССИРУЮЩЕЙ АКТИВАЦИЕЙ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТА	68
19	Мухин В.М., Королев Н.В. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ	70
20	Соловцова О.В., Чугаев С.С., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Школин А.В., Фомкин А.А. НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА	72
21	Запевалова Е.С., Аникеева И.В., Тренихин М.В., Гуляева Т.И., Кряжев Ю.Г. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	76
22	Пьянова Л.Г., Делягина М.С., Седанова А.В., Лавренов А.В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ВЕТЕРИНАРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	79
23	Фидченко М.М., Курилкин А.А., Каменчук И.Н., Клушин В.Н.	82

	МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ БАУ СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СТОКОВ	
24	Фидченко М.М., Курилкин А.А., Каменчук И.Н., Клушин В.Н. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА АКТИВНОМ УГЛЕ БАУ, МОДИФИЦИРОВАННОМ СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СТОКОВ	86
25	Карманов А.П., Возняковский А.П., Кочева Л.С., Рачкова Н.Г., Демин В.А., Богданович Н.И. 2D УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ УРАНА	89
26	Архилин М.А., Самсонова В.В., Богданович Н.И., Ефремова С.В. СИНТЕЗ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА	94
27	Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Rychagov A.Yu., Melezhik A.V., Tkachev A.G., Kabachkov E.N., Korepanov V.I., Shulga Yu.M. UNIQUE PROPERTIES OF NEW CARBON MATERIAL WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA AND HIGH PSEUDOCAPACITANCE: POSSIBLE APPLICATION IN SUPERCAPACITORS	98
28	Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Грызлов Д.Ю., Сосенкин В.Е., Бограчев Д.А. ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ	102
29	Вольфкович Ю.М., Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Сосенкин В.Е., Шабанов А.К., Гольдин М.М. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ НА ЕГО ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	106
30	Артамонова С.Д., Прибылов А.А., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Школин А.В. АДСОРБЦИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ЕГО ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С ВЫСОКИМ ОБЪЕМОМ МИКРОПОР	110
31	Гринченко А.Е., Меньщикова Е.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А. РАСЧЕТЫ АДСОРБЦИИ ЭТАНА НА СУПЕРАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР	113

32	Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Grekov D.I., Gaidamavichute V.V, Pré P., Fomkin A.A. SELECTIVE SORPTION OF ETHANE FROM NATURAL GAS BY CARBON ADSORBENTS WITH A TAILORED POROUS NANOSTRUCTURE	118
33	Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А. АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ	121
34	Прибылов А.А., Фомкин А.А. АДСОРБЦИЯ <i>n</i> -БУТАНА НА СУПЕРАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ	126
35	Фомкин А.А. АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ГЕНЕЗИСОМ	129
36	Фомкин А.А. ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ ОТ ВИРУСОВ	133
37	Лянг А.В. ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ АССОРТИМЕНТА СОВРЕМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ПРОТИВОГАЗОВ И РЕСПИРАТОРОВ. СООБЩЕНИЕ 1	137
38	Талипова М.В., Лянг А.В. ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ АССОРТИМЕНТА СОВРЕМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ПРОТИВОГАЗОВ И РЕСПИРАТОРОВ. СООБЩЕНИЕ 2	140
39	Трошкина И.Д., Буракова И.В., Вей Мое Аунг, Гакиев А.Л. СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ	143
40	Кулькова Т.А., Петухова Г.А. РОЛЬ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ДИСПЕРСНОСТИ СОРБЕНТОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ЭМИССИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ДРЕВЕСНО-КЛЕЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	146
41	Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б ХАРАКТЕРИСТИКА МАССОПЕРЕНОСА L-ГИСТИДИНА ПРИ АДСОРБЦИИ – ДЕСОРБЦИИ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ	149
42	Иринчинова Н.В., Дударев Д.И., Дударев В.И. СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)	153
43	Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Самонин В.В., Подвязников М.Л. ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ СРЕД ОТ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОСТАВНОЙ ШИХТЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ Фуллеренами	158
44	Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О.	164

	РАЗРАБОТКА СТАНДАРТИЗОВАННОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ	
45	Каптаков В.О., Милютин В.В. НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ	166
46	Головко В.В., Вацура Ф.Я., Савельев Д.С., Трошкина И.Д. КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	168
47	Зеленцов В.И., Дацко Т.Я., Смолянский А.С. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО КОМПЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО ДИАТОМИТА, ДОПИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА	171
48	Бондарева Л.П., Перегудов Ю.С. СОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ И СШИТЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ	174
49	Стрельцова Е.А., Джига А.М. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ КАТИОННЫХ ПАВ НА АДСОРБЕНТАХ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ	177
50	Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Буханов В.Д., Королькова С.В. РЕСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ КАК СОРБЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ БОЛЕЗНЕТВОРНЫХ БАКТЕРИЙ	181
51	Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ КАТИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	186
52	Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Нехлюдова Е.А., Телушко М.С. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ	189
53	Ярусова С.Б., Сомова С.Н., Гордиенко П.С., Харченко У.В., Беленева И.А. АВТОКЛАВНЫЙ СИНТЕЗ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД	193
54	Бельчинская Л.И., Новикова Л.А., Ходосова Н.А., Жужукин К.В. ПРИРОДА СОРБЦИОННОЙ АКТИВАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СИМП	197

55	Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Николаенко Р.А. АДСОРБЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ	201
56	Стрелова С.В., Гордеева Л.Г., Грекова А.Д., Аристов Ю.И. УСКОРЕНИЕ СОРБЦИИ ПАРОВ МЕТАНОЛА НА КОМПОЗИТЕ LiCl/ВЕРМИКУЛИТ: МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДОБАВКОЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	204
57	Рощина Т.М., Шония Н.К. РАСЧЕТ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ ИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ	210
58	Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я., Ткаченко О.П., Кустов Л.М. АДСОРБЦИЯ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ НА НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ С ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ	214
59	Кузнецова Т.Ф., Саука Ю.Д., Кульбицкая Л.В., Иванец А.И. ТЕКСТУРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕМПЛАТА НА ФОРМИРОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ЧАСТИЦ ЯДРО-ОБОЛОЧКА	217
60	Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Смирнова Д.Н. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ	221
61	Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) НА ПОВЕРХНОСТИ МОРСКОГО ПЕСКА	224
62	Кировская И.А. НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ АIIIS. ОБЪЕМНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	228
63	Кировская И.А. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА (ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ) НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ (ZNS) _x (CDSE) _{1-x}	232
64	Рябина А.В., Шевченко В.Г. АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА АСД-4 ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ ФОРМИАТАМИ Mn, Fe, Co, Ni.	236
65	Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ	238
66	Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю. ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	241

67	Прибылов А.А., Мурдмаа К.О., Соловцова О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции МЕТАНА МОКС Zr-BDC В ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ	244
68	Князева М.К., Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л. АДсорбционная СТАБИЛЬНОСТЬ ПОРИСТОЙ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (III) И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ	249
69	Соловьева М.В., Гордеева Л.Г., Аристов Ю.И. МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ - АДсорбенты ПАРОВ ВОДЫ И МЕТАНОЛА ДЛЯ СИСТЕМ АДсорбционного ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОТЫ	253
70	Иванец А.И., Прозорович В.Г., Кузнецова Т.Ф. СИНТЕЗ, АДсорбционные И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ ФЕРРИТОВ МЕТАЛЛОВ	257
71	Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Мельников А.А., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ, КОНЦЕНТРАЦИИ ПАВ И ТИПА МЕЛЬНИЦЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА	259
72	Смирнова Д.Н., Алексеева О.В., Агафонов А.В., Гришин И.С. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА ГАЛЛУАЗИТ/МАГНЕТИТ	262
73	Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Майорова Н.А., Рычагов А.Ю., Баскаков С.А., Кабачков Е.Н., Корепанов В.И., Дремова Н.Н., Баскакова Ю.В., Шульга Ю.М. АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА С СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ И СУПЕР-ГИДРОФИЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРО-ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА	265
74	Решетникова Ю.А., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Иванов А.Г. ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ АРГОН-КИСЛОРОД	269
75	Боровикова Л.Н., Осипенко А.А., Гаркушина И.С. РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ ГЛЮКОЗЫ ГРАНУЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ	272
76	Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Гаркушина И.С. ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА В СМЕСИ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ	275

	В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СООТНОШЕНИЯ	
77	Кривонос О.И., Райская Е.А., Бельская О.Б. СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДОСТУПНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	279
78	Гирник И.С., Аристов Ю.И. ВОДНЫЙ РАСТВОР ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ КАК РАБОЧАЯ ЖИДКОСТЬ В АДСОРБЦИОННОМ ЦИКЛЕ “ТЕПЛО ИЗ ХОЛОДА”	283
79	Симонов В.Н., Фомкин А.А. ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ СИСТЕМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИРУЛЕНОВ COVID-19	287
80	Кошкина О.А., Арсентьев М.А., Политова Е.Д., Смолянский А.С., Трахтенберг Л.И. ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	291
81	Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО КАРТИРОВАНИЯ	294
82	Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К. АЛГОРИТМ ПОИСКА КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИЕЙ/ИОНИЗАЦИЕЙ	296
83	Пулин А.Л., Фомкин А.А. АДСОРБЦИЯ КСЕНОНА ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ	298
84	Тарасенко Е.А., Рыльцова И.Г., Япрынец М.Н., Лебедева О.Е. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ	301
85	ООО ЗЕЛИНСКИЙ ГРУПП: ИСТОРИЯ, СОВРЕМЕННОСТЬ	304
86	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	316
87	СОДЕРЖАНИЕ	320

Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов: всероссийский интернет-симпозиум с международным участием. 19 октября–15 ноября, 2020, Москва, Россия. Материалы интернет-симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН, 2020. – 328с. ISBN 978-5-4465-3028-1

ISBN 978-5-4465-3028-1



Подписано в печать 24.11.2020
Формат 60x84/16

Усл. печ. л. 18,37. Тираж 160 экз.
Заказ № 17

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук