

**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**

**II Всероссийская конференция  
с участием иностранных ученых**

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ,  
ПОРИСТОСТИ И АДСОРБЦИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ**

**Материалы II Всероссийской конференции  
с международным участием**



**13-17 апреля 2015 года  
Москва - Клязьма**

# **РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

Отделение химии и наук о материалах  
Научный совет РАН по физической химии  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
Российской академии наук  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН



**Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости  
и адсорбционной селективности.**

**МАТЕРИАЛЫ II ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
с участием иностранных ученых**

**13-17 апреля 2015 года  
Москва, Россия**

УДК 541.127:541.183

В сборнике представлены материалы II Всероссийской конференции «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Представлены результаты исследований в области теории адсорбции, новых свойств адсорбционных микро- и нанопористых функциональных материалов, кинетических свойств и динамики состояний адсорбционных систем, синтеза, изучения свойств и применения новых функциональных материалов, углеродных и минеральных адсорбентов, цеолитов, новых композитных сорбирующих материалов, супрамолекулярных систем на основе фуллеренов, нанотрубок, наноразмерных материалов, адсорбентов для различных отраслей промышленности, решения экологических проблем, применения в медицине.

Представлены новые результаты численного моделирования самоорганизации супрамолекулярных пористых структур и адсорбционных процессов в нанопористых материалах, анализируются феноменологические подходы, теоретические концепции адсорбции индивидуальных веществ и смесей, процессы самоорганизации и фазовые переходы в адсорбате, адсорбционная деформация адсорбентов и процессы волновой сорбострикции. Рассмотрены методы анализа пористой структуры адсорбентов, состояния адсорбированного вещества в порах, особенностей молекулярной диффузии в порах и на поверхности, проблемы кинетики и динамики адсорбции. Анализируются методы расчета параметров адсорбционных процессов и термодинамических характеристик адсорбции в условиях высоких давлений.

Материалы конференции представляют интерес для широкого круга химиков, физиков, инженеров - работников научно-исследовательских институтов и вузов, аспирантов и студентов, работающих в области изучения и применения адсорбционных явлений, синтеза адсорбентов, пористых функциональных материалов, разработки новых адсорбционных технологий.

Всероссийская Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект № 15-03-20140..

Ответственные за выпуск:

академик А.Ю. Цивадзе,  
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 РАН

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ АДСОРБАТА В УЗКИХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ С НЕОДНОРОДНЫМИ СТЕНКАМИ

Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.

ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», 105064 Москва, пер. Обуха, д.3 – 1/12, стр. 6  
tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Колебательные движения атомов являются основным типом движения в кристаллах и жидкостях [1]. При понижении температуры адсорбат переходит в твердое состояние, которое может быть аморфным или кристаллическим. Вид этого состояния зависит от молекулярных свойств системы адсорбат – адсорбент: потенциала стенок узких пор, влияющего на локальные характеристики процесса адсорбции, и от характерного размера и геометрии внутренней структуры пространства пор.

Молекулярная теории плавления/кристаллизации даже в самом простейшем случае – в объемной фазе была разработана только в прошлом году [2]. В ее основе находится результат Л.Д. Ландау [3] о необходимости существования двух ветвей изотерм системы, отличие которых связано с разной симметрией паро-жидкостного и твердого состояний вещества. Уравнения теории основаны на дискретных функциях распределений. Молекулярные распределения рассчитываются в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается леннард – джонсовским потенциалом. Различие в фазовых состояниях вещества, занимающего элементарные ячейки в объеме системы, учитывается в рамках концепции Н.Н. Боголюбова о квазисредних распределениях для кристалла [4], которая снимает вырождение функции распределения плотности в пространстве, характерное для жидкости и пара. Чтобы реализовать концепцию о квазисредних необходимо решить интегральные уравнения на распределения молекул внутри ячеек и найти строго периодические решения, отвечающие минимуму свободной энергии системы.

Эта теория была обобщена на щелевидные поры с однородными стенками [5]. Дополнительное влияние на ход распределений адсорбата и фазовых переходов оказывает потенциал стенок пор. Позже [6] теория была обобщена на щелевидные поры с учетом их структурной неоднородности стенок пор.

Разработан численный метод для решения задачи о распределении молекул при низких температурах в неоднородном поле поверхностного потенциала щелевидных пор с неоднородными стенками.

В данной работе приводятся результаты исследования молекулярных распределений адсорбата в порах с неоднородными стенками и их фазовых диаграмм, а также роли колебательных движений адсорбата, как функции строения узких щелевидных пор. Исследовано влияние энергии связи адсорбент – адсорбат и ширины поры на изотермы адсорбции и условия реализации фазового перехода расслаивания адсорбата.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (номер проекта 12-03-00028а).

### Литература

1. Френкель И.Я. Введение в теорию металлов. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. 384 с.
2. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2013 Т.87. № 7. С. 1097.
3. Ландау Л.Д. // ЖЭТФ, 1937. Т. 5. С.627.
4. Боголюбов Н.Н. Квазисредние в задачах статистической механики. Дубна: изд-во ОИЯИ, 1963.
5. Товбин Ю.К. // ЖФХ 2014. Т. 88. № 6. С. 1032.
6. Товбин Ю.К. // ЖФХ 2015. Т. 89. № 9.

## ОПИСАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАМКАХ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

Толмачев А.М., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г.  
 Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова. Химический факультет  
 199992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3  
 E.mail: [amtolmach@yandex.ru](mailto:amtolmach@yandex.ru)

В докладе рассмотрены уравнения, полученные на основе решеточной модели Оно-Кондо, преобразованной применительно к задачам описания адсорбционных равновесий в адсорбционных системах [1].

Соответствующие уравнения модели для адсорбции из растворов имеют вид:

$$\ln \frac{N_1(n)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(n)]} + L(n) \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} + \frac{z_B(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})}{kT} + \frac{\Delta}{kT} [z_\Gamma N_1(n) +$$

$$+ z_B N_1(n-1) + z_B N_1(n+1)] - \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(\infty) = 0$$

$$\Gamma_i = a_{1,m} \sum_n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (2)$$

$$a_1 = a_{1,m} \sum_n N_1(n) \quad (3)$$

$$\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$$

$$\bar{\Delta} = 2\bar{\varepsilon}_{12} - \bar{\varepsilon}_{11} - \bar{\varepsilon}_{22}$$

$\Gamma_1$ -избыточная адсорбция 1-го компонента (моль.кг.<sup>-1</sup>);  $a_{1,m}$  - емкость монослоя;  $N_1(\infty)$ ,  $N_1(n)$  - мольные доли первого компонента в равновесном растворе и в соответствующем адсорбционном слое (n);  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\bar{\varepsilon}_{ij}$ ,  $\varepsilon_{0i}$  - энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат в объемном и адсорбированном растворах и адсорбат-адсорбент;  $L(n)$  - коэффициент, зависящий от числа слоев адсорбата в щелевидной поре. Поскольку энергия взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью поры убывает с номером слоя, как  $n^{-3}$ ,  $L(n)=1.12$  для двухслойной модели,  $z$ ,  $z_\Gamma$ ,  $z_B$ - общее координационное число, равное 12, и координационные числа, характеризующие взаимодействия молекулы в адсорбционном слое - 6 и с молекулами в соседних слоях - 3:

Уравнения (1) и (2) количественно описывают все типы избыточных изотерм адсорбции компонентов растворов на микро- и макропористых адсорбентах с физически достоверными значениями параметров; в последнем случае, например, позволяют надежно определять емкость монослоя.

При описании изотерм абсолютной адсорбции индивидуальных газов и паров в рамках метода полного содержания уравнение (1) решается совместно с уравнением абсолютной адсорбции (3) при рассмотрении объемной фазы, как двухкомпонентного вакансионного раствора. В этом случае, уравнения количественно описывают изотермы адсорбции в широком интервале температур ниже и выше критической и позволяют получать важные характеристики адсорбционных систем (предельную адсорбцию, объем микропор, ширину щели в углеродных адсорбентах, теплоту адсорбции, энергии взаимодействия адсорбат - адсорбат и адсорбат - адсорбент).

Литература.

1. Толмачев А.М.//Адсорбция газов, паров и растворов. 2012. М. Изд. «Граница». 239 с.

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ФЛЮИДОВ В УГЛЕРОДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Сизова А.А., Сизов В.В., Бродская Е.Н.

*Санкт-Петербургский государственный университет*

*Институт химии*

*198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., д. 26*

*e-mail: shapovalovaaa@mail.ru*

Конкурентная адсорбция газов является основой целого ряда важных промышленных и природных процессов, таких как очистка биогаза, разделение топочного газа и интенсифицированное извлечение метана из угольных пластов. Значительное влияние на адсорбцию газов оказывает присутствие воды, которое может приводить как к улучшению, так и к ухудшению адсорбционных характеристик. В настоящее время механизм влияния воды на адсорбцию в пористых материалах изучен недостаточно, что сильно осложняет предсказание хода адсорбции газовых смесей в присутствии воды и препятствует разработке эффективных лабораторных и промышленных процессов разделения и очистки газов.

Для выявления такого механизма в настоящей работе методами компьютерного моделирования было изучено влияние влажности на адсорбцию и диффузию газов и газовых смесей в пористых материалах различной природы: гидрофильных силикатных и гидрофобных углеродных.

Методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле получены изотермы адсорбции углекислого газа, метана, азота и смесей  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  различного состава при давлениях до 60 атм. В качестве адсорбентов рассматривались щелевидные углеродные и силикатные адсорбенты и темплатные силикатные (МСМ-41, SBA-15) и углеродные (СМК-5) мезопористые материалы. Присутствие преадсорбированной воды в силикатных адсорбентах значительно снижает как адсорбционную емкость по газам и газовым смесям, так и селективность адсорбентов к  $\text{CO}_2$ . Напротив, емкость влажных углеродных адсорбентов по углекислому газу или по смесям с  $\text{CO}_2$  при некоторых условиях не уменьшается по сравнению с сухим адсорбентом или даже увеличивается. Селективность углеродных адсорбентов к углекислому газу тем выше, чем больше воды помещено в поры. Показано, что наблюдаемые зависимости обусловлены соотношением энергий взаимодействия углекислого газа с водой и с адсорбентом.

Диффузия адсорбата в порах изучалась методом молекулярной динамики в каноническом ансамбле. Диффузия газа в адсорбенте с невысокой влажностью практически не отличается от диффузии в сухом адсорбенте. Увеличение количества воды в порах ведет к снижению коэффициентов диффузии газов за счет сокращения свободного объема.

## АДСОРБЦИЯ В МИКРОПОРАХ. НАНОДИСПЕРГИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Фомкин А.А.

*Федеральное бюджетное государственное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр.4; e-mail: [fomkinaa@mail.ru](mailto:fomkinaa@mail.ru)*

Рассмотрены проблемы определения состояния адсорбированного вещества в микропорах твердых тел с различной пористой структурой и химическим состоянием поверхности: активные угли, цеолиты, MOF - структуры. Систематизированы общие закономерности адсорбции в микропорах в широких интервалах давлений и температур, включающих область докритических и сверхкритических состояний равновесной газовой фазы. Рассчитаны термодинамические функции адсорбции: изостерические теплоты адсорбции, энтропии, теплоемкости адсорбционных систем.

Общим является свойство непрерывности изменений термодинамических функций при переходе из области докритического в сверхкритическое состояние. С ростом адсорбции, в большинстве случаев, дифференциальная мольная теплота адсорбции газов падает по мере заполнения объема микропор. Особенности в поведении теплоты наблюдаются для монопористых гомогенных систем при отсутствии специфических взаимодействий. Для таких систем в области высоких заполнений наблюдается максимум теплоты адсорбции, обусловленный проявлением притяжения между адсорбированными молекулами (взаимодействие адсорбат – адсорбат), сменяющегося отталкиванием на малых расстояниях.

Особенности поведения вещества в микропорах дают основание считать, что оно находится в особом состоянии, отличающемся от известных: пар, газ, жидкость, твердое тело, плазма. Адсорбированные молекулы в микропорах, из-за малости размеров пор находятся в адсорбционном поле твердого тела. Наложение этого поля изменяет свойства вещества, характерные для макроскопического состояния и позволяет определить его как особое **нанодиспергированное состояние: НДС - состояние.**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы». Соглашение № 14.607.21.0079.*

## РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ МАЛЫХ КАПЕЛЬ В АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Воронцов П.С.  
ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», 105064 Москва, пер. Обуха, д.3 – 1/12, стр. 6  
*tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

Рассмотрены проблемы разработки алгоритмов для численного анализа фазового перехода пар – жидкость на открытых однородных и неоднородных поверхностях адсорбентов. За основу разработки использована дискретно-континуальная теория на базе МРГ, которая обеспечивает наиболее точное описание распределений молекул из всех существующих теорий. Это позволяет описать равновесное распределение молекул в малых двумерных каплях и величину линейного натяжения как функции размера капли.

Важность корректного анализа свойств малых тел вытекает из их роли промежуточных состояний разных макропроцессов, от которых как от предшественников/прекурсоров зависит ход дальнейшей эволюции процесса. Понимание состояния малых тел и механизмов их дальнейших изменений позволит контролировать/предсказывать дальнейший ход процесса и, возможно, найти способы управления его развитием.

На данном этапе исследовано влияние поверхностного потенциала на условия формирования двумерных капель в зависимости от величины химического потенциала в объемной фазе. Это позволяет соотнести условия появления новой фазы на разных гранях микрокристаллов в случае больших размеров граней разной ориентации.

Также рассмотрены вопросы определения условий формирования капель на микрокристаллах, когда размер однородных участков граней нельзя представить как макроскопическую величину.

Исследованы условия реализации фазовых переходов пар – жидкость в ограниченных по размеру двумерных системах. Показано, что с уменьшением размера системы меняется ход изотерм адсорбции и вид фазовых диаграмм.

Начата разработка численной методики для адсорбции многокомпонентной смеси на примере адсорбции бинарной смеси газов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 15-03-00587а).*

# АДСОРБЦИОННОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ МЕТАНА. ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ АДСОРБАТА ОТ ШИРИНЫ ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОР АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ И ДИАМЕТРА НАНОТРУБОК

Анучин К.М., Фоменков П.Е., Толмачев А.М., Фомкин А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

\*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова. Химический факультет  
199992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3

E.mail: amtolmach@yandex.ru

В работе [1] было показано, что важнейшая величина при адсорбционном аккумулировании газов – абсолютная адсорбция «а» определяется не только температурой, давлением и объемом микропор ( $W_0$ ), но и адсорбционным потенциалом, который определяет плотность адсорбата и зависит ширины щели ( $h$ ) в активных углях или радиуса нанотрубок ( $r$ ).

Действительно, реальная эффективность адсорбционного аккумулирования по сравнению с компримированием газа в единице объема баллона может быть записана как:

$$\Delta N = [a_0(T, P, W_0, \rho) - a(T, P, W_0, \rho = 1 \text{ атм.})] \frac{g}{V_B} + \frac{(P - 1 \text{ атм.})(V_B - V_{\text{адс.}})}{zRTV_B} - \frac{[m_0(T, P) - m(T, P = 1 \text{ атм.})]}{V_B} \quad (1)$$

Где:  $V_B$ ,  $V_{\text{адс.}}$  – объемы баллона и адсорбента в нем (л.),  $g$  – вес адсорбента (кг.)  $m_0(T, P)$  и  $m(T, P = 1 \text{ атм.})$  – моли газа в пустом баллоне при давлениях  $P$  и  $P = 1 \text{ атм.}$ ,  $z$  – коэффициент сжимаемости метана при данных  $P$  и  $T$ .

В этой связи в настоящей работе методом молекулярной динамики с использованием универсального потенциала OPLS-AA [3] и программы NAMD [4] подробно исследованы зависимости плотности метана ( $\rho$ ) от структуры углеродных адсорбентов. В случае углеродных адсорбентов исследовалась зависимость плотности от ширины трех щелей, площадью  $5 \times 5 \text{ нм}^2$ , разделяемых одним или двумя углеродными слоями в интервале  $0.7 < h < 2.0 \text{ нм.}$ , а в случае одностенных нанотрубок – от их радиуса в интервале  $8 < r < 2.5 \text{ нм.}$  В докладе приводятся зависимости «а», «а<sub>0</sub>» и  $\rho$  при заданных температурах и давлениях от  $h$  и  $r$ .

Полученные результаты показывают, что процессы активации углеродных адсорбентов необходимо проводить таким образом, чтобы обеспечивалось получение максимально возможного объема (количества) микропор с заданной шириной.

## Литература.

1. Анучин К.М., Фомкин А.А., Коротыч А.П., Толмачев А.М.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 156.
2. Школин А.В., Фомкин А.А., Синицын В.А //Коллоид. журнал. 2008. Т.70. № 6. С. 849.
3. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.//J. Am. Chem. Soc. 1996. 118 (45). P. 11225.
4. Phillips J. C., Braun R., Wei Wang, Gumbart J., and *et. al.* //Journal of Computational Chemistry. 2005. 26. P. 1781.

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ АЗОТА НА МИКРОПОРИСТОМ АДСОРБЕНТЕ

Акулинин Е.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106, [innovdep@mail.tstu.ru](mailto:innovdep@mail.tstu.ru), [akulinin-2006@yandex.ru](mailto:akulinin-2006@yandex.ru)

Ранее нами были рассмотрены различные схемы организации процесса обогащения воздуха кислородом (в результате адсорбции азота) на микропористых адсорбентах [1].

Математическая модель, описывающая данный процесс должна включать:

1) уравнение диффузии азота:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \cdot \frac{\partial a_i(t)}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( D_g(x) \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация азота в газовой фазе, моль / м<sup>3</sup>;  $a$  – концентрация азота в твердой фазе, моль / м<sup>3</sup>;  $\varepsilon_i$  – пористость слоя адсорбента;

2) уравнение изменения концентрации азота в  $i$  – м слое адсорбента:

$$V_{ai} \left( \frac{\partial a_i(t)}{\partial t} \right) = \beta \cdot S_{ai} \cdot (a_i^*(\bar{c}(t), \bar{T}_{gi}(t)) - c_i(t)); \quad i = 1, \dots, N, \quad (2)$$

где  $S_{ai}$  – площадь твердой фазы в  $i$  – м слое адсорбента, м<sup>2</sup>,  $V_{ai}$  – объем  $i$  – го слоя адсорбента, м<sup>3</sup>;  $\bar{c}_i(t) = (c(x_i, t) + c(x_{i+1}, t)) / 2$ ,  $\bar{T}_{gi}(t) = (T_g(x_i, t) + T_g(x_{i+1}, t)) / 2$ ;

3) уравнение изменения скорости газовой смеси по высоте адсорбента:

$$-\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}} \cdot \left( \frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \frac{\partial a_i(t)}{\partial t} = 0, \quad (3)$$

где  $w$  – скорость газового потока, м/с;  $M_{N_2}$  – молярная масса азота, г/моль.

Данные уравнения должны быть дополнены соответствующими краевыми условиями, а коэффициенты математической модели могут быть рассчитаны по формулам, приведенным в [2].

*Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук в области знания «Технические и инженерные науки», № МК-3075.2014.8*

## Литература

1. Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С., Симаненков С.И., Ермаков А.А. Современные тенденции по уменьшению энергозатрат кислороддобывающих установок короткоциклового безнагревной адсорбции. Вестник Тамбовского государственного технического университета, Тамбов, 2008. Т. 14. №3. С. 597-601.
2. Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Туголуков Е.Н. Моделирование процесса обогащения воздуха кислородом в установке короткоциклового адсорбции. Химическая технология, Москва, 2012. № 4. С. 247-256.

## ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН АДСОРБЦИИ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА ГРАФЕНЕ

Давыдов В.Я.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3.*

*E-mail: VYaDavydov@phys.chem.msu.ru*

Пористые материалы на основе графена представляют большой интерес для их использования в процессах хранения веществ. Удельная поверхность и адсорбционная емкость таких адсорбентов будет определяться изолированностью графеновых слоев.

Для характеристики адсорбционных свойств новых адсорбентов необходимы данные по адсорбции на графене. Так как еще не разработаны способы получения изолированных графеновых слоев в количествах, необходимых для измерения адсорбции веществ, то величины адсорбции и теплоты адсорбции на графене могут быть оценены расчетным путем из данных по адсорбции на графитированной саже, имеющей однородную поверхность, как и графен. Если представить изотермы адсорбции веществ на графитированной саже с помощью уравнений с вириальными коэффициентами, то с помощью этих уравнений с поправкой на уменьшение энергии взаимодействия молекул с графеном можно оценить изотермы адсорбции веществ на графене при разных температурах и зависимость теплоты адсорбции от величины их адсорбции.

Первые два вириальных коэффициентов уравнений адсорбции метана на графитированной саже и их температурная зависимость [1] и экспериментальные данные по адсорбции позволяют оценить следующие вириальные коэффициенты [2].

Уравнение адсорбции с этими вириальными коэффициентами хорошо описывает экспериментальные данные адсорбции метана на графитированной саже.

С помощью уравнений адсорбции с вириальными коэффициентами для метана на графитированной саже с поправкой на уменьшение энергии взаимодействия с поверхностью графеновых слоев рассчитаны изотермы адсорбции метана на графене при 113, 123, 133 и 143 К и зависимость теплоты адсорбции от величины адсорбции метана на поверхности графена.

В начальной части изотерм адсорбция метана на  $m^2$  графена примерно в два раза меньше, чем на  $m^2$  графитированной сажи. Адсорбция же на грамм графена будет во много раз больше, чем на грамм графитированной сажи из-за различий в удельной поверхности ( $s \approx 10 \text{ м}^2/\text{г}$  для термической графитированной сажи и  $s \approx 2630 \text{ м}^2/\text{г}$  для графена). Сравнение расчетных адсорбционных данных веществ на графене и экспериментальных адсорбционных данных на адсорбентах на основе графена дает возможность оценить, насколько графеновые слои изолированы в таких адсорбентах и позволяет представить их структуру.

### Литература

1. Avgul N.N., Bezus A.G., Dobrova E.S., Kiselev A.V. The Similarity of Gas Adsorption by Nonporous and Microporous Crystalline Adsorbents, J. Colloid Interface Sci. 1973, Vol.42, No.3, pp.486-495.
2. Bezus A.G., Kiselev A.V., Sedlacek Z., Du Pham Quang, Adsorption of Ethane and Ethylene on X – Zeolites Containing  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cs}^+$  Cations, Trans. Faraday Soc. 1971, Vol. 67, No.2, pp.468-482.

## К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕРМИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПРЕДЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ КВАНТОВЫХ ГАЗОВ

Школин А.В., Фомкин А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: [shkolin@bk.ru](mailto:shkolin@bk.ru)

Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) позволяет определить по изотерме адсорбции стандартного пара бензола структурно-энергетические характеристики адсорбента: удельный объем микропор, их эффективную полуширину или радиус для модели щелевидных или цилиндрических пор, характеристическую энергию адсорбции. Эти данные позволяют рассчитывать изотермы адсорбции других газов и паров в интервале температур ниже критической.

В качестве термического уравнения адсорбции в ТОЗМ используется уравнение Дубинина - Радужкевича

$$a = a_0(T) \cdot \exp[-(A/E)^2], \quad (1)$$

где  $a$  – величина адсорбции;  $a_0(T)$  – предельная величина адсорбции данного вещества при давлении  $p$  равном давлению насыщенного пара  $p_s$ ;  $A$  – дифференциальная мольная работа адсорбции;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции.

Температурная зависимость предельной адсорбции при  $p = p_s$  определяется по методу Дубинина – Николаева в соответствии с (2)

$$a_0(T) = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)], \quad (2)$$

где  $\alpha = - (d \ln a_0 / dT) = \text{const}$  при ( $p = p_s$ ) – является термическим коэффициентом предельной адсорбции (ТКПА). Однако определение ТКПА для квантовых газов не является тривиальной задачей, так как стандартное определение  $\alpha$  дает физически нереалистичный ход температурной зависимости адсорбции – адсорбция растет с ростом температуры. Ввиду чего разработка достоверного метода определения ТКПА является важной задачей при расчете величин адсорбции квантовых газов.

В работе использовали подход, предложенный в [А.А. Фомкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т.44. С.163-169.]. Термический коэффициент предельной адсорбции квантовых газов в интервале температур от температуры кипения  $T_{\text{кип}}$  до критической  $T_{\text{кр}}$  определяли с использованием корреляционной зависимости между дифференциальной мольной изостерической теплотой адсорбции среднего заполнения объема микропор адсорбента  $\langle q_{\text{st}} \rangle$  для ряда веществ, различающихся по физико-химическим свойствам и обратной величиной ТКПА: азот, кислород, метан, двуокись углерода, инертные газы, нормальные, ароматические и циклические углеводороды, фторид серы и вода.

Показано, что зависимость  $\langle q_{\text{st}} \rangle = \varphi(1/\alpha)$  для большого круга адсорбционных систем в первом приближении хорошо описывается полиномом второй степени (3). Следует отметить, что зависимость должна исходить из нуля, поскольку теплоте адсорбции равной нулю соответствует нулевая энергия межмолекулярного взаимодействия «адсорбат-адсорбент» и «адсорбат-адсорбат». Поэтому  $\alpha = - (d \ln a_0 / dT)_{p_s} \rightarrow \infty$ , а  $(1/\alpha) \rightarrow 0$ .

$$\langle q_{\text{st}} \rangle = 3.889934 \cdot 10^{-5} \cdot (1/\alpha)^2 + 6.317104 \cdot 10^{-3} \cdot (1/\alpha) \quad (3)$$

Данная зависимость в хорошем приближении позволяет определить ТКПА, и, соответственно, изотермы адсорбции в интервале температур ниже критической для квантовых газов, на основании лишь справочных данных. Например, на основании данных о теплотах адсорбции для водорода  $\approx 4$  кДж/моль, по зависимости (3) был определен ТКПА, который составил:  $2.59 \cdot 10^{-2}$  1/К.

Работа выполнена при поддержке РФФИ Соглашение №15-03-09112\15.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ ДВУХСЛОЙНУЮ НЕОДНОРОДНУЮ СРЕДУ.

Угрозов В.В.

*Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, кафедра прикладная математика, Москва, Россия 123995, ул. Щербаковская 38, e-mail: [yugr@rambler.ru](mailto:yugr@rambler.ru).*

В работе в рамках решеточной модели идеального газа исследован диффузионный перенос газа через неоднородную среду, состоящую из двух слоев, отличающихся физико-химическими характеристиками при конечных давлениях.

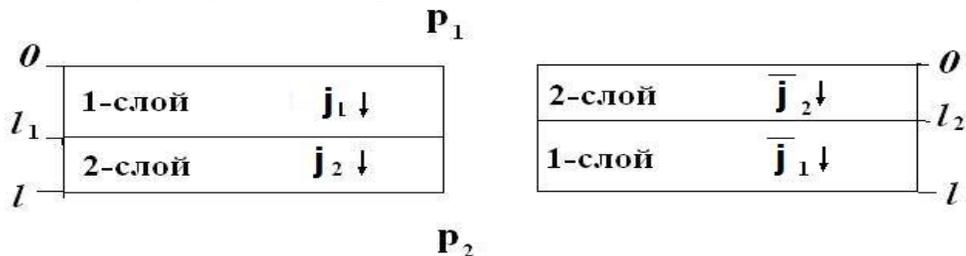


Рис.1. Схема диффузионного переноса газа через двухслойную среду.

1-слой – подложка; 2-слой - активный слой;  $i$ -индекс слоя; и  $j_i$  - поток в  $i$ -ом слое;  $l_i$  - толщина  $i$ -го слоя,  $l$  - толщина мембраны,  $p_1, p_2$  - внешние давления ( $p_1 > p_2$ ).

Предполагая, что на внешних и внутренних границах среды установилось локальное термодинамическое равновесие, показано, что в рамках данного подхода, газ сорбируется в каждом из слоев согласно изотерме Ленгмюра -  $a_i / a_{i\infty} = b_i p_i / (1 + b_i p_i)$ , но с различными сорбционными параметрами Ленгмюра -  $b_i$  и  $a_{i\infty}$  - предельная величина сорбции в  $i$ -ом слое.

Получено аналитическое выражение для потока диффундирующего газа через неоднородную среду. Обнаружено, что интенсивность трансмембранного потока зависит от направления переноса. Данное явление, известно как эффект диффузионной асимметрии.

Получено аналитическое выражение для  $\eta$ - коэффициента асимметрии диффузионного переноса газа, характеризующего интенсивность данного эффекта.

С помощью MathCad 14 подробно исследовано влияние различных физико-химических характеристик слоев на  $\eta$ . Показано, что на интенсивность эффекта асимметрии диффузии заметное влияние оказывают не только проницаемости слоев, но и степень нелинейности изотерм сорбции в каждом слое ( $b_i$ ).

Установлено, что эффект диффузионной асимметрии в двухслойной среде возникает при конечных давлениях газа и нелинейности изотерм сорбции газа в слоях.

Обнаружено, что интенсивность диффузионной асимметрии достигает максимального значения при некотором значении толщины активного слоя  $l_2$ . Установлено, что максимальное значение  $\eta$  зависит не только от характеристик среды, но и от коэффициентов диффузии газа в слоях, что указывает на возможность использования эффекта диффузионной асимметрии для разделения газов и жидкостей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №14-08-00893.*

# ВЛИЯНИЕ КРАЕВЫХ ЭФФЕКТОВ НА АДСОРБЦИЮ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

Копаничук И.В., Ванин А.А., Бродская Е.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет

Россия, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26, 198504

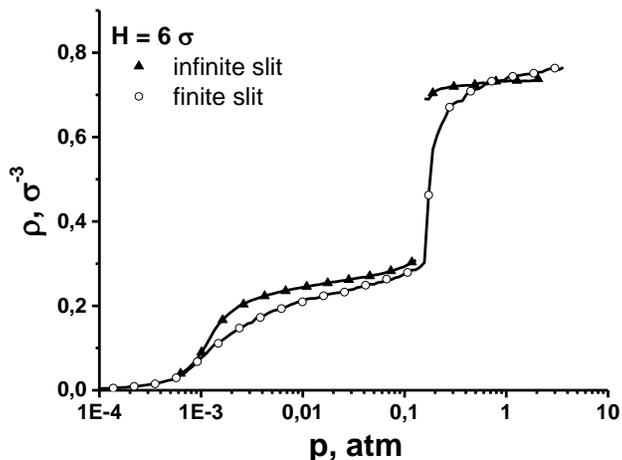
kopan239@gmail.com

Реальные адсорбенты содержат значительные структурные несовершенства. Появление любой нерегулярности структуры сводится к появлению у взаимодействующей поверхности края, потенциальное поле вблизи которого сильно отличается от такового для удаленных от него участков. Это приводит к изменению характеристик и механизма как взаимодействия тел, так и адсорбции по сравнению с идеальными щелями. Такие изменения объединяются понятием «краевых эффектов».

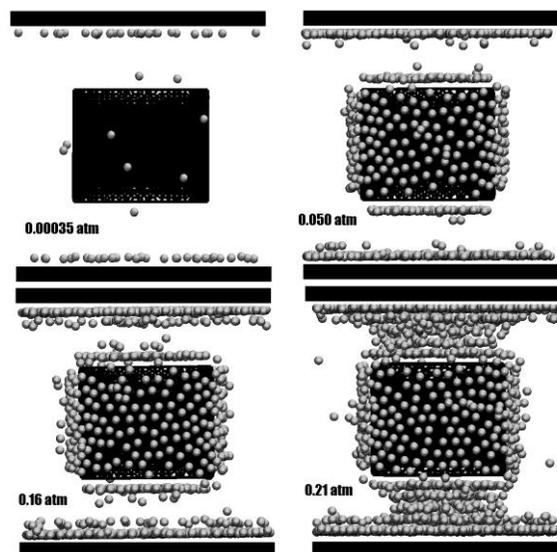
Краевые эффекты наиболее выражены в системах, где протяженность пор сравнима с их шириной. Данная ситуация является типичной для нанодисперсных систем. Поэтому более детальные исследования краевых эффектов особенно важны для таких систем. В данной работе рассмотрена адсорбция метана в конечных и бесконечных углеродных щелях с целью выявления и оценки краевых эффектов в свойствах системы. Методом Монте-Карло проведены расчеты адсорбции в широком интервале давлений леннард-джонсовского метана в круглых конечных углеродных щелях различной ширины.

Наличие края у твердой поверхности меняет ход изотермы адсорбции и механизм заполнения щели флюидом. Краевые эффекты сильнее всего проявляются в области у края адсорбирующей поверхности, где разность адсорбционного поля конечной и бесконечной щелей достигает наибольших значений. Вклад краевых эффектов больше для узких пор. В широких порах краевые эффекты приводят лишь к незначительному снижению плотности адсорбата при низких давлениях, оставляя общий вид изотермы адсорбции и ход заполнения без изменений. Это подтверждают изотермы адсорбции и снимках мгновенных конфигураций систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-01081-А.



Изотермы адсорбции метана в конечной и бесконечной углеродных порах ширины  $6\sigma$ .



Ход заполнения метаном конечной поры ширины  $6\sigma$ .

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ ВОДЫ СИЛИКАГЕЛЕМ FUJI RD: ОПТИМИЗАЦИЯ АДСОРБЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ТЕПЛОТЫ

Окунев Б.Н.<sup>1</sup>, Аристов Ю.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск 630090, пр. ак. Лаврентьева, 5

Адсорбционное преобразование теплоты (АПТ) является перспективной технологией, позволяющей более рационально использовать теплоту новых источников энергии (тепловые отходы промышленности, транспорта и ЖКХ, возобновляемые источники и др.). Эта технология является экологически чистой, потому что использует безопасные рабочие жидкости (пары воды, метанола и др.). Широкое внедрение АПТ может привести к существенному уменьшению потребления первичных топлив и улучшению экологии в России и мире. Одним из резервов повышения конкурентоспособности устройств АПТ по сравнению с традиционными компрессионными холодильниками и тепловыми насосами является интенсификация тепло- и массопереноса с целью создания компактных АПТ.

Целью работы является численное моделирование динамики адсорбции воды единичным зерном силикагеля Fuji RD. Этот адсорбент используют сейчас в коммерческих устройствах АПТ. Особенность адсорбции в АПТ состоит в том, что процесс инициируют быстрым охлаждением подложки с адсорбентом при постоянном давлении паров воды. Математическая модель учитывает эту особенность и состоит из дифференциальных уравнений локального баланса энергии и массы, описывающих совместный тепло- и массоперенос воды в сферическом зерне силикагеля [1]. Определены макроскопические параметры модели, дающие лучшее совпадение с экспериментальными данными [2]. Изучено влияние размера гранул на динамику ад/ десорбции. Проведен анализ относительного вклада тепло- и массопереноса в динамику процесса.

На основе анализа экспериментальных и теоретических данных изучена скорость сорбции при разных размерах зерна. При типичных температурах испарителя (5°C) и конденсатора (30°C), скачок температуры при адсорбции был с 50 до 30°C, а при десорбции – с 58 до 80°C. Расчеты показали, что время достижения степени конверсии  $\chi$  зависит от размера гранулы как  $\tau_\chi \sim r^\alpha$  ( $1 < \alpha < 2$ ). Причем наблюдается тенденция увеличения параметра  $\alpha$  при переходе от десорбции к адсорбции, а также с ростом конверсии  $\chi$ . Это является указанием на то, что при высоких значениях конверсии  $\chi$  динамика процесса становится более чувствительна к параметрам массо-переноса, чем теплопереноса.

Развитую модель и результаты расчетов динамики адсорбции можно использовать для анализа и оптимизации адсорбционных преобразователей теплоты (холодильников и тепловых насосов).

## Литература

1. B.N. Okunev, A.P. Gromov, L.I. Heifets, Yu.I. Aristov, Dynamics of water sorption on a single adsorbent grain caused by a large pressure jump: modelling of coupled heat and mass transfer, *Int. J. Heat&Mass Transfer*, 2008, v. 51, N 25-26, pp. 5872-5876.
2. I.S. Glaznev, Yu.I Aristov, The effect of cycle boundary conditions and adsorbent grain size on dynamics of adsorption chillers, *Int. J. Heat & Mass Transfer*, 2010, v. 53, N 9-10, pp. 1893-1898.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ШИРИНЫ

Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю.  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071  
Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: [shkolin@bk.ru](mailto:shkolin@bk.ru)

Адсорбированные в микропорах вещества, имеют особое фазовое состояние. При этом процесс адсорбции протекает по механизму объемного заполнения. Однако экспериментальных исследований состояния адсорбата в микропорах в зависимости от их формы и размера крайне мало, что определяется техническими трудностями, исследования подобных наносистем. Развитие математических (компьютерных) методов моделирования в последние десятилетия позволило обойти существующие экспериментальные проблемы, путем проведения численных экспериментов. В работе проведено исследование бензола, адсорбированного в модельных щелевидных микропорах углеродного адсорбента различной ширины, численным методом молекулярной динамики. В качестве модели элементарной микропоры углеродного адсорбента использовали щель образованную двумя графенами, имеющими форму квадрата со сторонами 3 нм.. Боковая поверхность между листами графенов открыта для адсорбции. Размеры и форму графенов, образующих микропоры выбирали на основе представлений о структуре углеродных нанокристаллитов микропористых адсорбентов, а также учитывая статистические требования к минимальному количеству молекул в анализируемой системе. Расстояние между графенами или среднюю эффективную ширину микропоры  $X_0$  задавали от геометрических поверхностей атомов углерода в диапазоне 0.7...1.4 нм с интервалом в 0.1 нм.

В ячейку моделирования  $10 \times 10 \times X_0$  нм (где  $X_0$  – эффективная ширина поры, отсчитанная от центров атомов углерода, составляющих графен), помещали различное количество молекул бензола, от 20 до 400. Температура термостата - 298 К. Расчеты проводились при помощи программного пакета TINKER 6.2 при использовании атом-атомного потенциала OPLS-AA. Для всех систем были получены молекулярно-динамические траектории длиной 2000 пс. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 1 фс, мгновенные снимки получали каждые 1000 фс. Время достижения равновесных состояний исследованных систем оценивали по достижении независимости изменения полной энергии во времени. Оно составляло не более 200 пс. В работе анализировалось расположение молекул бензола в модельной поре углеродного адсорбента по ее ширине, пространственное расположение (угол поворота относительно осей координат) и зависимости количества адсорбированного бензола от количества молекул в системе моделирования.

Показано, что в относительно узких порах 0.7...0.8 нм, во всей области заполнений, молекулы бензола располагаются планарно по отношению к графенам, образующим модельную пору,. Для более широких пор в области малых заполнений молекулы бензола располагаются нормально к поверхности графенов, а с ростом количества молекул в поре постепенно переходят к планарной ориентации. Для относительно широких микропор порядка 1.4 нм молекулы бензола, начиная с малых заполнений, располагаются планарно близи стенок микропор. Подобное поведение адсорбированных молекул бензола, вероятно, объясняется с одной стороны стохастическими соотношениями между размерами молекулы адсорбата и шириной модельной поры, а с другой стороны особенностями взаимодействия углеводородов с углеродной поверхностью.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ Соглашение №15-03-09112\15.*

## ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ БОЛЬШИХ КРИТИЧЕСКИХ

Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г., Фоменков П.Е., Толмачев А.М.

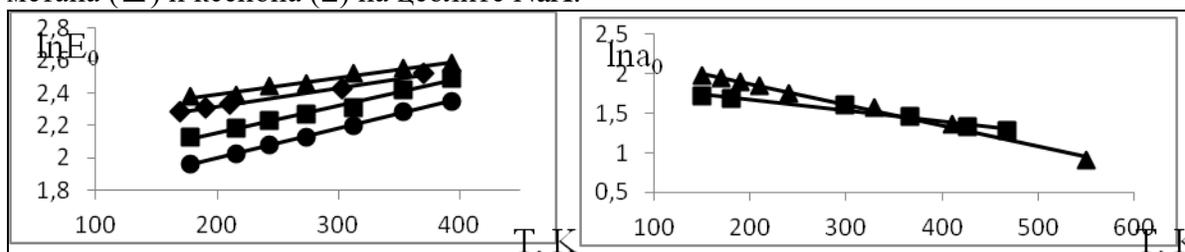
*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова*

*E-mail: [amtolmach@yandex.ru](mailto:amtolmach@yandex.ru)*

В докладе представлены модифицированные уравнения Дубинина-Радушкевича и Толмачева-Арановича, в которых стандартные давления ( $P^*$ ) находятся линейной экстраполяцией логарифма давления насыщенного пара от температуры в закритическую область температур, и результаты описания изотерм адсорбции газов (метана, азота, кислорода, ксенона, криптона, двуокиси углерода) на микропористых активных углях ПАУ-10 и АУК и различных катионных формах цеолитов типа X в широком интервале температур больших критических. Отмечено, что уравнения количественно описывают экспериментальные изотермы, а параметры уравнений закономерно изменяются в широком интервале изменения температур и при переходе через критические температуры для адсорбтивов [1,2]. В таблице приведены значения параметров уравнений ДР (1) и ТА (2) для адсорбции метана на цеолите NaX и ксенона на активном угле АУК. Подчеркнем, что в соответствии с решеточной моделью значения энергии взаимодействия постоянны в широком интервале  $T < T_{кр.} < T_c$ .

T(K)	$a_0(1)$	$a_0(2)$	$E_0$	$\epsilon_0 / \text{K} \cdot 10^{-3}$	T(K)	$a_0(1)$	$a_0(2)$	$E_0$	$\epsilon_0 / \text{K} \cdot 10^{-3}$
		метан					ксенон		
150	7,2	7,2	10,2	-1,08	177,7	11,4	11,4	10,8	-1,42
170	7,0	7,0	10,0	-1,07	216,2	10,9	10,9	10,9	-1,32
190	6,7	6,7	10,2	-1,07	243,3	10,2	10,5	11,5	-1,37
210	6,4	6,5	10,7	-1,07	273,1	9,7	10	11,7	-1,46
240	5,8	5,8	10,8	-1,07	313	8,8	9,3	12,4	-1,4
273	5,4	5,5	10,9	-1,04	353	8,2	8,8	12,8	-1,39
330	4,8	4,8	11,7	-1,13	393	7,8	8,4	13,3	-1,38

На рисунке приведены зависимости  $\ln E_0$  от T для адсорбции метана (◆), криптона (■), ксенона (▲) и кислорода (●) на активном угле АУК и  $\ln a_0$  от температуры для адсорбции метана (▲) и ксенона (■) на цеолите NaX.



В рамках стехиометрической теории адсорбции рассчитаны зависимости дифференциальных теплот адсорбции при постоянных  $a/a_0$  от температуры и степени насыщения адсорбционной фазы адсорбатом. Отмечено, что дифференциальные теплоты, рассчитанные в рамках (СТА), хорошо согласуются с литературными данными.

### Литература

1. Толмачев А.М.//Адсорбция газов, паров и растворов. 2012. М. Изд. «Граница». 239 с. 2. Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г., Фоменков П.Е.//Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 6. С. 568.

## МОДЕЛЬ РОСТА НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МЕЗОПОРАХ

Мельгунов М.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 5, [max@catalysis.ru](mailto:max@catalysis.ru)

Возможность приготовления мезопористых мезофазных материалов, обладающих регулярной структурой унифицированных мезопор, продемонстрированная в 1990-х гг. [1], открыла новые пути для построения разнообразных моделей процессов, происходящих в замкнутых пространствах нанометровых размеров. В данной работе мы приводим описание модели роста наночастиц и нанопокровов в цилиндрических порах, эквивалентных порам в силикатах типа SBA-15. В частности обсуждается модель «вложенных трубок» (Рисунок 1) и модель наночастиц определённой формы (Рисунок 2). В рамках разных моделей, изменение площади поверхности материала от степени заполнения пор имеет разные функциональные зависимости, что позволяет дифференцировать реальные ситуации. Так, например, сопоставление разработанных моделей с реальным экспериментом по заполнению цилиндрических мезопор SBA-15 показывает, что для отложения углерода характерна ситуация с формированием вложенных трубок, для металлических частиц характерна модель роста наночастиц. При определённых допущениях модели позволяют оценивать степень покрытия поверхности силиката гостевым компонентом и концентрацию его частиц на единицу длины цилиндрической поры.

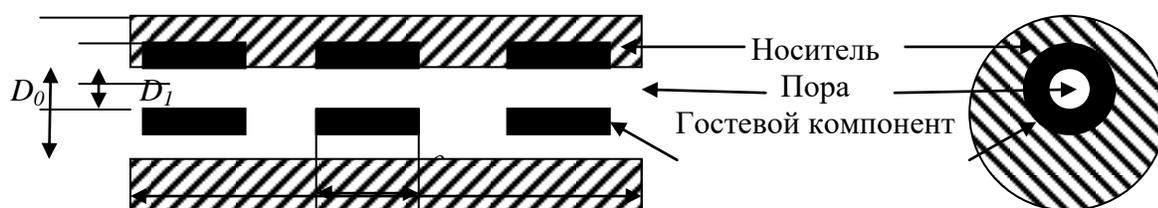


Рисунок 1. Модель «вложенных трубок».

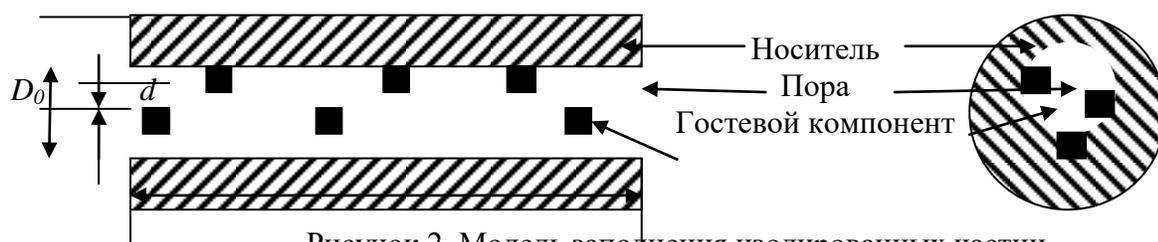


Рисунок 2. Модель заполнения изолированных частиц.

Работа выполнена в рамках проекта Президиума РАН 24.66.

[1] Beck, J. S. et al // J. Am. Chem. Soc 114 (27): 10834–10843 (1992); Zhao, D. et al // J. Am. Chem. Soc 120 (24), 6024–6036 (1998).

# КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ АДсорбЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В Fe- и Cr-СИЛИКАТАХ С БОЛЬШИМ СООТНОШЕНИЕМ Si/МЕТАЛЛ

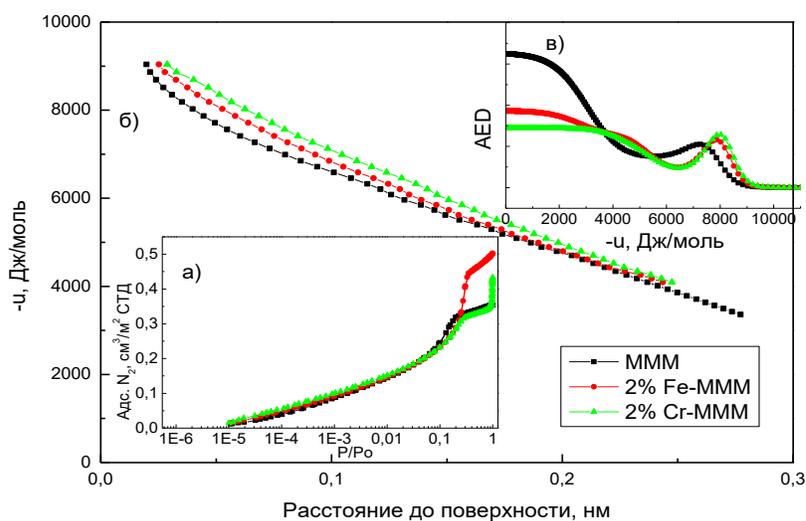
М.С. Мельгунов, Аюпов А.Б.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,  
пр-т акад. Лаврентьева, 5, [max@catalysis.ru](mailto:max@catalysis.ru)

В настоящее время для исследования каталитически активных и адсорбционных центров существует ряд подходов, преимущественно основанных на различных спектрометрических методах, которые позволяют определять тип активных центров. Однако до сих пор серьёзной задачей остается определение количества или поверхностной концентрации центров в исследуемой системе. В данной работе описан подход, позволяющий получать количественную информацию по прецизионным адсорбционным данным.

Для расчёта потенциала,  $u(r)$ , адсорбционного взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью в работе использован традиционный подход [1], заключающийся в решении адсорбционного интеграла

$$q(p) = \int_0^{\infty} [\rho(\mu(p) - u) - \rho(\mu(p))] \cdot \left(\frac{du}{dz}\right)^{-1} du$$



относительно  $u(r)$ , где  $q(P)$  - экспериментально измеренная изотерма адсорбции,  $\mu(p)$  хим. потенциал и  $\rho(p)$  - плотность адсорбата.

В основе расчёта энергетической неоднородности (распределения числа адсорбционных центров) лежит решение адсорбционного интеграла в виде:

$$q(P) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(E)\theta(P, E)dE \quad ,$$

где  $E$  - энергия адсорбции (сила центра),  $f(E)$  - распределение адсорбционных мест по  $E$ ,  $\theta(P, E)$  - так называемая локальная изотерма адсорбции

В ходе анализа результатов на исследованных оксидах обнаружено два типа центров. По-видимому, центры первого типа относятся к адсорбции на поверхностном кислороде ( $E \sim 6$  кДж/моль), а центры второго типа - на гидроксильных группа материала ( $E \sim 8$  кДж/моль). Материалы, имеющие на поверхности гетероатомы, проявляют более сильное адсорбционное взаимодействие по сравнению с немодифицированным мезопористым силикатом.

1. Ustinov E.A. Application of a generalized thermodynamic approach to characterize mesoporous materials / E.A. Ustinov, D.D. Do // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2006. - Т. 272. - № 1-2. - С. 68-81

Работа выполнена в рамках проекта ББФ 44.1.16..

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Рандин О.И.<sup>1</sup>, Афолина Т.Ю.<sup>2</sup>, Дударева О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет.  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, randin100@mail.ru,  
<sup>2</sup>ОАО «Иргиредмет»

В настоящее время повышение эффективности гидрометаллургических процессов извлечения благородных металлов из руд и концентратов связано с использованием сорбционных технологий. Исследование процессов сорбции современными аналитическими методами крайне затруднено в связи с гетерофазностью процессов сорбции, сложностью, неоднородностью и многофункциональностью химической структуры органического вещества углеродных материалов, нерастворимостью его в воде и органических растворителях, присутствием в них неорганической составляющей и поэтому неоднозначностью трактовки результатов исследования. Решение этих вопросов требует комплексного подхода, сочетающего химические и физико-химические методы исследования, математическое моделирование и привлечение представлений о механизмах, которые являются обычными в классической органической химии.

В настоящей работе были выполнены квантово-химические расчеты энергии взаимодействия сорбирующей поверхности и комплексных ионов  $[\text{Me}(\text{CN})_2]^-$  и оценено влияние на энергетику процесса некоторых особенностей структуры сорбента.

Базовая модель сорбирующей поверхности представляла собой однослойный углеродный кластер в виде ароматической конденсированной структуры с размерами:  $6 \times 6$  ароматических колец. Свободные валентности по периферии кластера заполнялись водородом. Предварительные расчеты показали, что дальнейшее увеличение размеров кластера не влияет на выходные расчетные параметры. Расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian -94, в приближении гибридного функционала плотности D3LIP. Все структуры были полностью оптимизированы в базе LAN2DZ.

Базовая модель 1 подвергалась модификации так, что по периферии углеродного кластера по месту свободных валентностей атомов углерода были помещены по две функциональные группы: ОН (модель 2), хинонная (модель 3), кислотная (модель 4) и в нейтральный углеродный кластер вводился неспаренный электрон (модель 5).

В результате расчетов получены распределения электронной плотности по орбиталям комплексного иона и сорбирующей поверхности, которые характеризуют их вклад в энергетику процесса сорбции.

Для всех моделей в области расстояний между кластером и комплексным ионом от 5,6 до 6,1 Å имеют место локальные стационарные состояния. Второе, более глубокое стационарное состояние располагается в при расстояниях 2,6-3,2 Å, характерных для водородных связей. Устойчивость этих состояний различается по энергии взаимодействия ( $\Delta E$ ) на 16,7-26,2 кДж/моль для серебра и 19,5-26,8 для золота. Область переходного состояния находится в интервале 4,1-4,5 Å.

Активационные параметры ( $E_a$ ) переходов из локального в глобальное стационарное состояние изменяются от 8,0 до 15,9 кДж/моль для серебра и от 10,8 до 19,9 для золота.

Результаты согласуются с экспериментально определенными значениями изостерической теплоты сорбции (14,5 кДж/моль) и энергии активации (17,2 кДж/моль) цианидного комплекса серебра и 24,7 и 18,9 для золота, соответственно.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНЫХ ПРОГРАММ *FITEQL* И *VISUAL MINTEQ*

Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Анкудинов В.Е.

Удмуртский государственный университет, 426034, Ижевск, ул. Университетская, д.1  
[krop@uni.udm.ru](mailto:krop@uni.udm.ru)

Для количественного описания процессов внутрисферной сорбции катионов металлов, анионов лигандов и образуемых ими комплексов в настоящее время широко используется теория поверхностного комплексообразования (The Surface Complexation Theory). Кажущиеся константы равновесий образования поверхностных комплексов ( $K_{app}$ ) на сорбентах, поверхность которых имеет заряд (постоянный или pH-зависимый), включают в себя, помимо химического ( $K_{int}$ ), и электростатический компонент, зависящий от потенциала поверхности ( $\psi_0$ ) и изменения заряда поверхности ( $\Delta z$ ) в ходе реакции:  $K_{app} = K_{int} \cdot \exp(-\Delta z F \psi_0 / RT)$ . Для моделирования процессов комплексообразования на поверхности требуются специализированные компьютерные программы, учитывающие формирование двойного электрического слоя (ДЭС) на границе сорбент-раствор. К числу таких программ относятся Visual MINTEQ [1] и FITEQL [2], охватывающие все основные модели ДЭС: модель постоянной емкости (Constant Capacity Model, CCM), диффузная модель (Diffuse Double-Layer, DDL), модель Штерна (Stern Model), трехслойная модель (Triple Layer Model, TLM). Программа Visual MINTEQ включает собственную базу данных (константы гомогенных и поверхностных равновесий с участием широкого спектра катионов, лигандов и сорбентов) и предназначена для решения прямой задачи (определение сорбционных характеристик для выбранной модели ДЭС на основании известных констант равновесий поверхностных реакций), в то время как программа FITEQL используется для решения обратной задачи (определение констант поверхностных равновесий по экспериментальным результатам изучения сорбции). Целью настоящей работы являлось изучение возможности совместного применения указанных программ для определения состава и устойчивости поверхностных комплексов в сложных сорбционных системах, включающих катионы металла ( $Cu^{2+}$ ), органические лиганды-комплексоны (ЭДТА, НТА, ИДА, ОЭДФ, НТФ) и кристаллические оксиды Fe(III) и Al (III) ( $\alpha$ -FeOOH (гетит),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При проведении расчетов в двойных (металл-сорбент, лиганд-сорбент) и тройных (металл-лиганд-сорбент) системах (для различных 2pK-моделей ДЭС) рассматривались следующие возможные поверхностные реакции:

-диссоциация поверхностных групп:  $\equiv SOH + H^+ \leftrightarrow \equiv SOH_2^+$ ;  $\equiv SOH \leftrightarrow \equiv SO^- + H^+$

-сорбция металла:  $\equiv SOH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv SOCu^+ + H^+$

-сорбция лиганда:  $\equiv SOH + L^{n-} + (i+1)H^+ \leftrightarrow \equiv S-LH_i^{(1+i-n)} + H_2O$  (

-сорбция комплекса:  $\equiv SOH + Cu^{2+} + L^{n-} + (i+1)H^+ \leftrightarrow S-LH_iCu^{(3+i-n)} + H_2O$

$\equiv SOH + Cu^{2+} + L^{n-} + iH^+ \leftrightarrow \equiv SO-CuLH_i^{(1+i-n)} + H^+$

Проанализированы возможности и ограничения моделирования с учетом влияния на результаты расчетов целого ряда факторов (удельная поверхность и концентрация сорбента, концентрация  $\equiv SOH$  групп, емкость ДЭС, выбор сорбционной модели, выбор оценочных (стартовых) значений констант поверхностных реакций и числа варьируемых в ходе расчетов параметров).

1. Visual MINTEQ A free equilibrium speciation model, version 3.0.  
<http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq>

2. Westall J.C., Herbelin A.L. FITEQL: a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, version 4.0

## МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА С ОКСОАЗАКРАУНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М.,  
Петухова Г.А., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Бардышев И.И., Аверин А.А.  
*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31.*  
*E-mail: fridman42@mail.ru*

Проведено модифицирование целлюлозы в материалах на ее основе с целью формирования развитой поверхности и пустот в объеме. Первоначально цепи из целлобиоз (ЦБ) сольватируют таким образом, чтобы разорвать межмолекулярные водородные связи между ЦБ разных цепей. Выдержкой целлюлозной ткани (хлопковой марли) в бензиловом спирте (БС) при 115–130 °С был получен сольват целлюлозы, в котором ЦБ:БС = 1:5. Из изотерм адсорбции паров бензола установлено, что по сравнению с исходной марлей в результате сольватации  $S_{БЭТ}$  увеличилась от 0.7 до 12 м<sup>2</sup>/г; параметры микропор  $W_0 = 0,04$  см<sup>3</sup>/г,  $E_0 = 18.26$  кДж/моль,  $x_0 = 0.55$  нм,  $V_{\text{мезопор}} = 0.07$  см<sup>3</sup>/г,  $V_{\text{адсорбц}} = 0.074$  см<sup>3</sup>/г. Объем, занимаемый БС в сольвате,  $V_{\text{БС}} = 0,3$  см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Затем линейные гетероцепные стереорегулярные полисахариды поперечно сшиваются в сетки. С помощью ПВХ было проведено сшивание ЦБ разных цепей через радикалы  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2\text{CHCl})_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$ , где  $n = 1-3$ . Массовая доля сшивок – 31%. При этом образуются оксокрауны (ОК) с участием гликозидных группировок, в которых одна ЦБ участвует в образовании 1 - 2 макроциклов. Поры и пустоты формируются из линейных полисахаридов с поперечными участками макроциклических оксокраунов. В ИК-спектрах модифицированных волокон по сравнению с исходной целлюлозой изменяются структура полос водородных связей и скелетных колебаний, а также наблюдается изменение полос, относящихся к колебаниям гликозидных групп. Насыщением образцов БС, ДМСО, ДМФА под давлением, измерением объема образца с растворителем и содержания растворителя был найден  $V_{\text{свободн.}}$  в целлюлозе с оксокраунами:  $V_{\text{свободн.}} = 0.2$  см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> несколько меньше объема БС в сольвате перед сшиванием цепей. Из изотерм адсорбции паров бензола установлено, что после удаления БС величина  $S_{БЭТ}$  уменьшилась до 10 м<sup>2</sup>/г, параметры микропор  $W_0 = 0.01$  см<sup>3</sup>/г,  $E_0 = 12.11$  кДж/моль,  $x_0 = 0.83$  нм,  $V_{\text{мезопор}} = 0.101$  см<sup>3</sup>/г,  $V_{\text{адсорбц}} = 0.102$  см<sup>3</sup>/г.  $V_{\text{адсорбц}}$  в 5 раз меньше  $V_{\text{свободн.}}$ . Вероятно, в целлюлозе с оксокраунами из сеток сформировались пустоты, связанные с порами и между собой через полости ЦБ и ОК. В стенках пор удерживаются неполярные молекулы (бензол). В то же время стенки пропускают в пустоты протонные и донорные растворители. На третьем этапе проводится объемное структурирование стенок пор и пустот путем сшивания радикалов  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2\text{CHCl})_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$  в цикламы с помощью моноэтаноламина. При этом образуются объемные макроциклические оксоазакрауны (ОАК).  $V_{\text{свободн.}} = 0,53$  см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Следовательно, образование ООК привело к увеличению объема пустот. Изотерма паров бензола монотонна.  $S_{БЭТ} = 6$  м<sup>2</sup>/г, параметры микропор  $W_0 = 0.02$  см<sup>3</sup>/г,  $E_0 = 15.94$  кДж/моль,  $x_0 = 0.63$  нм, объем мезопор - 0.012 см<sup>3</sup>/г, предельный сорбционный объем - 0.014 см<sup>3</sup>/г. На изотерме адсорбции паров воды имеется перегиб. Предельный объем адсорбированной воды - 0.118 см<sup>3</sup>/г, в том числе объем воды от точки перегиба до  $p/p_s=1$  - около 0.015 см<sup>3</sup>/г. Полости ЦБ и ОАК стенок пор задерживают неполярные молекулы алифатических и ароматических углеводов и пропускают в пустоты молекулы амфипротонных (вода, спирты, амины) и донорных (ДМФА, ДМСО, ацетонитрил) растворителей. ОАК связывают аммиачнохлоридные комплексы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , занимая часть пустот. Образование комплексов не влияет на проницаемость ЦБ. При этом поры остаются свободными. Они адсорбируют молекулы алифатических и ароматических углеводов.

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ОКСОАЗАКРАУНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ, КАПСУЛИРОВАННОЙ СЛОЕМ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЯ С ЦИКЛАМАМИ

Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М., Петухова Г.А., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Бардышев И.И., Аверин А.А.  
*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31.  
E-mail: fridman42@mail.ru*

Разработан композиционный материал в виде ткани из модифицированной целлюлозы с оксоазакраунами со слоем агломератов активного угля (АУ) и этанолецикламов, пришитым к поверхности волокон. На первом этапе цепи целлобиоз (ЦБ) в хлопковой марле были сольватированы бензиловым спиртом (БС) до отношения ЦБ:БС = 1:5, при котором рвутся межмолекулярные водородные связи между ЦБ разных цепей. АУ марки АРТ-1 выдержали в БС при 130 °С, добавили 20 % раствор ПВХ в ТГФ с добавкой триэаноламина, при этом частицы АУ измельчали и диспергировали с помощью блендера до однородной стабильной массы. В ИК-спектрах образцов дисперсий АУ и ПВХ по сравнению с исходным АУ практически исчезают полосы в области 3630–3810 см<sup>-1</sup> и 1350-1250 см<sup>-1</sup>, относящиеся к О-Н валентным и деформационным колебаниям С-ОН групп. При этом в спектре появляется полоса 1154 см<sup>-1</sup>, относящаяся к колебаниям С-О-С групп. Вероятно, что при измельчении АУ ОН группы на развитой поверхности частиц взаимодействуют с С-С1 группами ПВХ. В результате этого достигается определенная гомогенность и стабильность массы. Данной массой под давлением пропитывали бинт с сольватированной целлюлозой и обрабатывали моноэаноламинол с добавкой NaOH при 85–100°. Состав материала: целлюлоза с оксоазакраунами – 83,8%, АУ- 13,2 %, этанолецикламы - 3 %. В спектре люминесценции исходного АУ имеется сложная полоса с максимумом при 430 нм. В спектре слоя имеется однородная полоса с максимумом 411нм. Исходя из этого и учитывая данные литературы о зависимости максимума полосы люминесценции от размера частиц АУ, можно предположить, что на стадии диспергирования происходит измельчение частиц примерно до одного размера. Электропроводность (постоянный ток) 0.013 См в 2.4 раза выше электропроводности спрессованного слоя исходного АУ. Это означает, что превращение ПВХ в цикламы сопровождается сближением частиц АУ.

Слой имеет пористую структуру. Из изотермы адсорбции бензола было установлено, что поверхность материала пористая:  $S_{БЭТ} = 92 \text{ м}^2/\text{г}$ , параметры микропор  $W_0 = 0.026 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $E_0 = 16.06 \text{ кДж/моль}$ ,  $x_0 = 0.62 \text{ нм}$ ,  $V_{\text{мезопор}} = 0.103 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{\text{адсорбц}} = 0.129 \text{ см}^3/\text{г}$ . Насыщением БС под давлением и выдержкой в БС было установлено, что общий объем пор и пор пустот  $V_{\text{общ}} = 0.506 \text{ см}^3/\text{г}$ . Оксоазакрауны на границе слоя и целлюлозы удерживают неполярные молекулы, и пропускают в пустоты целлюлозы протофильные (БС) и донорные растворители (ДМФА, ДМСО, ацетонитрил). Удельная поверхность материала в 23 – 27 раз больше поверхности материалов, в которых целлюлозные ткани капсулированы слоем этанолецикламов. Отношение  $S_{БЭТ}/S_{БЭТ(\text{АРТ-1})}$  коррелирует с величиной массовой доли АУ в материале. Следовательно, частицы АУ, скрепленные цикламами в слое, в целом сохраняют адсорбционную активность.

При адсорбции бензола или гексана электропроводность увеличивается в 1.8 и 1.65 раза. При этом максимум полосы люминесценции сдвинулся в коротковолновую область до 397 и 406 нм. Вероятно, что адсорбция сопровождается уплотнением стенок пор в частицах АУ и их деформацией.

**ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ:  
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ ДВОЙНОСЛОЙНОГО  
СУПЕРКОНДЕНСАТОРА, СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА  
АКТИВНОГО СЛОЯ С ГАБАРИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ  
СУПЕРКОНДЕНСАТОРА**

Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. \*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4*

*Тел.: +7(495) 955-40-31, факс: 8 (495) 952-08-46, e-mail: [olga.nedelina@gmail.com](mailto:olga.nedelina@gmail.com)*

*\*Национальный исследовательский ядерный университет(МИФИ)*

*115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31,*

*e-mail: [viktor.rostockin@yandex.ru](mailto:viktor.rostockin@yandex.ru)*

Проведено компьютерное моделирование структуры и способов функционирования активных слоев (активированный углерод) двойнослойного конденсатора (ДСК). Изучен процесс заряда ДСК, проведены расчеты основных габаритных характеристик ДСК – времени заряжения, удельных емкости, запасенной энергии. Сформулирована центральная проблема расчета ДСК с реальной, не монопористой структурой. В активных слоях, в которых обычно имеются три типа пор (микропоры, мезопоры и макропоры) при гальваностатическом режиме заряжения ДСК в первую очередь поляризуются широкие поры. При этом достигается предельно допустимый потенциал, процесс гальваностатического заряжения приходится останавливать и переходить к потенциостатическому заряжению. В результате, большое число микропор может остаться неполяризованными. Поэтому возникает насущная необходимость вести теоретические поиски средств, позволяющих проводить полноценный процесс адсорбции ионов в микропорах и получать высокие значения удельной емкости ДСК. В целом исследовались ДСК с водным электролитом различных типов: вариант 1 – активный слой с “идеальной” структурой (монопористая структура, где содержатся только микропоры), вариант 2 – активный слой с монопористой структурой (наличествуют как микропоры, так и мезопоры), вариант 3 – бипористый активный слой (присутствуют все три типа пор). Для поляризации бипористых активных слоев использовалась последовательность двух процессов заряда – сначала гальваностатики, затем потенциостатики. Предложенная в статье программа расчетов предполагала взаимное согласование и оптимизацию семи параметров, характеризующих активный слой, и условий проведения процессов заряжения. Проведение компьютерного моделирования бипористых активных слоев ДСК означало выполнение полной программы исследований: формулирование модели структуры активного слоя, перколяционные оценки и расчет эффективных ионных проводимостей как высокодисперсных зерен углерода, так и всего активного слоя. При расчете габаритных характеристик активных слоев ДСК проводился анализ того, как главные параметры – плотность тока заряда и толщина активного слоя – влияют на процессы заряжения, определяют величину габаритных характеристик.

## ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Чирков Ю.Г.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4*

*Тел.: +7(495) 955-40-31, факс: 8 (495) 952-08-46, e-mail: [olga.nedelina@gmail.com](mailto:olga.nedelina@gmail.com)*

Представлена программа компьютерного моделирования пористых электродов (их активных слоев) различных типов - топливных элементов с твердым полимерным электролитом, электродов в литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторов, электролизеры хлора и воды, установки электросинтеза и так далее.

Эта программа складывается из цепочки последовательных этапов:

1. формулировка модели активного слоя,
2. проведение перколяционных оценок,
3. определение эффективных коэффициентов,
4. оптимизация главных параметров активного слоя и
5. расчетов его габаритных характеристик.

Обсуждаются те дополнительные возможности, которые компьютерное моделирование предоставляет для исследования механизма работы пористых электродов, используемых в электрохимических технологиях.

Более подробно на трех конкретных примерах – топливный элемент с твердым полимерным электролитом, литий-ионный аккумулятор и двойнослойный суперконденсатор – продемонстрированы наиболее значимые результаты, полученные с помощью компьютерного моделирования для понимания того, как функционируют эти три системы.

## ВЛИЯНИЕ ВХОДНОГО ИМПУЛЬСА НА ФОРМУ ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ КРИВОЙ

Ларин А.В.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский проспект, 31. e-mail: larin@phycche.ac.ru

На основе численного моделирования изучено влияние входного импульса элюируемого вещества на формирование профиля выходной проявительной кривой в динамике адсорбции. Оценены количественные закономерности изменения параметров кривой, измеряемых в виде времени, соответствующего максимуму кривой, и ширины кривой на фиксированной высоте, в зависимости от длины слоя адсорбента. Определено влияние экспозиции входного импульса на статистические моменты проявительной кривой, которые согласуются с известным в литературе решением [1], полученным с использованием преобразований Лапласа.

В случаях малых значений констант Генри (удельного удерживаемого объема) адсорбируемого вещества и/или малых длин слоев адсорбента заметно возрастает влияние входного сигнала на форму выходных проявительных кривых. В этой связи, проблема, связанная с влиянием входного сигнала на форму проявительной кривой на слое адсорбента малой длины является актуальной.

Целью работы явилось отыскание количественных закономерностей влияния прямоугольного входного импульса на основные характеристики проявительной кривой, определяющие ее удерживание и размытие.

Входной прямоугольный импульс задается как:

$$\begin{aligned} c_0(t) &= \text{const} = c_f, & \text{когда } 0 \leq t \leq T_f \text{ и} \\ c_0(t) &= 0, & \text{когда } t \geq T_f, \end{aligned}$$

где  $c_f$  - постоянная концентрация и  $T_f$  – продолжительность входного импульса.

Вычисления выполняли в соответствии с ранее разработанными программами для ЭВМ. Проводили сравнение проявительных кривых, рассчитанных при прямоугольном входном импульсе и при мгновенном вводе адсорбтива, задаваемого функцией Дирака.

Моделирование проявительных кривых в зависимости от длины слоя адсорбента проводили для постоянного значения  $T_f$  и переменной величине относительной длины слоя адсорбента  $n$ . Влияние продолжительности (экспозиции) прямоугольного импульса изучено при переменных  $T_f$  и постоянной величине  $n$ . Для всех проявительных кривых рассчитывались статистические моменты, а также времена удерживания и ширины пиков, измеренных на полувысоте проявительной кривой.

Получены решения для функций моментов, которые учитывают входной импульс:

$$t_c = \frac{n}{b} + \frac{T_f}{2} \quad (1) \quad \text{и} \quad \mu_2 = \frac{n}{b^2} + \frac{T_f^2}{12}, \quad (2)$$

где  $t_c$  - время центра тяжести и  $\mu_2$  - дисперсия проявительной кривой

Уравнения (1) и (2) могут быть полезны при анализе результатов, полученных при малых временах удерживания элюируемых веществ.

Литература:

1. Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д. Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972. 376 С.

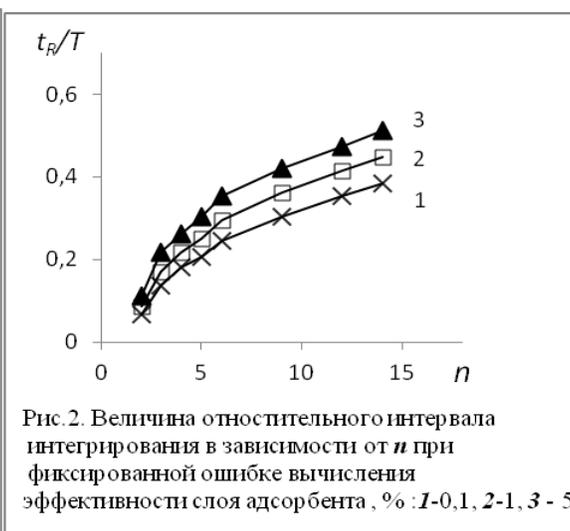
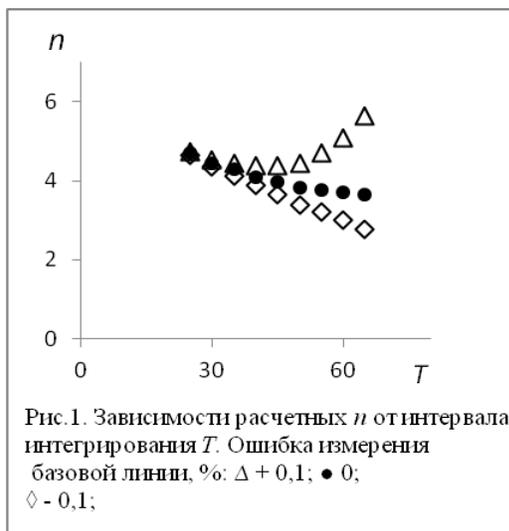
## ВЫБОР ИНТЕРВАЛА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИЯХ МОМЕНТОВ В ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКЕ АДсорБЦИИ

Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,  
Москва, Ленинский пр., 31., к.4. e-mail: [larin@phche.ac.ru](mailto:larin@phche.ac.ru)

При вычислениях статистических моментов проявительных выходных кривых могут возникать ошибки в расчете при завышении интервала интегрирования вследствие дрейфа базовой линии и флуктуаций цифрового сигнала. Целью работы явилось обоснование выбора оптимального интервала интегрирования при расчете статистических моментов в динамике адсорбции (хроматографии).

Методом газовой хроматографии (газ-носитель – гелий) измерены проявительные кривые аргона на активном угле F-N (фирма Блюхер, Германия). Для измеренных кривых рассчитаны статистические моменты при разных интервалах интегрирования  $T$  и вычислена эффективность слоя адсорбента  $n$  для разных ошибок измерения базовой линии. Из результатов, представленных на рис. 1, следует, что даже незначительная ошибка в определении базовой линии приводит к заметному изменению расчетных  $n$ .



Вычисление проявительных кривых проводили по уравнению (1) :

$$c_n(t)/c_0 = \exp[-bt](bt) \cdot (bt)^{n-1}/(n-1)! \quad (1)$$

где  $n$  – эффективность слоя адсорбента,  $t$  – время,  $b$  – константа.

Моделирование проводили в области  $2 < n < 14$  для  $b = 0.303 \text{ с}^{-1}$ . Для каждой проявительной кривой рассчитывали статистические моменты и вычисляли из них  $n$  при разных интервалах времени  $T$ . Далее определялась фиксированная ошибка расчета эффективности, которая сравнивалась со значением  $t_R/T$  (рис.2).

Обнаружено, что расчетное значение эффективности слоя адсорбента, равное  $n=4.5$  с наиболее воспроизводимо оценивается при  $T=25 \text{ с}$  (рис. 1), что с высокой точностью согласуется с результатами, представленными на рис.2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-08-00780а).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В ГЕРМЕТИЧНО ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

Дворецкий С.И., Дворецкий Д.С., Акулинин Е.И., Плотников М. Ю., Толстых С.Г.  
*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106, [topt@topt.tstu.ru](mailto:topt@topt.tstu.ru), [akulinin-2006@yandex.ru](mailto:akulinin-2006@yandex.ru)*

Процесс регенерации воздуха в герметично замкнутом объеме осуществляется в хемосорбционном реакторе специальной конструкции. Оболочка реактора выполнена из фторопластовой пленки Ф-4МБ 1 и разделена посредством сварного шва П-образной формы на два рукава, в каждый из которых помещают пластины регенеративного продукта (нанокристаллического  $\text{KO}_2$ , осажденного на стекловолоконистой матрице) толщиной 3 мм в виде брикетов по несколько штук. Газодыхательная смесь подается в оболочку хемосорбционного реактора в режиме принудительной вентиляции. Разработанная конструкция реактора предназначена для создания и поддержания объемной доли кислорода в пределах 19...23 % и объемной доли диоксида углерода не более 1 % в герметичных обитаемых объектах при температуре  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха  $(85 \pm 10) \%$ .

Математическая модель процесса регенерации воздуха в хемосорбционном реакторе включает: 1) дифференциальные уравнения в частных производных, описывающие изменение концентраций диоксида углерода и кислорода, изменение температуры потока газовой смеси по высоте реактора и на его выходе; 2) дифференциальные уравнения внешней массоотдачи при хемосорбции (поглощение диоксида углерода и выделение кислорода); 3) уравнение, описывающее выделение диоксида углерода и поглощение кислорода в герметично замкнутом объеме; 4) начальные и граничные условия для дифференциальных уравнений.

С использованием математической модели хемосорбционного реактора исследован процесс хемосорбции (поглощение надпероксидом калия диоксида углерода и выделение кислорода) в присутствии паров воды при различных значениях температуры, влажности и площади поверхности регенеративного продукта. Дыхание людей в герметичной камере имитировалось регулированием скорости подачи диоксида углерода в герметично замкнутый объем и соответствующего отбора кислорода из этого объема. Время работы (защитного действия) хемосорбционного реактора определяется достижением концентраций кислорода и диоксида углерода в герметично замкнутом объеме критических значений 18% и 5%, соответственно.

Решена задача проектирования оптимальной конструкции хемосорбционного реактора, надежно обеспечивающего благоприятную атмосферу в герметичном обитаемом объекте при создаваемой нагрузке на реактор (четыре человека), соответствующей поглощению  $100 \text{ дм}^3/\text{ч}$  диоксида углерода и выделению  $112 \text{ дм}^3/\text{ч}$  кислорода в течение пяти часов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части (ГЗ № 2014/219, проект № 995).*

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ УПЛОТНЁННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Мушин В.М., Гиматдинов Т.В., Гурьянов В.В., Киреев С.Г.  
 ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»  
 144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д.4.  
 E-mail: [neorg.el@mail.ru](mailto:neorg.el@mail.ru)

В настоящее время остро стоит вопрос импортозамещения важной для экономики России продукции. Одним из видов такой продукции являются активные угли (АУ), позволяющие решать широкий спектр вопросов в промышленности, сельском хозяйстве, здравоохранении, экологической безопасности и обороноспособности страны.

Известно, что лучшими активными углями являются АУ на основе скорлупы кокосового ореха. Поскольку данный вид уплотнённого растительного сырья в России отсутствует, мы взяли аналогичный тип сырья, а именно, скорлупу грецкого и кедрового орехов, а также косточку плодов фруктовых деревьев – персика и абрикоса, и получили на их основе дроблёные активные угли методом парогазовой активации в зернении 1,5-2,0 мм.

В таблице приведены физико-химические и адсорбционные характеристики полученных АУ в сравнении с АУ на основе скорлупы кокоса марки РНО 8х30, производимого компанией «АСТ» (Великобритания).

Таблица – Характеристика активных углей

Сырьё	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	Прочность при истирании, %	Массовая доля золы, %	Объём пор, см <sup>3</sup> /г		Адсорбционная способность по:	
				сумм.	микро	йоду, %	МГ, мг/г
Косточка абрикоса	395	94,0	4,6	0,89	0,52	111	290
Косточка персика	394	93,6	2,4	0,90	0,50	110	295
Скорлупа грецкого ореха	400	90,0	3,5	0,98	0,40	98,5	261
Скорлупа кедрового ореха	165	87,0	4,9	1,80	0,35	78	134
Скорлупа кокосового ореха (РНО 8х30, Великобрит.)	410	90,3	2,7	0,85	0,57	110	270

Как следует из приведённой таблицы, активные угли из косточек плодов (в пределах ошибки измерения – 10%) находятся на одном уровне с активным углём на основе кокоса. Это открывает им широкие перспективы для создания на их основе средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания фильтрующего типа, т.к. известно, что лучшие противогазы создаются именно на основе АУ из скорлупы кокосового ореха.

## ПОЛУЧЕНИЕ ДРОБЛЁНЫХ И ФОРМОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А.

ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»  
144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д.4.

E-mail: [neorg.el@mail.ru](mailto:neorg.el@mail.ru)

При получении практически беззольных активных углей на основе синтетического мономера – фурфурола – изучалось влияние методов его отверждения на характеристики конечного продукта.

Для приготовления дроблёного активного угля готовилась смесь из фурфурола, 2-4% об. эпоксидной смолы и 7% об. серной кислоты. Смесь выливали в металлические ёмкости, где в результате протекания экзотермической реакции происходило осмоление и отверждение продукта, который затем подвергался дроблению, расसेву до фракции 1-3 мм. Дроблёный продукт термообработывали при постепенном подъёме температуры от 350 до 750 °С и затем активировали при 850-870 °С парами воды.

При получении формованного продукта со сфероидальной формой частиц аналогичную смесь диспергировали в слой нагретого до 100-105 °С минерального масла, где за 10-15 секунд происходило формование и отверждение гранул, которые после отделения от масла термообработывали и активировали при тех же условиях, что и дроблёный продукт.

Ниже приведены результаты сопоставления дроблёного и сферического активного углей, активированных до развития одинакового объёма микропор, отнесённого к единице массы сорбента. При этом оба они обладают высокими и близкими значениями адсорбции в статических условиях опыта. Однако ввиду значительно большей насыпной плотности сферического активного угля, а, следовательно, и высокой объёмной долей микропор, он характеризуется в 1,5 раза большей динамической активностью по бензолу. Существенным же его отличием является чрезвычайно высокое значение механической прочности, делающее его перспективным при жёстких режимах эксплуатации.

Таблица – Характеристика дроблёного и сферического активного углей

Образец	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	Объём микропор		Адсорбционная активность		Прочность при истирании, %
		см <sup>3</sup> /г	см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> слоя	по йоду, %	по МГ, мг/г	
Дроблёный уголь ФАД	266	0,62	0,165	127	333	65
Сферический уголь ФАС	440	0,61	0,270	112	346	96

Таким образом, жидкостное формование фурфурола в отличие от блочного приводит к получению более адсорбционно-активного и прочного продукта.

## АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТА

Мухин В.М., Гурьянов В.В., Киреев С.Г., Учанов П.В.  
ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»  
144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д.4.  
E-mail: [neorg.el@mail.ru](mailto:neorg.el@mail.ru)

В различных регионах России широко представлены антрациты как ценное ископаемое каменноугольное сырьё.

Потенциальные запасы и объёмы этого типа каменноугольного сырья составляют 35 миллиардов тонн. Наибольший интерес представляют антрациты Восточного Донецкого бассейна, Кузнецкого бассейна и Магаданской области. Для организации на их основе новых производств активных углей (АУ) будет потребляться не более 0,02% их запаса.

Особо важно отметить низкое содержание летучих веществ в антраците (менее 5%), что позволяет подвергать такой материал непосредственно активации без проведения операций карбонизации и обезлетучивания. Также данный материал отличается малая зольность. Как следствие, технологический процесс изготовления активного угля на основе антрацита включает всего 4 технологические операции, в то время как производство АУ на каменноугольной основе марки АГ-3 требует 11 операций.

В данном исследовании мы показали, что качество АУ на основе антрацитов различных месторождений достаточно близкое и соответствует высоким эксплуатационным характеристикам.

В качестве исходного сырья был взят антрацит Восточного Донбасса шахты Обуховская (Ростовская область) и антрацит Горловского месторождения (Кузбасс). После дробления кусков антрацита выседали требуемую фракцию 1-3 мм, которую подвергали активации в лабораторной вращающейся электропечи в среде водяного пара при температуре 870 °С; активацию проводили до величины обгара 15%. В таблице приведены характеристики полученных АУ в сравнении с промышленным активным углём типа АГ-3.

Таблица – Характеристика активных углей

Тип исходного антрацита	$\Delta$ , г/дм <sup>3</sup>	Прочность при истирании, %	A <sup>c</sup> , %	Объём микропор		Адсорбционная способность, мг/см <sup>3</sup> , по:		ВЗД по бензолу, мин
				г/см <sup>3</sup>	см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	йоду	МГ	
Восточный Донбасс	780	75	2,2	0,22	0,17	468	55	53
Кузбасс	690	82	4,3	0,25	0,17	503	61	44
АГ-3 ГОСТ 20464-75	450	72	15,0	0,21	0,09	279	58	42

Как следует из полученных данных, АУ на основе антрацита значительно лучше по своим эксплуатационным характеристикам, чем широко применяемый промышленный аналог.

Проведённые нами ранее исследования по получению активных антрацитов и их испытанию позволяют ставить вопрос о скорейшей организации их промышленного производства в различных регионах страны, т.к. антрациты разных месторождений позволяют получать активные угли с близкими качественными характеристиками.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ Термохимической активации ШЛАМ-лигНИНА

Богданович Н.И., Воронцов К.Б., Чалакова Е.С., Соловьева П.В.  
ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.Ломоносова  
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, k.vorontsov@narfu.ru

Шлам-лигнин – осадок, образующийся в результате очистки лигнинсодержащей сточной воды коагулянтами (в данном случае – сульфатом алюминия). Изучали влияние факторов на формирование пористой структуры углеродных адсорбентов, полученных из шлам-лигнина путем его пиролиза с термохимической активацией гидроксидом натрия. Исследования проводили методом планированного эксперимента с использованием центрального композиционного ротатбельного равномер-плана второго порядка. Значения и интервалы варьирования факторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Уровни и интервалы варьирования факторов

Переменные факторы	Характеристики плана					
	Шаг варьирования	Уровни факторов				
		-1,682	-1	0	+1	+1,682
Температура пиролиза, °С ( $x_1$ )	30	650	670	700	730	750
Прод-сть пиролиза, мин ( $x_2$ )	18	30	42	60	78	90
Дозировка NaOH, % ( $x_3$ )	36	120	144	180	216	240

Полученные образцы анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020MP. По экспериментальным данным рассчитали коэффициенты в уравнениях регрессии (таблица 2).

Таблица 2 – Значения коэффициентов уравнений регрессии

Коэффициенты	Выходные параметры							
	Средняя ши-рина пор, нм	Объем микро-пор, см <sup>3</sup> /г (Норvath-Kawazoe)	Уд. пов-сть, м <sup>2</sup> /г (ВЕТ)	Уд. пов-сть мезо- и макропор, м <sup>2</sup> /г (Т-plot)	Уд. пов-сть мезопор, м <sup>2</sup> /г (ВН)	Объем микро-пор, см <sup>3</sup> /г (ВЕТ)	Объем микро-пор, см <sup>3</sup> /г (Т-plot)	Объем мезо-пор, см <sup>3</sup> /г (ВН)
$b_0$	1,15	0,34	783,76	142,38	64,03	0,45	0,29	0,08
$b_1$	0	-0,04	-77,86	0	0	0	-0,04	0
$b_2$	0	-0,03	-108,30	-86,27	-38,27	-0,07	0	-0,03
$b_3$	0,01	0,18	442,43	160,26	100,54	0,27	0,11	0,08
$b_{12}$	-0,01	0	-21,94	0	0	0	0	0
$b_{13}$	0,01	0	0	0	0	0	0	0
$b_{23}$	0	0	-75,79	-78,17	-36,60	-0,06	0	-0,03
$b_{11}$	0	0	-62,99	0	0	0	0	0
$b_{22}$	0	0,03	93,30	78,09	19,38	0,06	0,04	0,01
$b_{33}$	0	0,04	110,74	52,61	64,83	0,09	0	0,06

## ФОРМОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ АС1К и DC2

Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Школин А.В., Шевченко А.О., Зайцев Д.С., Жидков Д.А.  
Харитонов В.М.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071  
Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: [shkolin@bk.ru](mailto:shkolin@bk.ru)

На сегодняшний день достаточно остро стоит проблема хранения и транспортирования природного газа (метана). Обеспечение газом удаленных потребителей, топливные баки автомобилей, перевозка газа, стационарное хранение – все перечисленные задачи могут быть решены при использовании способа адсорбционного аккумулирования природного газа. Данный метод отличается высоким концентрированием газа при низких и средних давлениях, а также повышенной пожаровзрывобезопасностью вследствие «связанного» состояния газа.

Для задачи адсорбционного аккумулирования требуется применение специфического адсорбента, отличающегося особыми структурно-энергетическими характеристиками, высокой плотностью упаковки и повышенными прочностными качествами.

В работе получен ряд формованных образцов. Формование производилось методом прессования. Исходный гранулированный адсорбент размалывали до определенного фракционного состава, смешивали со связующим и помещали в матрицу. Затем адсорбент прессовали под заданным давлением. В качестве связующих были испытаны две водных эмульсии полимеров. Формование положительно влияет на плотность упаковки, прочность и долговечность образцов, при этом не оказывая существенного влияния на структурно-энергетические, адсорбционные и кинетические характеристики. Были достигнуты следующие насыпные плотности:  $751 \text{ кг/м}^3$  для адсорбента DC2 и  $689 \text{ кг/м}^3$  для адсорбента АС1К, при этом насыпные плотности исходных гранулированных адсорбентов составляли соответственно  $395$  и  $465 \text{ кг/м}^3$ . На адсорбент DC2 значительнее повлиял процесс размола, нежели прессование. На АС1К оба процесса влияют существенно и положительно.

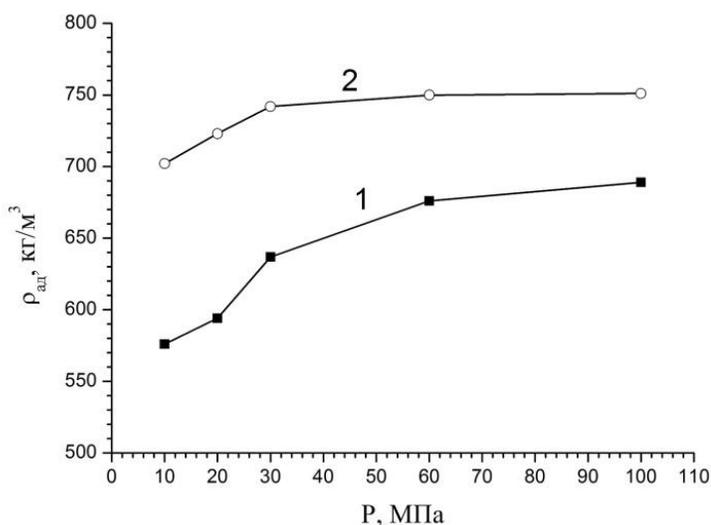


Рисунок 1 – Зависимость плотности упаковки образцов формованных адсорбентов от давления прессования: 1 – адсорбент АС1К; 2 – адсорбент DC2.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.607.21.0079 от 20 октября 2014 г.*

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ УПЛОТНЁННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ СОЛЯМИ МЕДИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Мушин В.М.<sup>1</sup>, Соловьёв С.Н.<sup>1</sup>, Гутникова М.А.<sup>1</sup>, Курилкин А.А.<sup>1</sup>, Гутников С.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»  
144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д.4.*

*E-mail: [neorg.el@mail.ru](mailto:neorg.el@mail.ru)*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
117312, г. Москва, Ленинские горы, Химический факультет*

В тех случаях, когда агрессивные или токсичные вещества (диоксид серы, сероводород, аммиак, ртуть и др.), присутствующие в воздухе, невозможно удалить только физической адсорбцией, применяют химические поглотители на основе импрегнированных активных углей, которые поглощают вредные примеси из воздуха не только на физическом уровне, но и в результате химических реакций.

Широкое применение для улавливания такого типа токсикантов имели Купрамиты, получаемые путём введения в активный уголь типа СКТ или АГ сульфата меди (3-5% масс.) с последующей термообработкой гранул. Они особенно эффективно очищали воздух от сероводорода и аммиака.

Однако активные угли типы СКТ и АГ обладали невысокой прочностью (65-70%), что обусловило переход на новую адсорбционную основу – активный уголь из скорлупы кокосового ореха. Новый тип Купрамита марки МОС-ВСК (ТУ 7837-371-04838763-2010) представляет собой активный уголь с суммарным объёмом пор 0,80-1,25 см<sup>3</sup>/г и объёмом микропор не менее 0,50 см<sup>3</sup>/г, содержащий соединение меди в количестве 2,7-3,3% масс. Испытания нового типа Купрамита показали, что он имеет время защитного действия по аммиаку, сероводороду, ацетону и бензолу в 1,5-1,8 раза большее, чем у ранее выпускаемых промышленных Купрамитов на основе углей СКТ.

Ранее в работах ВНИИБЗР (г. Краснодар) было показано, что импрегнированные медью активные угли хорошо поглощают остатки пестицидов из почвы. Следовательно, новый тип Купрамита может с большой эффективностью использоваться и в фильтрах для очистки воды в полевых условиях.

## КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВСИНЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ

Третьяков С.И., Богданович Н.И., Мухин В.М., Кутакова Н.А., Коптелова Е.Н.,  
Бадюгина А.И., Романенко К.А.

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова*  
163002 Архангельск, улица Набережная Северной Двины, 17  
[elen-koptelova@yandex.ru](mailto:elen-koptelova@yandex.ru)

Получение углеродных адсорбентов с развитой пористой структурой и высокими адсорбционными свойствами относится к приоритетным задачам российской экономики, т.к. они имеют стратегическое значение для самых разных отраслей. Особый интерес представляет их использование для изготовления молекулярных накопителей энергии, в особенности суперконденсаторов. Российские мощности по изготовлению суперконденсаторов базируются в настоящее время на импортных поставках из-за рубежа, значит в решении данного вопроса чрезвычайно важно из соображений импортозамещения. В свою очередь углеродные адсорбенты можно использовать во многих отраслях экономики России. В настоящее время наблюдается острый дефицит углеродных адсорбентов в РФ в виду обрушения промышленных предприятий по их производству в кризисные 90-е годы. С другой стороны, важной задачей, стоящей перед целлюлозно-бумажной, фанерной и деревообрабатывающей промышленностью, является создание безотходных технологий переработки древесины. Одним из направлений решения данной задачи является применение эффективных способов утилизации березовой коры, которая в настоящее время сжигается.

Березовая кора состоит из внешнего слоя (бересты) и внутреннего слоя (луба). Учитывая, что береста содержит ценные экстрактивные вещества, поэтому ее переработка с получением биологически активного вещества – бетулина - является наиболее рациональным направлением ее утилизации (содержание бетулина в коре варьируется от 10 до 40 %). На основе луба можно получить БАВ, дубители и удобрения. Бетулин и синтезированные на его основе производные обладают разнообразной биологической активностью, в частности антисептическими, гастро- и гепатопротекторными свойствами, противоопухолевой, анти-ВИЧ активностью и представляют большой интерес для химико-фармацевтической промышленности благодаря доступности сырья и простоте его выделения. Производство и использование БАВ из местного сырья особенно важно для жителей северных регионов и приарктических территорий для повышения иммунитета в связи с особыми его свойствами: противовирусными, противогриппозными, антибактериальными и др. Отечественная фармацевтическая промышленность испытывает острый дефицит в препаратах растительного происхождения.

Переработка луба, связанная с использованием спирто-щелочной экстракции, приводит к образованию твердого углеродного остатка с высоким содержанием щелочи. Предварительные результаты показали, что на его основе методом химической активации возможно получение высокоэффективных углеродных адсорбентов с удельной поверхностью по БЭТ от 2000 до 2400 м<sup>2</sup>/г, с общим объемом сорбирующих пор от 1,1 до 1,4 см<sup>3</sup>/г, из которых более 80% составляют микропоры со средней шириной 1,1...1,2 нм.

## ДИСКРЕТНЫЙ СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ В ТЕХНОЛОГИИ УСКОРЕННОГО РАЗВИТИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Курилкин А.А., Мухин В.М., Киреев С.Г.

ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»  
144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д.4.

E-mail: [neorg.el@mail.ru](mailto:neorg.el@mail.ru)

В предыдущих работах авторами было показано, что гидроксид калия является оптимальной неорганической добавкой в каменноугольное сырьё, позволяющей получить активные угли (АУ) с высокими адсорбционно-прочностными свойствами. Однако дальнейшими исследованиями была установлена недостаточная эффективность поглощения данными сорбентами паров некоторых тестовых веществ, например, дихлорэтана (ДХЭ).

Было предложено следующее решение: поскольку получение хорошо формуемой пасты обусловлено обволакиванием подавляющего большинства частиц угольной основы связующим веществом, предварительное введение КОН в связующее благоприятствует лучшему распределению его в массе гранул, чем при введении гидроксида калия в пасту. В то же время кроме равномерности распределения КОН необходимо обеспечить большой объём микропор, формируемых в массе самого каменного угля. Поэтому введение другой части необходимой дозы щёлочи в пасту способствует как раз внедрению калия в межплоскостное пространство кристаллитов, что и приводит к дополнительному развитию микропор с оптимальными для поглощения паров дихлорэтана размерами – 0,8-1,0 нм. Для использования полученных АУ в процессах поглощения паров ДХЭ, относящемуся к растворителям со средними температурами кипения (от 60 до 100 °С), необходимо и развитие достаточного объёма крупных микропор (с размером 1,0-1,4 нм).

Показано, что введение гидроксида калия в концентрации 35-45% одновременно как в связующее – смесь каменноугольной и лесохимической смол, так и в угольно-смоляную пасту, позволило повысить адсорбционную способность по дихлорэтану до 40-42%, при этом продолжительность стадии активации снижается на 55-60%.

Введение гидроксида калия в связующее обеспечивает равномерность развития микропористой структуры во всём объёме гранул. При этом, если его количество, введённое в смолу, составляет менее 20% общей массы, то указанная равномерность недостаточна, что увеличивает время развития суммарной пористости и снижает адсорбционную способность. При введении же в смолу более 40% общей массы этой добавки происходит преимущественно развитие крупных макропор, являющихся балластными и обуславливающих низкую адсорбционную способность по ДХЭ.

Введение свыше 80% общей массы КОН в угольно-смоляную композицию на стадии пастоприготовления приводит к развитию как необходимых микропор, так и более крупных пор с размером более 2,0 нм, имеющих более низкий адсорбционный потенциал, и, следовательно, снижает адсорбционную способность по дихлорэтану. Введение же в угольно-смоляную композицию менее 60% общей массы КОН обуславливает дефицит объёма ионов калия для внедрения в межплоскостное пространство кристаллитов.

Таким образом, применение дискретного метода введения неорганической добавки на примере гидроксида калия позволяет повысить адсорбционную способность углеродных сорбентов в отношении дихлорэтана.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Климова О.В., Миронов А.П., Дударева Ю.И.

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет

Кафедра общеобразовательных дисциплин

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, e-mail: [kcud@mail.ru](mailto:kcud@mail.ru)

Применение сорбционного метода очистки сточных вод экономически рационально при условии многократного использования адсорбентов. Для более высокой степени извлечения ионов хрома (VI) с насыщенного адсорбента, необходимо проводить десорбцию гидроксидом натрия с концентрацией 1% при повышенной температуре (335 К), поскольку с ростом температуры степень десорбции увеличивается (рисунок 1).

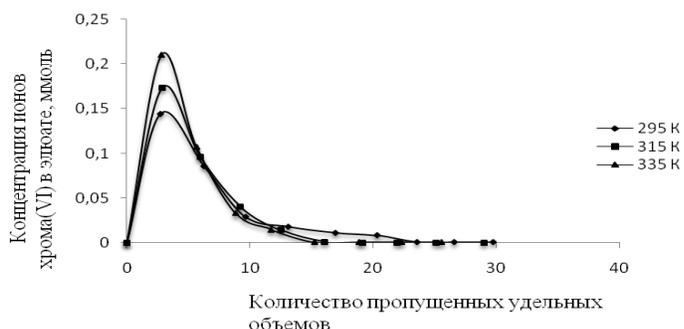


Рисунок 1. Дифференциальные кривые десорбции ионов хрома(VI) с поверхности адсорбента. Исходные данные:  $m = 2\text{ г}$ ;  $A_{yc} = 0,37\text{ ммоль}$  (19,4 мг).

При таких условиях десорбции происходит регенерация поверхности адсорбента, восстановление его активных центров, участвующих в сорбционном процессе. Для исследования процессов регенерации навеску, массой 0,5 г насыщали ионами хрома (VI) с исходной концентрацией хрома в растворе  $200\text{ мг/дм}^3$  ( $3,85\text{ ммоль/дм}^3$ ),  $A_{yc} = 17,5\text{ мг}$ , затем при температуре 335 К проводили десорбцию и снова повторяли цикл. Опыты выполняли в статических и динамических условиях. Экспериментально установлено, что адсорбент выдерживает 6 циклов сорбция-десорбция. Максимальные значения степени десорбции наблюдаются при проведении первых 3 циклов (рисунок 2).

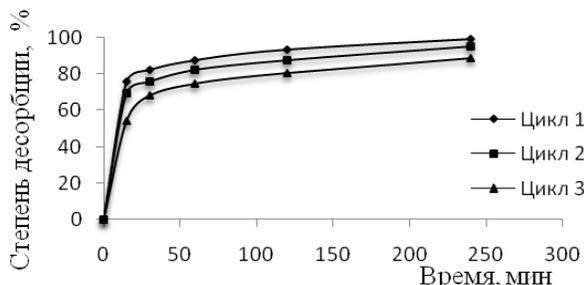


Рисунок 2. Зависимость степени десорбции от времени проведения процесса.

По итогам проведения трех циклов отмечается, что величина сорбции достигает 89%, а десорбции - 85%. Приведенные данные подтверждают возможность использования исследуемого адсорбента для извлечения хрома (VI) из техногенных растворов с последующей регенерацией адсорбента. Что может быть применимо на локальных очистных сооружениях.

## ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ

Соловей В.Н., Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д.  
*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)*  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26  
[lera\\_solovei@mail.ru](mailto:lera_solovei@mail.ru)

Применение формования, как технологического приема при получении углеродных сорбентов, обусловлено, в первую очередь, свойствами исходного сырья и преследует две основные цели: обеспечение необходимого гранулометрического состава и прочностных характеристик готового продукта, а также повышение производительности термохимических процессов [1].

Жидкостной способ грануляции существенно отличается от экструзионного формования или брикетирования, применяющихся в промышленных технологических процессах получения активных углей (АУ). Он основан на лиофильном взаимодействии тонкодисперсных частиц твердой фазы и связующего в лиофобной низковязкой среде, в условиях сильной турбулизации.

Применение метода жидкостной грануляции позволяет получить АУ сферической формы из отходов угольной и коксохимической промышленности, что даст возможность реализации высокопроизводительных процессов адсорбции с применением движущихся и кипящих слоев, а в стационарных – будет приводить к сжатию фронта адсорбции.

Проведённые исследования показывают, что формование способом жидкостной грануляции даёт возможность получить сферические АУ с развитой пористой структурой, высокой механической прочностью 80 – 90% и выходом основной фракции 1 – 2 мм.

### Литература

1. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение [Текст] / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАНОПОКРЫТИЕ УГЛЕРОДНОГО ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА

Драгунский А.В., Рандин С.С., Дударев В.И.

*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет,  
664074, Иркутск, ул.Лермонтова, 83. vol-sok@yandex.ru*

Пористые углеродные материалы с нанесенными наночастицами металлов являются эффективными катализаторами различных процессов. Медь- или никельсодержащие катализаторы широко используются как в промышленных, так и в лабораторных синтезах. Методы и условия приготовления нанесенных медьсодержащих катализаторов оказывают существенное влияние на их каталитическую активность. Основными методами нанесения металла на поверхность носителя являются следующие: пропитка носителя раствором соли меди с последующим отжигом и восстановлением; нанесение меди на поверхность носителя в виде различных комплексных соединений; метод соосаждения, в котором получают медный катализатор из нерастворимых солей меди (оксалатов и карбонатов) и других металлов (Zn, Al); известен также метод химического восстановления меди на поверхности материала.

В настоящей работе исследовано электрохимическое нанесение меди на промышленный активированный уголь с получением материала, способного работать как катализатор процесса получения органических мономеров. Для осаждения меди на пористый углеродный материал применяли электрохимический способ с сернокислым электролитом. В состав сернокислого электролита входил медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В качестве углеродного пористого материала использовали промышленный активированный уголь с основной гранулометрической фракцией 0,5 – 2,0 мм. Суммарный объем пор в образцах угля составлял  $0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ , а удельная поверхность –  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ . В качестве электролитической ячейки использовали стеклянную емкость объемом 0,5 л. В качестве анодов использовались медные пластинки или нерастворимые угольные пластины, между которыми помещают образец и катод прямоугольной формы, изготовленный из стали.

В ходе исследований были определены условия, при которых происходит нанесение меди на активированный уголь с образованием прочного, мелкозернистого покрытия. На процесс образования металлического покрытия оказывает существенное значение температура. Проведена серия опытов по выявлению температуры, при которой осаждается наибольшее количество меди без разрушения медного покрытия. Плотность тока также оказывает существенное влияние на качество и равномерность осаждения меди. При повышенной плотности тока образуется нагар, дендриты, наблюдается разная толщина медного слоя. Установлено, что кроме электрохимической реакции на открытой поверхности, происходит диффузия электролита в объем пористого материала. Ионы меди проникая в поры сорбента восстанавливаются до металла во внутренних порах. Опытами по нанесению меди на мезопористый материал с регулярной структурой выявлено, что равномерность слоя снижает массу наносимой меди и упрочняет образующееся покрытие.

В целом, результаты практического нанесения меди электрохимическим способом на углеродный пористый материал - активированный уголь, показали, что может быть получено плотное металлическое покрытие, пригодное для длительной работы в каталитических процессах.

Побочным результатом работы является возможность очищать водные растворы от содержащей в ней меди, используя дополнительную электрохимическую обработку углеродных сорбентов в качестве модифицирующей составляющей процесса очистки.

# STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND ADSORPTION BEHAVIORS OF NANOSORBENT BASED ON SHUNGITE TO VARIOUS ORGANIC COMPOUNDS

Petukhova G.A.<sup>1</sup>, Kulkova T.A.<sup>1</sup>, Goncharova I.S.<sup>1</sup>, Dubinina L.A.<sup>1</sup>, Buryak A.K.<sup>1</sup>,  
Ciganda Oruezabal L.<sup>2</sup>, Soriano Pina A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Leninsky Prospect  
31, 119071 Moscow, Russia

<sup>2</sup>Technological Centre Lurederra, Los Arcos, Spain;  
e-mail: petukhova@phyche.ac.ru

The porous structure, properties of initial shungite and after thermal activation at 528°C have studied. Processing of the sorbent was carried out at a temperature corresponding to an extremum of the thermogram, which indicated the structural changes of shungite. To study the micro- and mesoporous structure of these nanosorbents, the adsorption isotherms of benzene vapor at 293 K was measured using a laboratory sorption apparatus within an interval of relative pressures from 10<sup>-6</sup> to 1.0 Pa. Adsorption isotherms of nitrogen vapors at 77 K were examined using the ASAP 2020 analyzer in order to define the specific surface of mineral nanomaterials by BET method. Thermal activation of shungite led to some development of the specific surface and the growth of micropore volume, being accompanied with an increase of uniformity (homogeneity) of micropore sizes (reduced dispersion of micropore volume per pore size).

The analysis of the adsorption of various organic compounds on the surface of shungite-based nanosorbent was performed using an activated laser desorption/ionization. Ionization of a number of biologically interesting model substances (tyrosine, tryptophan, glutamine, phenol, benzoic acid, fluorine - and bromine derivatives of benzoic acid) on initial and thermoactivated shungite was studied. Both materials were used as the substrates attached to a die surface by means of a bilateral adhesive tape. Then, the analyte was disposed on the surface of shungites and dried up in air during 30 min. The main products of ionization for some of analytes are presented in Table. The formation of molecular ions, their dimer and a trimer (in a case tyrosine), and also their compounds with potassium and sodium is common for all studied substances

Analyte	Initial Shungite	Thermoactivated shungite	Analyte	Initial Shungite	Thermoactivated shungite
Gly-Gly	GlyH+ GlyNa+ GlyK+ (GlyNa)K+ and/or (GlyK)Na+ (GlyK)K+ (2Glu)K+ Clusters>1000	(3-AcetN)H+ GlyH+ GlyNa+ GlyK+ (GlyK)K+ (2Glu)K+ Clusters>1001 (GlyNa)K+ and/or (GlyK)Na+ (Glu2(GluK))K+	tryptophan	(Trupto)H+ (Trupto)Na+ (Trupto)K+ (TruptoNa)K+ and/or (TruptoK)Na+ (TruptoK)K+ Trupto+dissociated molecule	(Trupto)Na+ (Trupto)K+ (TruptoNa)K+ and/or (TruptoK)Na+ 2(Trupto)K+ (TruptoK-Trupto)K+
tyrosine	(TyroK)K+ (TyroK2)K+ 3(Tyro)H+	TyroH+ (TyroNaK)H+ (TyroK)K+	benzoic acid	-	(C7H6O2)H+ (C7H5O2Na)K+ or(C7H5O2K)Na+ (C7H5O2K)K+ (C14H8O4K2)Na+

This work was performed under the 7th Framework Programme of the EU by competition FP7-PEOPLE-IRSES, Grant № 295260, project "Ecological application of nanosorbents on the base of natural and synthetic ionites and carbons" (ECONANOSORB)

## ICP-MS AND ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATIONS OF ELEMENT COMPOSITION OF SHUNGITE ROCK FROM ZAZHOGINSKY DEPOSIT

Shafigulina A.D.<sup>1</sup>, Goncharova I.S.<sup>1</sup>, Petukhova G.A.<sup>1</sup>, Buryak A.K., Roessner F.<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> - A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Moscow

<sup>2</sup> - Carlv. OssietzkyUniversity, Oldenburg

Shungites are the Precambrian rocks still found only in the territory of Karelia. They include carbon and mineral components. Considerable scientific and practical interest to shungite is caused, on the one hand, by the structural features of shungite carbon, and on the other hand, by the wide range of properties of shungite rocks applied in various industries. Depending on carbon content, which varies from 0.1 to 98%, shungite are classified into five types. Most common are Type III shungites containing approximately 30 wt.% carbon. Zazhoginsky Deposit has a commercial value and is currently being developed. In our work, we obtained a Pd/Shungite composite based on shungite from Zazhoginsky deposit with 2.44 wt.% Palladium, and studied its catalytic activity by the example of the hydrogenation reaction of cyclohexene. At this stage, the conversion of cyclohexene of 50% was achieved, and the yield of the reaction was 30%.

During preparation of the Pd/Shungite catalyst, the deposition of palladium on the shungite surface was monitored. To understand this process, we investigated an elemental composition of shungite and variation in the composition of the solution during the preparation of catalyst. By means of ICP-MS and spectrophotometry we investigated solutions, selected at different stages of the preparation of the catalyst, and conducted a comparative analysis. Using a microscope Oxford instruments INCA X-act with the prefix for microanalysis, the samples of pre-ground solid shungite were investigated.

According to the literature [1-3], the main components of the mineral component of shungite rock from Zazhoginsky deposit are: SiO<sub>2</sub> (57-60 wt.%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5-4%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO (2%), TiO<sub>2</sub> (0, 2-0,36%), MgO (0,4-1,2%), CaO (0,2-0,3%), K<sub>2</sub>O (1-1,5%), Na<sub>2</sub>O (0,08-0, 2%).

ICP-MS method allowed identification over a wider range of elements. In addition to the above, it was found that the composition of shungite includes the following elements: P, Mn, and W in an amount from 0.01 to 0.06 wt.%; Li, Cr, Ni, Sr, Ba in an amount from 0.002 to 0.005 wt.%; V, Co, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Hg in an amount from 0.0001 to 0.0007 wt.% And other content which were less than 0.0001 wt.%.

The data obtained allow optimizing the process of preparing of the catalyst.

### References:

1. Golub S.L., Ulyanov A.V., Buryak A.K., Lugovskaya I.G., Anufrieva S.I., Dubinchuk V.T. / Sorption and chromatographic processes. 2006. T 6. Vol. 5, pp 855-868.
2. Rozhkova N.N., Emelyanova G.I., Gorlenko L.E., Lunin V.V. / Ros. chem. journ. 2004. T. XLVIII. № 5. pp. 107-115.
3. Ignatov I., Mosin O.V. / Internet magazine "Science studies." 2014. Vol. 2, pp 1-17.

*The work was performed under the 7th Framework Programme of the EU competition FP7-PEOPLE-IRSES, grant agreement number 295260, the project "Ecological application of nanosorbents on the base of natural andsyntheticionits and carbons" (ECONANOSORB)*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДАМИ ICP-MS И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Шафигулина А.Д.<sup>1</sup>, Гончарова И.С.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>, Петухова Г.А.<sup>1</sup>, Буряк А.К.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>-Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, г. Москва  
<sup>2</sup>- Carlv. OssietykyUniversity, Oldenburg

Шунгиты относятся к докембрийским горным породам, до сих пор обнаруженным только на территории Карелии. Они включают углеродистую и минеральную составляющие. Значительный научный и практический интерес к шунгитам в настоящее время обусловлен, с одной стороны, особенностями структуры шунгитового углерода, а с другой стороны, широким спектром свойств шунгитовых пород, благодаря которым они находят применение в различных областях промышленности. В зависимости от содержания углерода, которое изменяется от 0,1 до 98%, они классифицируются на пять типов. Наибольшее распространение имеют шунгиты III типа, содержащие в среднем 30 масс.% углерода. Зажогинское месторождение этих пород имеет промышленное значение и разрабатывается в настоящее время. В работе получен композитный материал Pd/Shungit, на основе шунгита Зажогинского месторождения, содержащий 2,44 масс.% палладия, и исследована его каталитическая активность на примере реакции гидрирования циклогексена. На данном этапе удалось достигнуть конверсии циклогексена в 50% и выход целевого продукта реакции в 30%. При приготовлении катализатора Pd/Shungit проводился контроль осаждения палладия на поверхности шунгита. Для понимания этого процесса изучен элементный состав шунгита и изменение состава растворов в процессе приготовления катализатора. Методами ICP-MSи спектрофотометрии исследованы растворы, отобранные на разных этапах процесса приготовления катализатора, и проведен их сравнительный анализ. Методом электронной микроскопии с помощью микроскопа Oxford instruments INCA X-act с приставкой для микроанализа исследованы образцы предварительно измельченного твердого шунгита.

Согласно литературным данным [1-3] основными компонентами минеральной составляющей шунгитовой породы Зажогинского месторождения являются: SiO<sub>2</sub> (57-60 масс.%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5-4%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+FeO (2%), TiO<sub>2</sub> (0,2-0,36%), MgO (0,4-1,2%), CaO (0,2-0,3%), K<sub>2</sub>O (1-1,5%), Na<sub>2</sub>O (0,08-0,2%). По данным электронно-зондового микроанализа получено, что порода содержит следующие элементы: С (45,2 масс.%), О (33,6%), Na (0,42%), Mg (0,5%), Al (2,03%), Si (29,4%), S (0,69%), К (0,92%), Са (0,285%), Ti (0,14%), Fe (1,1%), Cu (0,09%).

Метод ICP-MS позволил получить данные для более широкого спектра элементов. Кроме перечисленных выше в составе шунгита были найдены следующие элементы: Р, Мп и W в количестве от 0,01 до 0,06 масс.%; Li, Cr, Ni, Sr, Ва в количестве от 0,002 до 0,005 масс.%; V, Со, Ga, Y, Zr, Nb, Мо, Нg в количестве от 0,0001 до 0,0007 масс.%, и другие, содержание которых было менее 0,0001 масс.%. Полученные данные позволят оптимизировать процесс получения катализатора.

### Литература

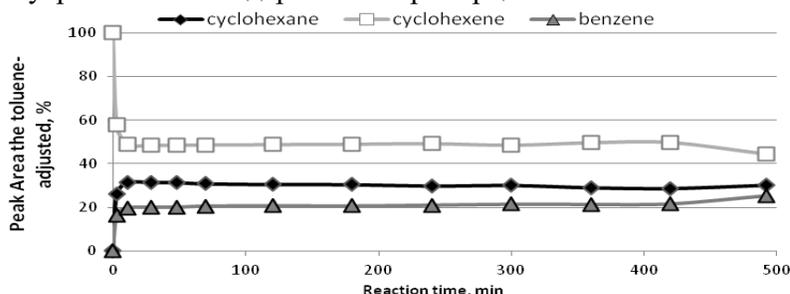
1. Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К., Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Дубинчук В.Т. / Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 5. С. 855-868.

*Работа выполнена в рамках 7 Рамочной Программы ЕС по конкурсу FP7-PEOPLE-IRSES, Грантовое соглашение № 295260, проект "Ecological application of nanosorbents on the base of natural and synthetic ionites and carbons" (ECONANOSORB)*

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ПАЛЛАДИЙ/ШУНГИТ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

Гончарова И.С.<sup>1</sup>, Шафигулина А.Д.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>, Петухова Г.А.<sup>1</sup>, Буряк А.К.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>-Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, г. Москва  
<sup>2</sup>- Carl v. Ossietzky University Oldenburg

Шунгит - природный минерал, добываемый в Карелии и содержащий в своём составе от 0,1 до 98% масс. углерода, до 70% масс. силикатов, а также разные количества соединений железа, алюминия, магния, марганца и серы. Благодаря своим свойствам, экологической безопасности и огромным запасам месторождений шунгит находит широкое применение в различных областях промышленности. Особое место занимают исследования, посвященные каталитическим свойствам шунгита и материалов на его основе. В данном исследовании разработан катализатор на основе шунгита с нанесённым на его поверхность палладием и изучены его свойства. Палладий широко используется для катализа в сочетании с углеродными материалами, его содержание в классических катализаторах Pd/C может достигать 10% масс. В виду востребованности и дороговизны производства катализаторов Pd/C представляет интерес разработка новых систем с меньшим содержанием палладия, но при этом не уступающих в каталитической активности. В данной работе для приготовления катализаторов палладий-шунгит (Pd/Shng) использовали шунгит Зажогинского месторождения, содержащий в среднем 30% углерода и 60% силикатов. Для приготовления катализатора на поверхность шунгита осаждали палладий из водного раствора соли  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  в присутствии лимонной кислоты и формиата натрия. После сорбции шунгит с осаждённым палладием высушивали на воздухе. Содержание палладия в приготовленном катализаторе составило 2,44% масс. Осаждение палладия контролировали с помощью УФ-спектрофотометрии, элементный состав исходных реагентов и растворов после сорбции палладия шунгитом анализировали методом ИСП-МС. Каталитическую активность полученного композита испытывали на примере реакции гидрирования циклогексена в присутствии муравьиной кислоты. Были подобраны газохроматографические условия для разделения смеси низкокипящих циклических углеводородов- циклогексена, циклогексана и бензола, который является побочным продуктом в данной реакции. Условия разделения на колонке HP-1701 предварительно были отработаны на модельной смеси с использованием толуола в качестве внутреннего стандарта. Пробы фиксированного объёма отбирали для анализа непосредственно из реакционной смеси в течение 8 часов, фильтровали, разбавляли раствором внутреннего стандарта в пропорции 1:1 и затем вводили в газовый хроматограф.



Зависимость конверсии и селективности от времени реакции при использовании катализатора 2,44% Pd/Shng.

На данном этапе работы при использовании полученного катализатора Pd/Shng нам удалось достигнуть конверсии циклогексена в 50% и селективности в 30%.

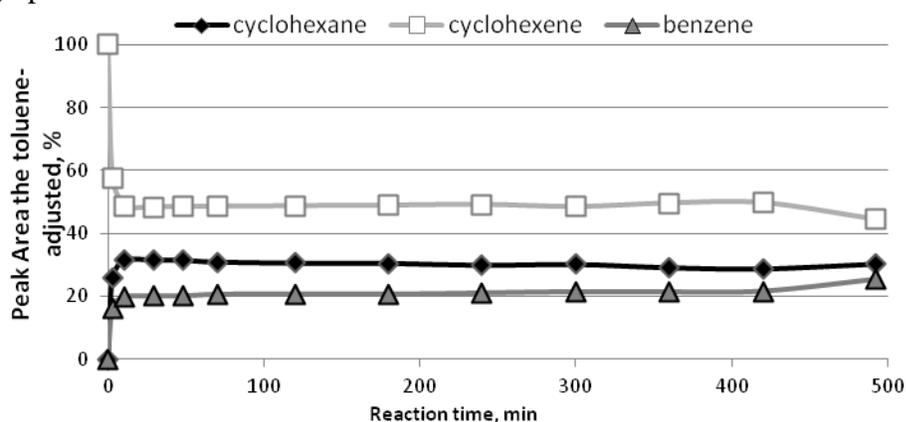
Работа выполнена в рамках 7 Рамочной Программы ЕС по конкурсу FP7-PEOPLE-IRSES, Грантовое соглашение № 295260, проект "Ecological application of nanosorbents on the base of natural and synthetic ionits and carbons" (ECONANOSORB)

## PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY INVESTGATIONS OF PALLADIUM/SHUNGITE COMPOSITE IN CYCLOHEXENE HYDROGENATION REACTION

Goncharova I.S.<sup>1</sup>., Shafigulina A.D.<sup>1</sup>., Roessner F.<sup>2</sup>., Petukhova G.A.<sup>1</sup>., Buryak A. K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences;  
<sup>2</sup>- Carl v. Ossietzky University Oldenburg

Shungite is a natural mineral produced in Karelia and its composition contains from 0.1 to 98 wt.% carbon, up to 70 wt.% silicates and different amounts of iron, aluminum, magnesium, manganese and sulfur compounds. Due to its properties, ecological reliability and vast reserves of deposits, shungite is widely used in various industries. The investigations of shungite catalytic properties as well as preparation of new materials based on it draw a special attention. The present study is devoted to preparation of a shungite-based catalyst with a palladium-coated surface and the analysis of its properties. Palladium catalysis is widely used in combination with the carbon material, the content of palladium in the classical Pd/C catalyst can be up to 10 wt.%. Due to the high cost of production and the Pd/C catalysts relevance, the development of new systems with lower palladium content proves to be interesting provided its catalytic activity is not influenced. In this study, the Zazhoginsky shungite was used for the preparation of palladium catalysts (Pd/Shng) containing an average of 30% carbon and 60% silicates. To prepare the catalyst, palladium was precipitated to shungite surface from aqueous Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> salt in the presence of citric acid and sodium formate. After palladium sorption, shungite was air-dried. The palladium content in the prepared catalyst was 2.44 wt%. Deposition of palladium was controlled by UV-vis spectrophotometry, elemental composition of reagent solutions after palladium adsorption on shungite was analyzed by ICP-MS. The catalytic activity of the resulting composite was tested by the cyclohexene hydrogenation reaction in the formic acid presence. The gas chromatographic separation conditions were chosen for mixture of low-boiling cyclic hydrocarbons - cyclohexene, cyclohexane and benzene, which is a side product in the reaction. Separation conditions on HP-1701 column had been previously tested by using the model mixture of toluene as an internal standard. Fixed volume of samples were taken for analysis directly from the reaction mixture during 8 hours, filtered, diluted with the internal standard solution in the proportion 1: 1 and then injected into the gas chromatograph.



The dependence of the conversion and the selectivity from the reaction time using the 2.44 wt.% Pd/Shng catalyst.

At this study, we achieved the 50% of cyclohexene conversion and 30% of selectivity by using of Pd/Shng catalyst.

The work is supported by the 7<sup>th</sup> Framework Programm EU FP7-PEOPLE-IRSES, the Grant agreement No 295260, Project "Ecological application of nanosorbents on the base of natural and synthetic ionits and carbons" (ECONANOSORB)

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОУГЛЕРОДОМ**

Бураков А.Е., Романцова И.В., Кучерова А.Е., Бабкин А.В.,  
Е.А. Нескоромная, З.К. Кашевич  
*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»*  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106  
iris\_tamb68@mail.ru

Поиск эффективных решений в области синтеза новых сорбционных материалов обусловлен увеличивающимся объемом требующих очистки стоков промышленных предприятий, а также несоответствием существующих материалов современным требованиям.

Существует ряд работ, направленных на разработку технологий получения поглотителей с улучшенными характеристиками. Упрощенно данные методы можно разделить на следующие группы: обработка кислотой или основанием; обработка соединениями аммония; пропитка растворами полимеров; температурная обработка; обработка плазмой; воздействие микроволновым излучением; озонирование; импрегнирование металлами; модифицирование углеродными наноматериалами и др. При этом особое внимание уделяется технологиям, которые позволяют вывести эксплуатационные характеристики сорбентов на принципиально иной уровень. Достижение поставленной цели осуществляется за счет использования нового поколения материалов, к которым относятся углеродные наноструктуры.

Авторами работы предложена технология получения пористых сорбционных материалов, поверхностная структура которых модифицирована углеродными нанотрубками (УНТ). Благодаря таким физико-химическим свойствам УНТ, как: высокие значения удельной поверхности; наличие и возможность присоединения функциональных групп; открытые УНТ позволяют обеспечить за счет капиллярного эффекта проникновение и последующую диффузию молекул загрязняемого вещества. Разработанная методика базируется на технологических особенностях процесса получения углеродных наноструктур – газофазном химическом осаждении, и состоит из следующих стадий: предварительная подготовка образца сорбента (активированные угли и синтетические цеолиты), импрегнирование его раствором катализатора синтеза нанотрубок, сушка пропитанного материала и синтеза УНТ в реакторе периодического действия (г. Тамбов, ООО «НаноТехЦентр»). В процессе реализации предложенной технологии на поверхности пор носителя-сорбента синтезируется структура углеродных нанотрубок со следующими параметрами: диаметр УНТ 20-30 нм; высота слоя порядка 0,5 мкм, в материале присутствуют частицы катализатора размером около 50 нм, отмечено отсутствие аморфного углерода.

Для определения эффективности полученных наномодифицированных сорбентов были проведены исследования процессов адсорбции неорганических веществ (ионы тяжелых металлов – никеля, кобальта) из водных растворов солей. Полученные результаты показывают, что модифицирование позволяет увеличить адсорбционную емкость сорбентов на 20-30%. Экспериментальные данные описаны с помощью моделей Фрейндлиха, Ленгмюра, а также модифицированной модели Ленгмюра-Фрейндлиха, которая позволяет определить количество адсорбционных центров с низкой и высокой энергией сорбции. Теоретические результаты показали, что наномодифицированные материалы имеют на 50% больше центров адсорбции с высокой энергией по сравнению со стандартными образцами.

# ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ АДСОРБЦИИ И ПЭМВР СТРУКТУРНЫХ, ТЕКСТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

<sup>1,2</sup>Дроздов В.А., <sup>1</sup>Тренихин М.В., <sup>1</sup>Гуляева Т.И., <sup>1</sup>Иващенко О.В.,  
<sup>2</sup>Кряжев Ю.Г., <sup>3</sup>Толочко Б.П., <sup>1,2</sup>Лихолобов В.А.

<sup>1</sup>- *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,*  
*644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54,*

<sup>2</sup>- *Омский научный центр СО РАН, 644024, Омск, пр. К. Маркса, 15,*

<sup>3</sup>- *Институт ядерной физики им. Г.К. Будкера СО РАН,*  
*630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 11.*

[drozdov@ihcp.ru](mailto:drozdov@ihcp.ru)

Сравнительные исследования методами адсорбции (МА) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) микропористой структуры активных углей (АУ), молекулярных углеродных сит (УМС), волокнистого углерода (ВУ), и др. дали новую важную информацию об особенностях строения этих материалов, широко применяемых на практике [1]. Технический углерод (ТУ, carbon black) в этом плане мало изучался, по-видимому, из-за его невысокой пористости и низкой доли микропор.

Появившиеся в последние годы работы по исследованию облучения ТУ высокоэнергетическими электронными и лазерными пучками показали, что в образцах ТУ происходит существенная структурная трансформация, приводящая к образованию углерода с необычной морфологией частиц [2]. Как этот процесс влияет на изменение характеристик удельной поверхности и пористой структуры (текстуры) образцов технического углерода, не очень ясен.

В данной работе выполнены сравнительные исследования методами адсорбции (прибор ASAP-2020M, адсорбция N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> при 77 и 273 К соответственно) и ПЭМВР (микроскоп JEM-2100, ускоряющее U=200 кВ, разрешение около 0.145 нм) образцов глобулярного ТУ марок Т-900 (d<sub>п.ч.</sub>-100-300 нм, d<sub>002</sub>-0.38 нм, S<sub>БЭТ</sub>= 10 м<sup>2</sup>/г, ε= 6.2%) и П-267Э (d<sub>п.ч.</sub>-15-30 нм, d<sub>002</sub>-0.36 нм, S<sub>БЭТ</sub>=250 м<sup>2</sup>/г, ε= 55 %) до и после электронного облучения на ускорителе ЭЛВ-6 в режиме непрерывного пучка с энергией 2.5 МэВ. Максимальная мощность пучка составляла 11.2 кВт при временах 2-7 мин.

Установлено, что после электронного облучения в образцах ТУ, независимо от их существенно разной исходной текстуры, в основном образуются нанокapsулы с d<sub>п.ч.</sub> в пределах 10-50 нм, оболочка которых имеет 5-20 графеновых слоев, с d<sub>002</sub> - 0.355 нм. Дополнительно образуются, но в существенно меньшей степени стопки графеновых листов длиной > 100 нм и толщиной 6-8 нм.

Структурно-морфологическое превращение глобулярного углерода в нанокapsулы изменяет вид изотерм адсорбции и, соответственно, характеристик текстуры образцов. Например, для облученного Т-900 наблюдается резкое снижение S<sub>БЭТ-N<sub>2</sub></sub> в 3 раза и в 1,5 раза суммарного удельного объема пор. Интересно, что при этом появляется выраженный гистерезис на изотерме адсорбции-десорбции азота облученного образца, которого нет в исходном, обусловленный неоднородностью упаковки нанокapsул разного размера с различной высотой графеновых слоев.

1. D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano et.al. // J. Phys. Chem. B 2005. V.109. PP. 15032-15036.
2. Ю.Г. Кряжев, Н.Н. Коваль, В.А. Лихолобов и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т.38. С. 1-6.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА СОПОЛИМЕРОМ ГЛИКОЛЕВОЙ И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТ

Пьянова Л.Г.<sup>1</sup>, Лихолобов В.А.<sup>1</sup>, Седанова А.В.<sup>1</sup>, Дроздецкая М.С.<sup>1</sup>, Новиков Д.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Омск  
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, e-mail: medugli@ Rambler.ru; medugli@ihcsr.ru

<sup>2</sup>ГБОУ ВПО «Омская государственная медицинская академия» Министерства  
здравоохранения Российской Федерации,  
644043, г. Омск-43, ул. Ленина, 12

В последние годы инфекционные заболевания по-прежнему занимают лидирующее место, несмотря на использование современных методов диагностики и применение широкого спектра антибиотиков. Недостатком антибиотикотерапии является то, что ряд антибактериальных препаратов имеют целый спектр побочных эффектов и противопоказаний. Создание сорбентов медицинского назначения направленного действия, обладающих антибактериальными, антисептическими, противовоспалительными и др. свойствами является одной из актуальных задач наших дней.

Выбор гидроксикислот (гликолевой и молочной) в качестве модификаторов углеродных сорбентов обусловлен их свойствами, полностью отвечающими требованиям медицины. Они нетоксичны, обладают биосовместимостью, благодаря наличию кислородсодержащих групп способны вступать в реакции поликонденсации с образованием биоразлагаемых линейных олиго- и полиэфиров. Полимерные цепи расщепляются путем гидролиза сложноэфирных связей до мономерных звеньев, и низкомолекулярные вещества естественным метаболическим путем выводятся из организма. Известно, что гликолевая, молочная кислоты, а также их производные проявляют антибактериальные свойства. Гидроксикислоты (гликолевая, молочная кислоты), а также их производные находят широкое применение в медицине в качестве систем локальной доставки лекарственных веществ пролонгированного действия, шовных хирургических материалов, имплантов, раневых покрытий и др.

В качестве исходной матрицы был использован гемосорбент углеродный ВНИИТУ-1. Представлена разработанная методика модифицирования поверхности углеродного сорбента сополимером гликолевой и молочной кислот с последующей их поликонденсацией. Описаны физико-химические особенности модифицирования углеродного сорбента сополимером гидроксикислот.

Исследуемые образцы углеродного сорбента изучены комплексом физико-химических методов: растровая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, ядерно-магнитный резонанс, термогравиметрия, С, Н, S, О – анализ. Установлено, что выбранные условия синтеза позволяют получить регулярные олигомеры (в полимерной цепи чередуются молочная и гликолевая кислоты). Олигомеры данных гидроксикислот растворимы в ацетоне, хлороформе. Количество нанесенного на углеродный сорбент модификатора составило не менее 45 % (масс.).

Изучены микробиологические свойства сорбентов. Показано, что модифицированный образец проявляет высокую антибактериальную активность по отношению к патогенным монокультурам *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. Coli*, *K. Pneumoniae* и их ассоциациям уже по истечению 1 часа. Кроме того, модифицированный сорбент активен по отношению к антибиотикорезистентной грамотрицательной бактерии *Acinetobacter calcoaceticus* и в отношении антибиотикорезистентных дрожжеподобных грибов рода *Candida krusei*.

Разработанный углеродный сорбент, сочетающий в себе антибактериальные и противогрибковые свойства, является перспективным материалом для лечения инфекционных заболеваний бактериальной и грибковой природы. Кроме того, данный материал рассматривается в качестве альтернативой широко используемым антибиотикам.

# УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ И МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С НАНОРАЗМЕРНЫМ КОМПОНЕНТОМ, ВСТРОЕННЫМ В ПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ

Кряжев Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Мартыненко Е.С.<sup>2</sup>, Иващенко О.В.<sup>2</sup>, Солодовниченко В.С.<sup>2</sup>,  
Лихолобов В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Омский научный центр СО РАН,

<sup>2</sup>ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.

E-mail: [kriaghev@ihcp.ru](mailto:kriaghev@ihcp.ru)

Рассматриваются возможности использования изложенных ранее [1,2] представлений о реакционноспособных полимерах с системой сопряжения (ПСС) для решения актуальной задачи создания функциональных углеродных материалов (ФУМ) нанокompозитного типа со встроенными в пористую углеродную матрицу наноразмерными компонентами - носителями специфических свойств, характерных для нанодисперсного состояния вещества.

Приводятся примеры контролируемого (низкотемпературного) формирования углеродных структур на основе полихлорвиниленов (хлорзамещенных ПСС) как прекурсоров модифицированных микро- и/или мезопористых ФУМ с распределенными в пористой углеродной матрице наночастицами переходных металлов (Co, Ni, Fe), графенами, углеродными наноглобулами, нанотрубками и нановолокнами. Встраивание в структуру ФУМ нанодисперсных добавок обеспечивалось введением их в реакционную среду на стадии синтеза полихлорвиниленов дегидрохлорированием карбоцепных хлорполимеров в среде органических растворителей в присутствии оснований (гидроксидов щелочных металлов, аминов) с последующими соосаждением и термическими обработками (карбонизацией, активацией).

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, в полученных композитах металлсодержащий компонент распределен в объеме аморфной углеродной матрицы в виде частиц шарообразной формы диаметром 20–100 нм. Удельная поверхность по ВЕТ полученных материалов составляла 600-1500 м<sup>2</sup>/г при содержании наноразмерной составляющей (углеродной или металлической) 10 – 50 % мас.

Металлсодержащие композиты проявляют каталитическую активность в процессах конверсии метана и окисления СО. Оценка электрохимических свойств углерод-углеродных мезопористых нанокompозитов показала перспективность их использования в качестве электродных материалов для суперконденсаторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-33-00018)

## Литература

1. Ю.Г.Кряжев. Полимерные прекурсоры с системой сопряжения для синтеза углеродных материалов заданной структуры // Материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва, Клязьма, 14-18 апреля 2014 г, С. 37.
2. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева. Низкотемпературный синтез и модификация  $sp^2$  - углеродных структур с использованием превращений карбоцепных перхлорполимеров. – Известия вузов. Серия химия и химическая технология. – 2013. С.90- 94.

## УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА С КОН

Романенко К.А., Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Шелгунова Н.С.  
САФУ имени М.В.Ломоносова

163002, г.Архангельск, ул.Набережная Сев.Двины 17, ИЕНуТ, kristinaromanenko@yandex.ru

Для анализа влияния режимных параметров синтеза активных углей (АУ) на формирование их пористой структуры был реализован планированный эксперимент. Переменными факторами процесса были: температура предварительной карбонизации ( $T_{п/п}$ ), дозировка активирующего агента (D) и температура термохимической активации (ТХА). В качестве активирующего агента был использован гидроксид калия.

По полученным экспериментальным данным были построены поверхности отклика, показывающие влияние режимных параметров на выходные данные. Адсорбционные свойства активных углей оценивали по адсорбции йода ( $I_2$ ) и метиленового голубого (МГ) из стандартных водных растворов.

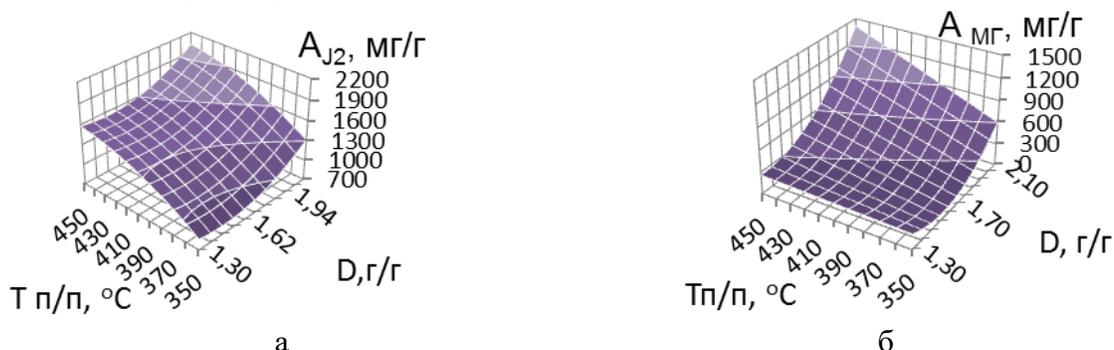


Рисунок 1. Адсорбционная активность: а - по йоду; б – по МГ

Адсорбционная активность по  $I_2$  ( $A_{I_2}$ , рис.1а) характеризует развитие микропористой структуры угля. С повышением как температуры предпиролиза, так и температуры ТХА, адсорбционная активность по йоду возрастает. Аналогичное влияние оказывает увеличение дозировки щелочи при синтезе адсорбентов. Осветляющая способность по МГ ( $A_{МГ}$ ,рис.1б) характеризует способность активных углей адсорбировать из водных растворов крупные молекулы органических веществ. Температуры предварительной карбонизации и ТХА закоррелированы между собой, и наилучшие адсорбционные свойства в отношении данного адсорбата формируются при максимальных значениях температурных факторов в данных интервалах варьирования. Дозировка КОН оказывает положительное влияние на данный выходной параметр. Анализ пористой структуры АУ проводили по методу низкотемпературной адсорбции азота. Она представлена в основном микропорами, в частности, супермикро, средняя ширина которых лежит в пределах от 1,11 до 1,14 нм. Средний объем микропор  $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ , удельная поверхность по ВЕТ достигает  $2024 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таким образом, с повышением температур предпиролиза и ТХА адсорбционные свойства и пористость АУ улучшаются; увеличение дозировки положительно сказывается на формировании данных свойств.

### Литература

1. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Романенко К.А. Синтез активных углей из гидролизного лигнина с использованием гидроксидов Na и K //Евразийский союз ученых.-2014.-№7.- Москва, с.19-21

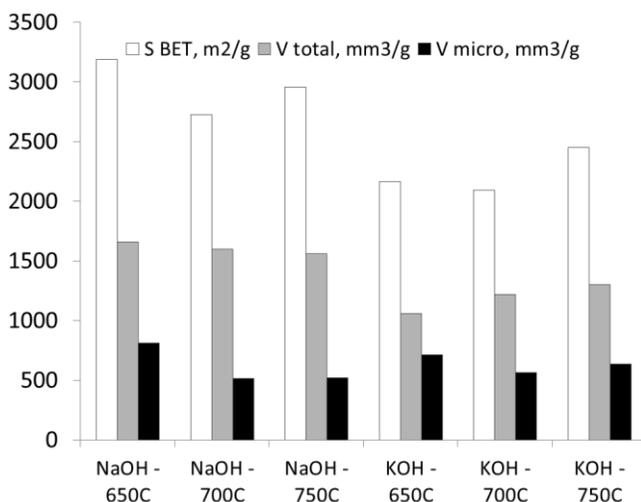
## МИКРОПОРИСТЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Вольперт А.<sup>1</sup>, Добеле Г.<sup>1</sup>, Журиньш А.<sup>1</sup>, Вервикишко Д.<sup>2</sup>, Школьников Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Латвийский государственный институт химии древесины, ул. Дзербенес 27, 1006 Рига, Латвия  
<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, г.Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр.2

Изучение структуры микропористых углей представляет научный и практический интерес, поскольку области применения этих материалов постоянно расширяются. Широкое применение углеродных материалов (УМ) обусловлено многообразием их структур с кардинально различающимися физико-химическими свойствами. Физико-химические свойства получаемых материалов будут различаться в зависимости от предшественника и условий физико-химического и термического воздействий. При использовании в качестве сырья растительной биомассы микропористые угли можно получить из широкого ассортимента материалов, варьируя условия карбонизации и активации: древесная щепка, целлюлоза и различные лигнины, лигноцеллюлозы, скорлупа орехов, солома, торф и др.

Целью работы являлось получение микропористых УМ на основе древесного угля-сырца для использования в качестве электродных материалов в конденсаторах с двойным электрическим слоем. Для формирования микропористой структуры в данном исследовании использованы гидроксиды натрия и калия, которые являются эффективными активирующими агентами как различных видов сырья на основе растительной биомассы, так и ископаемых углей. Процесс щелочной активации включает четыре основных стадии: 1) импрегнирование или смешение исходного материала со щелочью (соотношение 1-5 г/г), 2) нагревание до температуры активации (600–800°C), 3) изотермическую выдержку (1–3 час) при температуре активации, 4) охлаждение реакционной смеси и деминерализацию с последующей отмывкой до нейтрального pH.



Параметры пористой структуры УМ, полученных при разных температурах (соотношение активатор NaOH : сырье K= 2, KOH K=2.8)

Для изучения структуры получаемых микропористых УМ использованы методы изотермической сорбции азота, Раман- и ЭПР-спектроскопии, иммерсионной калориметрии. Экспериментальные данные (рис) показали, что при использовании в качестве сырья древесного угля-сырца гидроксид натрия проявляет большую активность в формировании пористости активированного угля, чем гидроксид калия. В случае ископаемых углей с развитой ароматической структурой наибольшую активность проявляет гидроксид калия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Латвийской государственной программы, проектов 666/2014.2 и ERAF 2014/0045/2DP/2.1.1.1.0/14/APIA/VIAA/50.

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Киселева Е.А., Школьников Е.И.

*Объединенный институт высоких температур РАН,  
125412, г.Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр.2, kanna787@mail.ru*

В инфраструктуре современного мира все чаще возникают вопросы по аккумулярованию и передаче электрической энергии, становящиеся актуальными и требующими ответов. Одним из привлекательных вариантов ответа может быть суперконденсатор с углеродными электродами, интересный системам накопления энергии. Благодаря высоким значениям удельных мощностей, большим скоростям заряда и разряда и длительному времени жизни, данные устройства активно завоевывают различные области энергетики, как стационарного, так и транспортного назначения.

Энергоемкость суперконденсаторов повышается за счет увеличения емкости двойного электрического слоя углеродных электродов. Углеродные электроды - сложная многокомпонентная система, которая должна обладать высокоразвитой активной поверхностью, хорошей электронной и ионной проводимостью. Качество работы углеродных электродов во многом зависит от их структуры и исходного углеродного материала. К сожалению, структура слоя и протекающие в нём процессы недостаточно изучены, имеющиеся в литературе данные спорны. В связи с этим комплексные экспериментальные исследования структуры углеродных электродов представляют существенный интерес. Исходя из этого, возникает прикладная задача по разработке способа активации угля из древесного сырья, используемого в качестве исходного материала углеродных электродов суперконденсаторов, чему и посвящена данная работа.

На основании проведенного литературного обзора известных методик активации углей для суперконденсаторов, была выбрана методика щелочной активации карбонизата (продукта пиролиза древесного сырья), при этом основные параметры процесса должны быть адаптированы к получению пористой структуры и других характеристик, удовлетворяющих требованиям эффективной работы суперконденсаторов. В общем виде способ активации угля из древесного сырья выглядит следующим образом:

- грубый помол исходного карбонизата;
- тонкий помол исходного карбонизата (оба этапа преследуют цель получения требуемого гранулометрического состава);
- смешивание карбонизата с натриевой щелочью и последующий нагрев в инертной атмосфере до температуры 500 - 750 °С и выдержка в течение заданного времени – собственно активация. На данном этапе происходит формирование пористой структуры за счет взаимодействия щелочи с карбонизатом;
- нейтрализация активированного угля в серной или соляной кислоте. На данном этапе удаляется активатор (щелочь) за счет взаимодействия образца с раствором кислоты;
- отмывка продукта от кислоты в воде;
- термовакуумная сушка для удаления воды и получения требуемой влажности;
- фасовка активированного угля в пакеты.

В результате работы был разработан способ активации угля из древесного сырья, получены данные по влиянию режимных параметров процесса термохимической активации древесины на пористую структуру активированных углей и на электрохимические характеристики суперконденсаторов на их основе.

## УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО ШЛАМА

*Светлой памяти проф. Рубана И.Н. посвящается*

Мухин В.М., Гурьянов В.В., Воропаева Н.Л. \*, Карпачев В.В.\*

ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»,  
144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д.4, E-mail: [neorg.el@mail.ru](mailto:neorg.el@mail.ru).

\* - ФГБНУ ВНИИ ранса, 398037, г. Липецк, Боевой проезд, д.26, E-mail:  
[bionanotex\\_1@mail.ru](mailto:bionanotex_1@mail.ru)

В пищевой промышленности достаточно часто применяются активные угли для извлечения примесей и осветления растворов. Расширение ассортимента пищевых активных углей может быть обеспечено за счет использования различных типов растительного сырья и отходов самой пищевой промышленности. Одним из перспективных источников углеродсодержащего сырья является кофейный шлам - продукт переработки кофейных зерен в растворимый кофе. Нами был исследован кофейный шлам (после извлечения кофеина) в качестве исходного материала для получения активного угля. Характеристика использованного шлама: массовая доля золы - 1,0-1,5 %; массовая доля влаги - 6 %; содержание углерода - 20-24 %. Активный уголь получали по стандартной технологии изготовления адсорбентов дробленого типа: сушка, карбонизация, активация. Карбонизация осуществлялась в металлической реторте, погружаемой в муфельную электропечь, скорость подъема температуры - 5 °С в минуту. Конечная температура карбонизации - 850 °С. Газовая среда - диоксид углерода. Активацию проводили парами воды при температуре - 870 °С. Время активации - 1 час. Показатели качества полученного активного угля приведены в таблице 1. Они свидетельствуют о том, что изучаемые АУ удовлетворяют требованиям, применяемым в пищевой промышленности.

Таблица 1 - Характеристики адсорбентов

Наименование показателя	БАУ	КУШ-Д	Шелуха кофейных зерен
	Древесный уголь	Кофейный шлам	
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	230	380	235
Содержание золы, общее, %	6,0	6,0	28,1
Суммарный объём пор, см <sup>3</sup> /г	1,10	1,69	2,03
Объём мезопор, см <sup>3</sup> /г	-	0,40	0,38
Объём микропор, см <sup>3</sup> /г	0,26	0,23	0,14
Адсорбционная активность по йоду, %	82	70	86

## СОРБЕНТЫ ИЗ УПЛОТНЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Кабулов А.Т., Воропаева Н.Л.<sup>1</sup>, Киреев С.Г.<sup>2</sup>, Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.,  
Карпачев В.В.<sup>1</sup>

ФГБНУ ВНИИ раница, [bionanotex\\_1@mail.ru](mailto:bionanotex_1@mail.ru);

<sup>2</sup>ОАО «ЭНПО «Неорганика», ЦФХМА, Казахстан

С древнейших времен известно использование углеродсодержащих материалов в качестве сорбентов для различных целей. Несмотря на огромное число получаемых в настоящее время сорбентов, поиск новых сорбционноемких материалов остается одним из актуальнейших направлений научной и практической деятельности человечества.

Целью настоящей работы является получение модифицированных сорбентов на основе минерального и растительного сырья (древесина, скорлупа орехов, косточки плодов, каменноугольный шунгит), исследование структурных особенностей полученных материалов и их физико-химических характеристик, а также оценка их биологической эффективности в технологии предпосевной обработки семян.

Новизна проводимых исследований заключается в том, что получены и изучены сорбенты на основе переработки как растительного, так и минерального сырья из местных сырьевых ресурсов Казахстана (древесины, скорлупы орехов, косточки плодов, каменноугольного шунгита) с применением низкотемпературных режимов парогазовой активации (800-850<sup>0</sup>С), что является благоприятным для развития микропористой структуры, обеспечивающей высокую сорбционную и, следовательно, детоксикационную активность полученных материалов на основе активных углей (АУ) различной природы. Полученные сорбенты на основе минерального и растительного сырья (сорбент на основе шунгита; древесины саксаула; скорлупы кокосов; косточек абрикосов; древесины сосны изучены комплексом физико-химических и структурных методов исследования, а также оценена их сравнительная биологическая активность в виде матриц-носителей различных средств защиты растений при обработке семян перед посевом.

Проведенные исследования показывают, что наибольшую адсорбционную активность проявляют АУ, полученные из косточек абрикосов, наименьшую – из шунгита и отходов березы. Самой развитой удельной поверхностью обладают АУ на основе косточки абрикосов, наименьшей – из шунгита. При этом максимальное процентное содержание золы характерно для АУ из шунгита и косточек абрикосов, что делает их «удобным» источником дополнительного введения в наночипы различных микроэлементов питания растений. Результаты электронно - микроскопического исследования сорбентов на основе косточек абрикосов и скорлупы кокосов показали, что их структура имеет трещины в углеродной матрице с большим количеством мезопор на поверхности размером менее 5 нм, что объясняет их высокие показатели площади удельной поверхности; в АУ на основе древесины саксаула при малом увеличении наблюдается неразрушенная основа древесной ткани с большим количеством мезопор размером 20-50 нм; в углеродной матрице сорбента на основе шунгита имеются хлопьевидные включения с макропорами диаметром более 500 нм на поверхности, что связано с адсорбционной способностью полученных АУ.

Таким образом, проведенные исследования по получению АУ из различного минерального и растительного сырья, изучение их физико-химических свойств, пористости структуры, адсорбционной способности и биологической эффективности в качестве матриц-носителей при обработке семян перед посевом, как обязательного звена в технологии возделывания различных сельскохозяйственных культур, позволяют рекомендовать полученные АУ для возможной замены импортных дорогостоящих АУ из скорлупы кокосов на отечественные сорбенты на основе местных сырьевых ресурсов. Полученные сорбенты могут применяться в качестве детоксикантов для снятия химической нагрузки в различных агротехнологиях.

*Работа выполнена в рамках Подпроекта №184 и заданий №0634-2014-0013, №0634-2014-0010.*

## АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ УПЛОТНЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Кишибаев К.К., Воропаева Н.Л.<sup>1</sup>, Гурьянов В.В.<sup>2</sup>, Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.,  
Карпачев В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБНУ ВНИИ *panca*, [bionanotex\\_1@mail.ru](mailto:bionanotex_1@mail.ru);

<sup>2</sup>ОАО «ЭНПО «Неорганика»,

ЦФХМА, Казахстан

Растительные ежегодно возобновляемые отходы являются перспективным сырьем для получения новых сорбентов, обладающих иным комплексом параметров пористой структуры, которые обуславливают возможности их применения в самых разнообразных сферах деятельности человека. Из растительных отходов могут быть получены сорбенты, по свойствам близкие к тем, что получают из угля, торфа и отходов нефтепереработки. Данный цикл работ связан с импортозамещением и ориентацией на местные сырьевые ресурсы при получении и использовании активных углей (АУ) из ежегодно возобновляемых растительных отходов (РАУ).

Целью данной работы является получение АУ на основе сополимеров фурфурола, исследование физико-химических свойств, структуры, морфологии полученных материалов, оценка их эффективности в качестве матриц - носителей с детоксикационной активностью для предпосевной обработки семян с различными средствами защиты растений в сравнении с АУ на основе скорлупы кокосов.

Проведенные исследования показывают, что наибольшей удельной поверхностью обладает АУ на основе скорлупы кокосов ( $S_{уд}=1100 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению с АУ на основе сополимеров фурфурола ( $S_{уд}=653 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Это объясняется различным соотношением микро- и мезопор у полученных сорбентов. Следует также отметить, что сорбенты на основе сополимеров фурфурола имеют меньшее процентное содержание золы и обладают более высокой механической прочностью по сравнению с сорбентами на основе скорлупы кокосов, что очень важно в реактивации АУ и возвращении их в технологический процесс. АУ на основе сополимеров фурфурола характеризуется пористой структурой с преимущественным развитием мезопор (2-50 нм), а на основе скорлупы кокосов - преимущественным развитием микропор (0,8-1,0 нм). Поверхность сорбента на основе сополимеров фурфурола имеет ячеистую структуру с большим количеством пор и каналов на поверхности, размер которых варьируется в пределах от 20 нм до 2 мкм; на основе скорлупы кокосов - трещиновидную структуру с большим количеством тонких пор, размер которых варьируется в пределах от 2 до 10 нм.

Элементный анализ состава полученных сорбентов свидетельствует о том, что наибольшее содержание углерода имеет сорбент на основе скорлупы кокосов ( $C = 95,350 \text{ мас.}\%$ ) по сравнению с сорбентом на основе сополимеров фурфурола ( $C = 84,490 \text{ мас.}\%$ ). Кроме того, оба сорбента содержат различные количества других элементов, причем их содержание в сорбенте на основе скорлупы кокосов существенно выше, что, естественно, объясняется природой исходного растительного сырья. Наличие в составе изученных АУ различного количества других элементов позволяет их рассматривать как некое «депо» дополнительных микро- и мезоэлементов питания растений при их применении в качестве экологически целесообразных матриц-носителей в составе (нано)чипов с детоксикационной активностью при внесении их в почву или на поверхность семян в составе различных препаративных форм средств защиты растений. Таким образом, получены АУ на основе сополимеров фурфурола и скорлупы кокосов, проведен сравнительный анализ их физико-химических свойств, адсорбционной способности и биологической эффективности при предпосевной обработке семян как обязательного звена в технологии возделывания различных культур и выявлена возможность замены импортных дорогостоящих АУ из скорлупы кокосов на отечественные сорбенты на основе сополимеров фурфурола, изготовленные из местного растительного сырья.

*Работа выполнена в рамках Подпроекта №184 и заданий №0634-2014-0013, №0634-2014-0004.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ CO<sub>2</sub> НА УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТАХ

Прибылов А.А., [Калинникова И.А.] Мурдмаа К.О.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр. д. 31, корп. 4. E-mail: [pribylov\\_34@mail.ru](mailto:pribylov_34@mail.ru)

Известно, что адсорбционный способ хранения и транспортировки газов, в том числе диоксида углерода, может оказаться выгоднее традиционного способа хранения газа в баллонах при высоком давлении. Для выяснения этого вопроса была исследована изотермы равновесной адсорбции диоксида углерода на четырех образцах углеродных адсорбентов: микропористые ФАС3, АУК, D4609 и супермикропористый ФАС2 при температурах 303, 323, 343 и 373 К в интервале давлений от 1 до 6 МПа. Были определены адсорбционные объемы этих адсорбентов, которые составляли 1,05 см<sup>3</sup>/г для ФАС2; 0,72 см<sup>3</sup>/г для ФАС3; 0,56 см<sup>3</sup>/г для D4609 и 0,52 см<sup>3</sup>/г для АУК. На графике рис.1 для примера приведены изотермы полного содержания при температуре 303 К на указанных выше адсорбентах, которые располагаются в зависимости от величины адсорбционных объемов. На графике рис.2 показана зависимость запасенного газа при одинаковых условиях в объеме с адсорбентом и без адсорбента. Оказывается, несмотря на то, что адсорбция CO<sub>2</sub> выше на супермикропористом адсорбенте ФАС2, количество запасенного газа при давлениях до ≈3,7 МПа наибольшее на микропористых ФАС3 и АУК и немного ниже на образце D4609. При давлениях выше 4 МПа практически нет различия между разными образцами. Заметное различие в количестве запасенного газа до 3,7 МПа объясняется тем, что плотность адсорбата в микропорах ФАС3, АУК и D4609 выше, чем в более широких порах супермикропористого ФАС2.

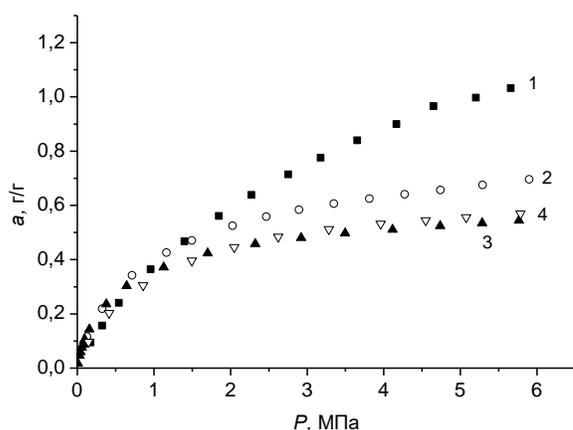


Рис. 1 Изотермы адсорбции полного содержания CO<sub>2</sub> при 303 К на адсорбентах: 1 – ФАС2, 2 – ФАС3, 3 – АУК, 4 – D4609

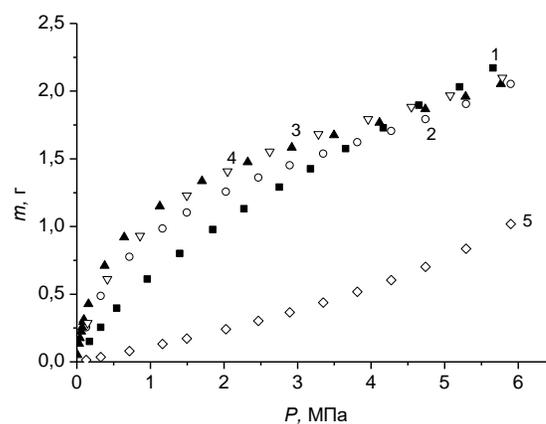


Рис.2 Зависимость массы CO<sub>2</sub> при 303 К в объемах: с адсорбентом 1 – ФАС2, 2 – ФАС3, 3 – АУК, 4 – D4609. и 5 – без адсорбента

Как видно на этом рисунке, эффективность хранения диоксида углерода в объеме с адсорбентом примерно в два раза выше, чем в объеме без адсорбента.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ПО ИЗОТЕРМЕ АДСОРБЦИИ

А.А. Прибылов, И.А. Калиникова, К.О. Мурдмаа  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071, Москва, Ленинский пр. д. 31, корп. 4. E mail: pribylov\_34@mail.ru

При расчете конкретных технологических процессов, связанных с адсорбцией, помимо структурных характеристик адсорбционной системы, принципиальное значение имеют энергетические характеристики системы, такие как изменение температуры за счет теплоты адсорбции (нагрев системы при адсорбции и охлаждение при десорбции). Определение теплоты адсорбции либо калориметрически, либо изостерически в широком интервале изменения параметров адсорбционного равновесия, что требует измерения изотерм адсорбции при нескольких температурах, весьма трудоемко. Интересно найти более простой способ определения теплоты адсорбции из минимального экспериментального материала – из одной изотермы адсорбции. В работе <sup>1</sup> была установлена связь средней теплоты адсорбции с характеристической энергией адсорбции  $E$ , которая рассчитывается по уравнению изотермы адсорбции ТОЗМ <sup>2</sup>.

По изотермам избыточной адсорбции  $\text{CO}_2$  на микропористых углеродных адсорбентах АУК, ФАСЗ, D4609 и супермикропористом ФАС2 <sup>3</sup> в интервале температур 303 – 373 К и давления до 6 МПа были рассчитаны изотермы полного содержания и изостеры адсорбции. По изостерам адсорбции были определены изостерические теплоты с учетом неидеальности газовой фазы, но без учета адсорбционной деформации адсорбента (ввиду малости этого слагаемого) и рассчитаны средние изостерические теплоты. Согласно <sup>1</sup> средняя теплота адсорбции

$$q^* = (\lambda + RT) + (\sqrt{\pi}/2)[E(1 + \alpha T)] \quad (1)$$

где  $\lambda$  – теплота конденсации адсорбтива,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $\alpha$  – термический коэффициент предельной адсорбции.  $E$  – характеристическая энергия адсорбционной системы, определяемая по характеристической кривой (зависимости  $\theta = a/a_0$  от  $A = RT \ln(P_s/P)$ ), где  $a$  и  $a_0$  – величина адсорбции и предельной адсорбции при  $P = P_s$ ,  $P$  и  $P_s$  – текущее давление газовой фазы и давление насыщенного пара адсорбтива соответственно).  $E$  может быть определена также из углового коэффициента линейного графика изотермы адсорбции в логарифмических координатах уравнения изотермы по ТОЗМ.

Показано, что средние изостерические теплоты и средние теплоты, определенные по (1), удовлетворительно согласуются. Показано также, что для углеродных адсорбентов (на примере углеродный адсорбент –  $\text{CO}_2$ ) из изотермы адсорбции полного содержания можно определить не только характеристическую энергию адсорбции (и, следовательно, эффективный размер пор), но и среднюю теплоту адсорбции и, следовательно, изменение температуры адсорбционной системы.

### Литература

1. А.А. Прибылов, О.Г. Ларионов, Л.Г. Шеховцова, И.А. Калиникова, Л.Д. Белякова. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. №4. С. 707.
2. М.М. Дубинин. Адсорбция и пористость М.: Изд-во ВАХЗ. 1972. 128 с.
3. А.А. Прибылов, И.А. Калиникова, К.О. Мурдмаа. // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. №4. (в печати).

# АДСОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Русова Н.В., Саклакова Е.В., Асташкина О.В., Лысенко А.А.  
Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, 191186, г.  
Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д.18  
e-mail: [elle-espoir@yandex.ru](mailto:elle-espoir@yandex.ru)

Решение проблемы загрязнения ионами тяжелых металлов (ТМ) сточных вод многих предприятий позволит уменьшить антропогенное воздействие на водоемы. Из всех известных методов очистки сточных вод от ионов ТМ наиболее эффективным и экологически приемлемым методом очистки является сорбционный метод с использованием углеродных материалов [1].

В работе в качестве объекта исследования было выбрано активированное углеродное волокно (АУВ) на основе гидратцеллюлозы. Сорбция велась из растворов солей Cu (II), Ni (II), Fe (III), Pb (II) ( $C_{исх}$  0,5 и 5 мг/л). Изучение кинетики сорбции ионов металлов проводилось из индивидуальных и комплексных растворов солей с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра Perklin-Elmer2380.

По полученным данным были произведены расчеты сорбционной емкости (СЕ) и построены графические зависимости СЕ от времени. В таблице 1 представлены значения СЕ при времени контакта сорбента с сорбатом 24 часа. При увеличении концентрации металлов в индивидуальных и комплексных растворах СЕ увеличивалась и составляла, например, для меди 0,12 и 1,88 мг/г при адсорбции из индивидуальных растворов. При адсорбции из комплексных растворов ионы металлов улавливались на волокне избирательно. Наибольшая адсорбционная способность наблюдалась к ионам меди, наименьшая – к ионам свинца. Никель и железо улавливаются хуже из более концентрированных растворов, чем из индивидуальных. Наблюдается эффект десорбции ионов металлов. Это явление становится более заметным при увеличении концентрации растворов. Адсорбция носит ярко выраженный колебательный характер, особенно в интервале 0 – 60 минут. Это явление заметно при адсорбции как из индивидуальных растворов, так и при адсорбции их комплексных растворов. По данным публикаций аномальный ход кривых может быть связан с перестройкой структуры сорбента и сорбата и с изменением заряда поверхности сорбента. На наш взгляд наиболее вероятным механизмом процессов сорбции-десорбции является перезарядка поверхности сорбента.

Таблица 1 – Значения СЕ АУВ по отношению к различным металлам

Металл	Значения СЕ АУВ из индивидуальных растворов ( $\tau=24$ ч)		Значения СЕ АУВ из комплексных растворов ( $\tau=24$ ч)	
	$C_{исх}$ 0,5 мг/дм <sup>3</sup>	$C_{исх}$ 5,0 мг/дм <sup>3</sup>	$C_{исх}$ 0,5 мг/дм <sup>3</sup>	$C_{исх}$ 5,0 мг/дм <sup>3</sup>
Медь	0,12	1,88	0,24	2,49
Свинец	0,23	1,65	0,04	1,02
Никель	0,17	0,152	0,20	1,06
Железо	0,14	1,15	0,20	0,38

1. Русова Н.В. Углеродные сорбенты как перспективные материалы для удаления тяжелых металлов из водных сред / Русова Н.В., Асташкина О.В., Лысенко А.А. // ВЕСТНИК СПГУТД. – 2014 г., №4, С. 7 – 11

Работа финансируется Министерством образования и науки Российской Федерации  
государственное задание 2014/186, проект 2233

## АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ВИСМУТА УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Саклакова Е.В., Асташкина О.В., Лысенко А.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,  
Санкт-Петербург, Большая Морская 18 инд. 191186  
Тел./факс: (812) 315-06-92, e-mail: thvikm@yandex.ru*

Физические и химические свойства висмута довольно разнообразны, и позволяют применять его в чистом виде и в виде соединений, в различных областях науки и техники. Нановисмут имеет преимущества перед его соединениями и сплавами, когда размеры частиц приближаются к нанометровому масштабу, металлы приобретают своеобразные электрические, магнитные, антибактериальные и др. свойства. В то же время, применение наночастиц, в чистом виде затруднено. Существует множество способов получения углеродных материалов, содержащих нано и микрочастицы металлов. Среди этих методов, адсорбция катиона металла с его последующим восстановлением, довольно перспективный способ благодаря своей высокой эффективности, легкой управляемости и т.д [1, 2]. Нами были выбраны сорбционно-активные углеродные материалы-носители наночастиц - активированные углеродные волокна (АУВ), терморасширенный графит (ТРГ). Сорбцию висмута производили из водных растворов висмута азотнокислого, восстановление ионов до металла проводили раствором гидразингидрата. Изучали влияние, концентрации исходного раствора, температуры и структуры сорбента на адсорбцию.

Методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, и рентгеноспектрального микроанализа, было установлено, что поверхность углеродных материалов содержит большое количество функциональных кислородсодержащих групп. Исследовали влияние количества функциональных групп на адсорбцию ионов висмута. С целью привнесения кислородсодержащих групп, проводили модификацию окислением азотной кислотой в течение 3 и 24 часов, с целью удаления поверхностных групп, проводили восстановление углеродных материалов по средством высокотемпературной обработки в инертной среде.

*Таблица 1 – Влияние исходной концентрации, температуры и химии поверхности адсорбента на величину сорбционной емкости (СЕ) по отношению к ионам висмута ( $\tau$  24 часа)*

Фактор	Исходная концентрация, моль/л		Температура, °С		Тип адсорбента							
					АУВ				ТРГ			
	0,05	0,5	22	42	исх.	восст	ок24 часа	ок3 часа	исх.	восст.	ок24 часа	ок3 часа
СЕмг/г	50	280	280	190	280	580	650	850	700	850	1090	1300

Установлено, что увеличение количества функциональных групп на поверхности сорбентов, приводит к росту сорбционной емкости. Кроме того показано, что сорбционная емкость снижается с ростом температуры, что говорит о сложном механизме взаимодействия ионов висмута с поверхностью углеродных сорбентов.

1. Е.В. Саклакова Модификация активированных углеродных волокон нано и микрочастицами висмута / Саклакова Е.В., Лысенко А.А., Асташкина О.В. // Дизайн. Материалы. Технологии. – 2013. - №5 (30), С. 119 - 124;
2. А.А. Лысенко Структура и свойства металлсодержащих композитов на основе углеродных активированных волокон / Лысенко А.А., Антонова Н.Н., Самонин В.В. // Физико-химия полимеров. Сборник научных трудов. ТГУ Вып. 4. 1998. – С.52 - 56

*Работа финансируется Министерством образования и науки Российской Федерации, государственное задание 2014/186, проект 2233.*

## ИЗОТЕРМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ИЗ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА

Лагунова Е.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А.  
 САФУ имени М.В.Ломоносова  
 163002, г. Архангельск, ул. Набережная Сев. Двины 17, ИЕНиТ  
[e.lagunova@narfu.ru](mailto:e.lagunova@narfu.ru)

Для получения высокоэффективных углеродных адсорбентов могут быть использованы различные виды сырья. Нами проведены исследования по пиролизу черного щелока с использованием гидроксида натрия в качестве активирующего агента для получения активных углей с развитой пористой структурой.

Образцы активных углей были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 MP при 77 К и относительном давлении P/P<sub>0</sub> от 0 до 1. На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции некоторых образцов. Полученные изотермы относятся к I типу по классификации Брунауэра, характерные для микропористых твердых тел, содержащих в значительном количестве мезопоры.

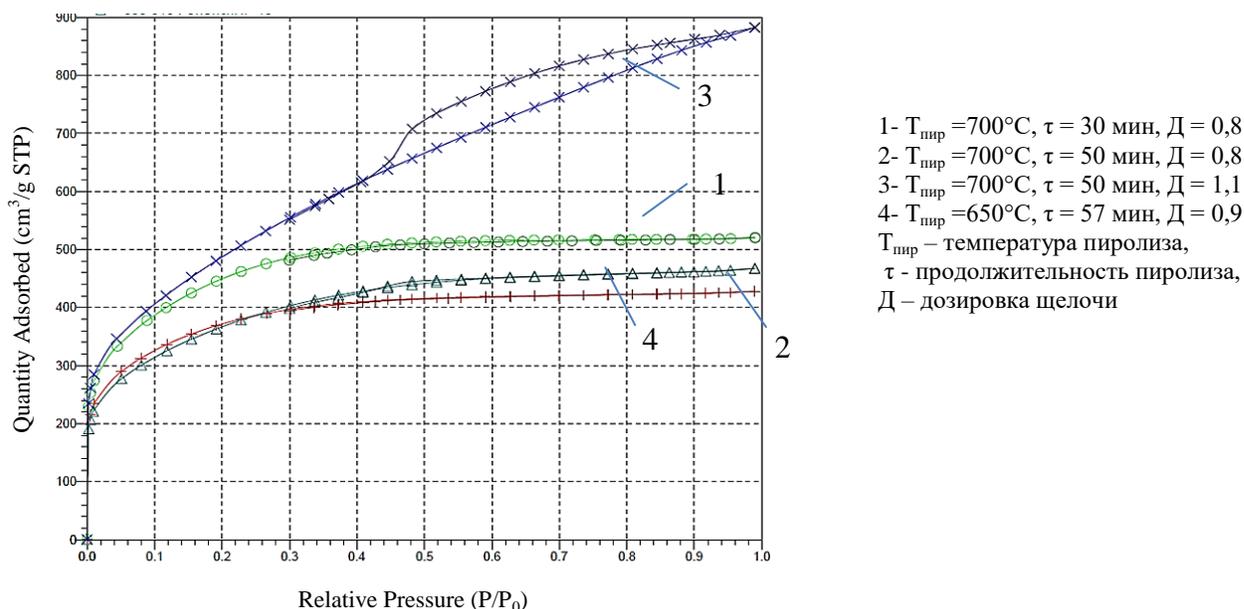


Рисунок 1 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота

На основании полученных изотерм были рассчитаны параметры пористой структуры. Результаты расчетов сведены в таблицу.

Таблица 1 – результаты анализа удельной поверхности и пористости по некоторым общепринятым методам исследуемых образцов, представленных на рисунке 1

№ обр.	Уд. площадь поверхности по ВЕТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>micro</sub> по методу Н-К, см <sup>3</sup> /г	Уд. площадь поверхности мезопор по методу ВЖН, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор/ объем микропор по ВЕТ, см <sup>3</sup> /г	Ср. размер микропор по методу Н-К, нм
1	1438	0,62	129	0,81/0,62	1,15
2	1166	0,52	96	0,66/0,52	1,15
3	1710	0,65	774	1,15/0,65	1,16
4	1208	0,50	204	0,72/0,50	1,17

## ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ, ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ВОДНЫМ И ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Вервикишко Д.Е.<sup>1</sup>, Школьников Е.И.<sup>1</sup>, Вольперт А.<sup>2</sup>, Добеле Г.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, г.Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр.2, Vitkina-Darya@yandex.ru

<sup>2</sup>Латвийский государственный институт химии древесины, ул. Дзербенес 27, 1006 Рига, Латвия

Проблемы аккумуляирования и передачи электрической энергии становятся все более актуальными и требуют своего решения. Существующие на сегодняшний день способы хранения энергии имеют определенные недостатки, поэтому имеется острая потребность в разработке и создании новых систем, отвечающих требованиям современной энергетики. В последнее время все большее внимание привлекают системы накопления энергии на основе суперконденсаторов (СК). Благодаря высоким значениям удельных мощностей, большим скоростям заряда и разряда и длительному времени жизни, данные устройства активно завоевывают различные области энергетики, как стационарного, так и транспортного назначения.

Работы по повышению энергоемкости СК ведутся в двух направлениях: по расширению диапазона рабочего напряжения за счет использования органических электролитов и электролитов на основе ионных жидкостей, а также по повышению емкости электродных структур, в первую очередь, за счет повышения емкости двойного электрического слоя углеродных электродов. Второму направлению и посвящена эта работа.

В результате работы получены новые данные по влиянию режимных параметров процесса термохимической активации древесины на пористую структуру активированных углей. Установлены и объяснены корреляции между параметрами пористой структуры активированных углей и электрохимическими характеристиками суперконденсаторов на их основе. В работе определена оптимальная пористая структура активированных углей на основе древесины для суперконденсаторов с серной кислотой в качестве электролита. Показано, что объем пор радиуса менее 2-х нм на уровне 0,6 см<sup>3</sup>/г обеспечивает высокие энергетические характеристики активированных углей, при этом увеличение объема мезо- и макропор оказывает негативное влияние на электрохимические свойства. Для органического электролита – 1М тетраэтиламмония тетрафторборат - объем пор радиуса менее 2-х нм на уровне 0,8 см<sup>3</sup>/г достаточен для получения высокой удельной емкости на уровне 160 Ф/г. В таблице приведено сравнение разработанных углей (Т-3 и Т-4) с коммерческими аналогами.

Таблица

		Norit (Голландия) DLC SUPRA 30	YP 50 (Kuraray, Япония)	P2 (Energ2, США)	XH-001W (Китай)	Т-3	Т-4
Емкость (электролит - 1М ТТ в ацетонитриле)	Ф/г	86	102	111	143	-	162
Емкость (электролит H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,2 г/см <sup>3</sup> )	Ф/г	-	182	200	280	348	-

# ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЕМКОСТЬ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ В ВОДНОМ И ОРГАНИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ

Янилкин И.В.<sup>1</sup>, Школьников Е.И.<sup>1</sup>, Саметов А.А.<sup>1</sup>, Атаманюк И.Н.<sup>1</sup>, Вольперт А.<sup>2</sup>,  
Добеле Г.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, г.Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр.2,  
[yanilkin-igor@yandex.ru](mailto:yanilkin-igor@yandex.ru)

<sup>2</sup>Латвийский государственный институт химии древесины, ул. Дзербенес 27, 1006 Рига, Латвия

Двойнослойные суперконденсаторы (СК) – стремительно развивающееся направление энергетики. СК сочетают в себе как достаточную энергоемкость (по сравнению с электролитическими конденсаторами), так и относительно высокую мощность (по сравнению с аккумуляторами). Это позволяет использовать СК в качестве пусковой системы двигателей при низких температурах, систем запасаения энергии при торможении транспорта, в элеваторах и др. Наиболее подходящим материалом для электродов СК является активированный уголь, поскольку он стабилен в различных средах, обладает большой удельной поверхностью (до 2600 м<sup>2</sup>/г), достаточной электропроводностью и низкой стоимостью. Сырье оказывает прямое влияние на конечную пористую структуру активированного угля, поэтому очень важно путем сравнения найти наиболее подходящее сырье. Кроме того, важно, чтобы оно было достаточно дешевое.

В работе исследованы два вида углей на основе ольхи и березы, в качестве материалов для электродов суперконденсаторов как с водным, так и с органическим электролитом. Установлены зависимости пористой структуры, удельной электрической емкости углей (рис. 1) и других характеристик СК от температуры активации этих углей. Показано, что угли из березы и ольхи обладают несколько отличными свойствами пористой структуры, но имеют схожие зависимости электрических характеристик от температуры активации и других параметров синтеза углей. Это позволяет оптимизировать параметры синтеза углей для разного вида сырья.

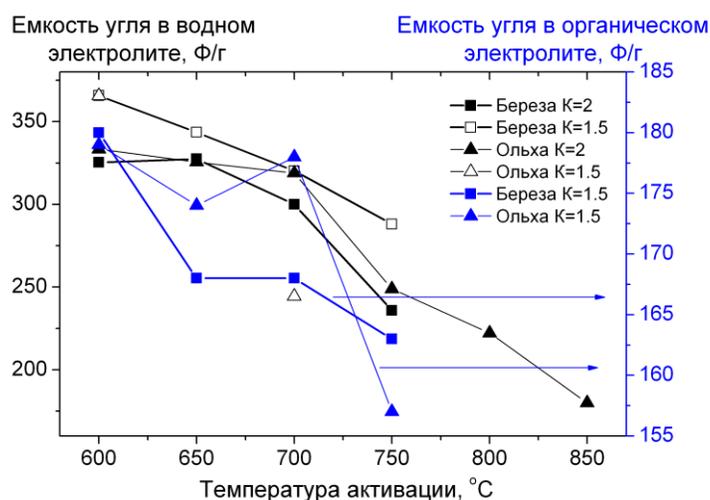


Рис. 1. Зависимость удельной емкости углей суперконденсатора от температуры активации углей. К – отношение массы щелочи к массе угля при активации.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОУПРАВЛЯЕМОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ СОРБЦИИ

Бабкин А.В., Романцова И.В., Нескоромная Е.А., Кашевич З.К., Кучерова А.Е.,  
Бураков А.Е.

*Федеральное государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106  
[Flex\\_Trol@mail.ru](mailto:Flex_Trol@mail.ru)*

Современные комплексы водоподготовки предусматривают системный подход к очистке водных растворов от поллютантов различной химической природы. Это диктуется не только высокими требованиями, предъявляемыми к качеству очистки жидких сред, но и огромным разнообразием вредных примесей, в них содержащихся. Именно это разнообразие объясняет наличие в существующих системах водоочистки многостадийного подхода (механическая, химическая, биологическая, физико-химическая очистка и т.д.). Важнейшим завершающим этапом очистки являются сорбционные процессы, позволяющие извлекать вредные примеси из жидких сред практически до нулевых остаточных концентраций. Интенсификация этих процессов является актуальной и перспективной задачей. Вариант, предлагаемый авторами в работе – воздействие на сорбционные процессы внешним электростатическим или электромагнитным полем.

Для реализации процесса электроуправляемой жидкофазной сорбции использована экспериментальная установка кондиционирования воды, которая представляет собой замкнутый контур циркуляции водного раствора. Основным её элементом является сорбционная ячейка, в которой располагаются фильтрующий блок с навеской активного поглощающего материала, и электроды. В качестве экспериментальных образцов поглотителя использовали активированный уголь различной химической природы (древесный, каменный, кокосовый) и наноструктурированный углеродный материал серии "Таунит", а очищаемым являлся раствор органического красителя гелиантина (*n*-диметиламиноазобензолсульфонат натрия - метилоранж).

**Методика проведения эксперимента:** С помощью центробежного насоса исходный раствор (объем 4 л), имеющий начальную концентрацию 15 мг/л, из ёмкости подавался в сорбционную колбу, содержащую фильтрующий элемент с навеской сорбента, а так же 2 электрода, на которые подавалось постоянное напряжение  $U=0-150\text{В}$ . Из сорбционной ячейки раствор по обратному контуру возвращался в исходную ёмкость. Измерение концентрации раствора производили, используя стандартную методику спектрофотометрического анализа.

Анализ результатов проведённых экспериментов показывает селективность и специфические кинетические особенности течения процесса сорбции органического красителя для каждого исследуемого образца. Влияние электростатического поля на сорбционную активность исследуемых поглотителей показывает прямую зависимость времени достижения сорбционного равновесия от величины напряжения поля.

Таким образом, исследования подтверждают положительное влияние электростатического воздействия на сорбционную активность углеродных поглотителей в процессах извлечения органических загрязнений из водных сред, что позволяет использовать метод электроуправляемой сорбции в промышленных масштабах.

# ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА АДСОРБЦИЮ КАТИОНОВ МЕДИ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФУЛЛЕРЕНАМИ

Корчажнова Н.С., Самонин В.В., Морозова В.Ю.  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)  
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,  
e-mail : [knatani@mail.ru](mailto:knatani@mail.ru)

В данной работе исследовалась возможность управления процессом сорбции катионов меди на активном угле марки БАУ-А, модифицированном фуллеренами, с использованием ультрафиолетового воздействия. Для нанесения использовалась смесь фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также высших фуллеренов -  $C_{82}$ , количество наносимого фуллерена составляло 20 мкг на 1 г активного угля.

Из приводимого графика видно, что модифицирование угля БАУ фуллеренами приводит к повышению его поглотительной емкости на 30 %. Так же к повышению емкости приводит облучение системы (адсорбент + водный раствор ионов меди) ультрафиолетовым (УФ) светом (длительность воздействия – 2 часа), причем повышение емкости характерно как для исходного, так и для модифицированного материала на 20 – 40 %. Снятие УФ воздействия ведет к значительному падению крутизны представленной зависимости. Таким образом, очевидно, что УФ воздействие приводит к значительному повышению кинетических и емкостных характеристик активного угля.

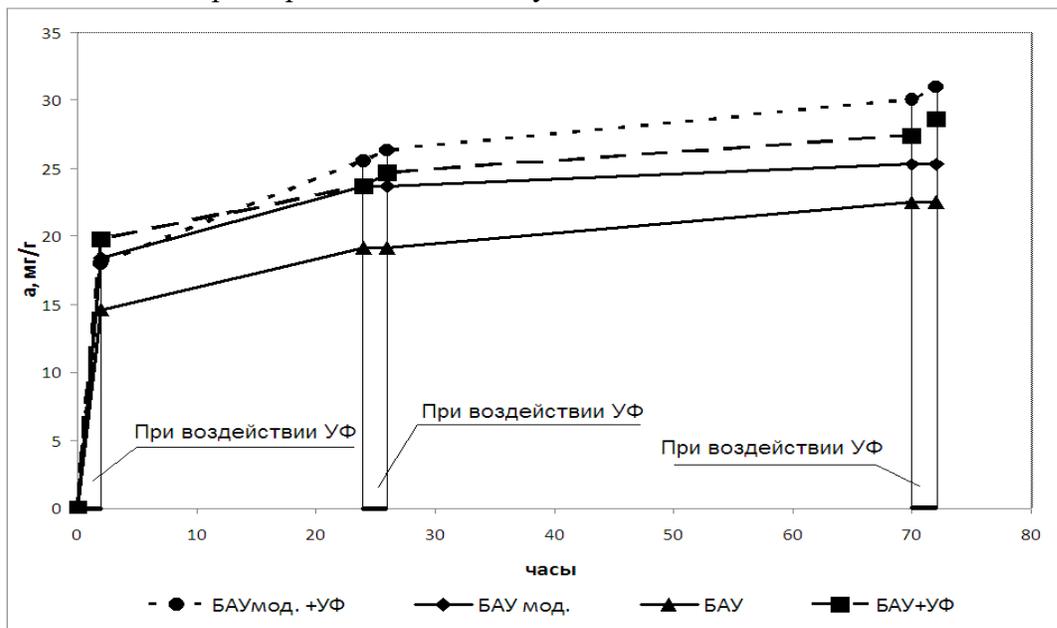


Рис.1 Влияния УФ - облучения на сорбционную емкость БАУ<sub>исх.</sub> и БАУ<sub>модиф.</sub> по катионам меди

Результаты получены в рамках задания №2014/191 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (Код проекта НИР № 678).

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БАКТЕРИЦИДНЫХ АГЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОРИСТУЮ ПОВЕРХНОСТЬ**

Спиридонова Е.А., Тихомирова А.Д., Подвязников М.Л., Самонин В.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химической технологии материалов и изделий сорбционной техники 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26*

*E-mail: [spiridonova\\_elana@live.ru](mailto:spiridonova_elana@live.ru)*

Для обеззараживания воды совместно с удалением растворимых примесей используются углеродные сорбенты, модифицированные бактерицидными добавками. Наиболее широкое применение нашли серебряные угли – активные угли с нанесенным серебром. Массовая доля серебра варьируется в зависимости от производителя, но оптимальным считается содержание добавки 0,1 % (масс. д.). В настоящее время проводятся работы по нанесению на пористый носитель наночастиц серебра для повышения его бактерицидной эффективности.

В качестве альтернативных модифицирующих добавок авторы рассматривали импрегнирование углеродных сорбентов соединениями меди и красителями метиленовым голубым и бриллиантовым зеленым из водных растворов. Показано, что действие этих бактерицидных агентов обусловлено частичным выходом модификатора в водный раствор. Минимальная концентрация красителей в угле составляла 0,001 % (масс. д.).

Также авторами впервые предложено использовать в качестве бактерицидных агентов для модифицирования углеродной поверхности фуллерены, массовая доля которых в угле находится в интервале 0,004 – 0,01 %. Было показано, что использование концентрации ниже данных значений приводит к резкому снижению эффективности процесса обеззараживания. При превышении содержания фуллеренов выше 0,01 % затруднено диспергирование фуллерена в водном растворе, применяемом для импрегнирования пористого носителя, что также приводит к ухудшению бактерицидных свойств материала. Кроме этого значительное влияние оказывает метод введения модификатора в пористую систему. При импрегнировании пористых материалов, эффективность модифицированного материала выше, чем при введении модификатора в структуру сорбента на стадии получения, что обусловлено снижением вероятности контакта «модификатор - микроорганизм». При изменении степени диспергирования фуллерита в водном растворе за счет введения дополнительных стадий (использование ультразвука, краун-эфира в качестве стабилизатора) также приводит к повышению эффективности обеззараживания водных растворов. Показано влияние формы фуллерена (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>СМЕСИ</sub>) на бактерицидные свойства.

Таким образом, модифицирование углеродных сорбентов фуллеренами, соединениями меди и красителями метиленовым голубым и бриллиантовым зеленым с приданием пористым носителям бактерицидных свойств с сохранением высокой сорбционной активности, несомненно, является актуальным и перспективным.

*Результаты получены в рамках задания №2014/191 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (Код проекта НИР № 678).*

## ВЫБОР СОРБЕНТА ВРЕДНЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ

Архипова Е.В.<sup>1,2</sup>, Ульянова М.А.<sup>1</sup>

1. ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов, Россия;  
Моршанское шоссе, 19, 392680, 8(4752)56-06-80, [mail@roshimzaschita.ru](mailto:mail@roshimzaschita.ru)

2. ФБГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов,  
Россия; ул. Ленинградская, 1, 392036, 8(4752)63-72-39, [ecaterina.arkhipova@yandex.ru](mailto:ecaterina.arkhipova@yandex.ru)

В качестве модельного вещества для исследований в представленной работе использовали бензол.

Основным способом удаления микропримесей бензола является адсорбция его различными материалами на основе активных углей.

В ходе работы проводились исследования минеральных и угольных адсорбентов. Были проведены опыты по определению суммарного объема пор, удельной поверхности, фракционного состава. В качестве угольных адсорбентов бензола для исследований были взяты активные угли и угольные тканевые материалы, а именно: гранулированный уголь АГ – 3, КАУ – СОРБ, угольные ткани: ТСА, УВИС – АК – В, ворсин «Монтем». Для сравнения, в качестве минерального адсорбента, был исследован силикагелевый гранулированный сорбент марки ОСГ – 4, импрегнированный хлоридом лития. Были проведены испытания по определению статической адсорбционной емкости при разных концентрациях бензола. Полученные данные статической адсорбционной емкости при  $P/P_s = 0,1$  и  $P/P_s = 0,5$  бензола в газовой смеси показаны на рис. 1

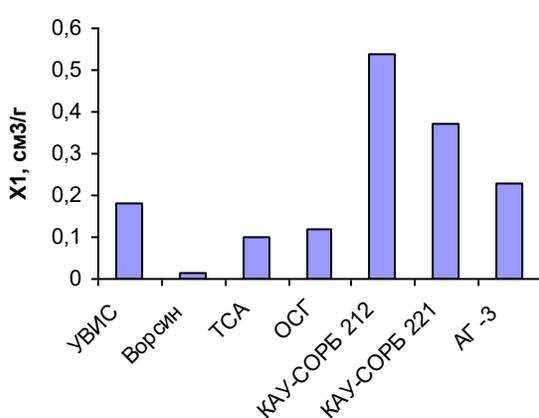


рис. а)  $P/P_s = 0,1$ ;

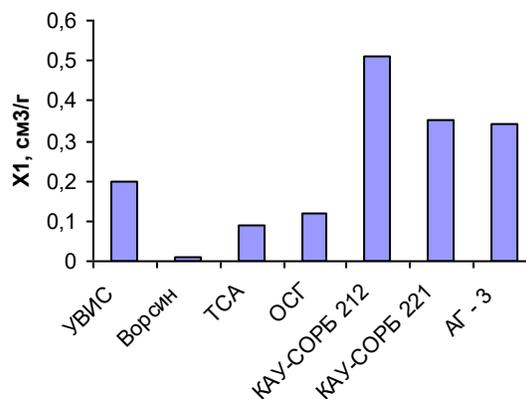


рис. б)  $P/P_s = 0,5$ .

Рис. 1. Статическая адсорбционная емкость по парам бензола при  $P/P_s = 0,1$  и  $P/P_s = 0,5$ .

Наиболее высокие показатели имеет уголь марки КАУ – СОРБ 212, затем КАУ – СОРБ 221 и АГ – 3. ОСГ - 4; среди тканевых сорбентов – УВИС – АК – В, затем ТСА и Ворсин. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что угли КАУ – СОРБ 212 и КАУ – СОРБ 221 являются оптимальным выбором в качестве поглотителей органических микропримесей.

## ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПЛАВКИ КРЕМНИЯ

Рандин О.И., Ознобихин Л.М., Саламатов В.И., Дударева Ю.И.  
Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет.  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, [randin100@mail.ru](mailto:randin100@mail.ru)

В мировом производстве кремния в качестве восстановителей используются углеродсодержащие материалы растительного и ископаемого происхождения. Лимитирующей стадией процесса выплавки кремния является диффузионное сопротивление доставке SiO к поверхности окислителя через слои конденсированного SiC. При этом пористая структура образующегося карборунда повторяет пористую структуру восстановителя. Очевидно, что природа и количество реакционных центров в составе углеродного восстановителя также влияют на скорости образования и разрушения SiC и, следовательно, на весь ход технологического процесса. Влияние диффузионного фактора можно уменьшить при использовании восстановителя, поверхность которого характеризуется высокой реакционной способностью и дефектами структуры.

В данной работе в качестве восстановителей были исследованы бурый уголь Березовского месторождения (Б) и полукокс из длиннопламенного угля Ленинск-Кузнецкого месторождения (Л-К), которые обладают сравнительно невысокой зольностью – 4,97 и 4,0 % соответственно. Для сравнения были взяты традиционно используемые в производстве кремния углеродные восстановители – древесный уголь и нефтяной кокс. При использовании современных методов исследования (ИК -, ЯМР -, ЭПР – спектроскопии, элементного и функционального анализов) выявлены особенности химической структуры восстановителей, такие как содержание и природа летучих соединений, кислородсодержащих функциональных групп и алифатических фрагментов, степень ароматичности и наличие свободных радикалов, которые способствуют формированию высокой пористости и реакционной способности по отношению к окислительной газовой среде в температурных условиях электровосстановительной плавки кремния. Реакционная способность бурого угля по CO<sub>2</sub> при 1273 К (21,2 мл/г·сек) значительно выше этого показателя для древесного угля (9,3 мл/г·сек), Л-К полукокса (7,1 мл/г·сек) и нефтяного кокса (0,3 мл/г·сек). Соответствующие значения удельного электросопротивления равны: 1,02; 0,89; 0,5; 2,3 ом см. Экспериментально изучена часть системы Si - O - C, находящаяся в температурном интервале 1473 -2273 К с учётом влияния качества углеродистых восстановителей на механизм и кинетику процесса. Начальные стадии образования карбида кремния обнаружены уже при температуре 1673 К, однако скорость карбидообразования достигает значительных величин при температуре около 1873 К. Резкое увеличение интенсивности окисления углерода при высоких температурах типично для стадии зарождения цепи при радикальном механизме процесса. Установленная взаимосвязь концентрации парамагнитных центров и реакционной способности продуктов карбонизации ЛК угля по отношению к углекислому газу и водяному пару подтверждает участие свободных радикалов в процессах восстановления. Использование восстановителей с изначально высокой концентрацией ПМЦ приводит к снижению потерь кремния с отходящими газами за счет улавливания газообразного монооксида кремния в низкотемпературной зоне реакции рудотермической печи, т.е. до начала стадии инициирования. Установлено, что бурый уголь и полукокс значительно превосходят нефтяной кокс и приближаются к древесному углю по основным показателям процесса.

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП В АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Вольфович Ю.М., Бограчев Д.А., Рычагов А.Ю., Михалин А.А., Сосенкин В.Е., Чайка М.Ю.\*  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, 119071,  
Москва, [yuvolf40@mail.ru](mailto:yuvolf40@mail.ru)

\*Воронежский государственный университет, Воронеж, [mychaika@mail.ru](mailto:mychaika@mail.ru)

Как известно, активированные угли (АУ) представляют собой электронно-ионообменники, содержащие большое количество различных поверхностных групп (ПГ) и обладающие адсорбционными свойствами. Высокие величины удельной поверхности и электронной проводимости АУ обусловили широкое применение электродов на их основе в электрохимических суперконденсаторах (ЭХСК) а также в установках для емкостной деионизации водных растворов с целью опреснения воды.

Исследованы зарядно-разрядные процессы в ЭХСК с АУ электродами. Осуществлено математическое моделирование и экспериментальная верификация данных процессов. При этом учтены следующие факторы: зарядение двойного электрического слоя (ДЭС), квазиобратимые фарадеевские редокс-реакции ПГ поверхностных групп с кинетикой типа Батлера-Фолмера, диффузионно-миграционный перенос ионов в порах электродов и сепаратора а также пористая структура и гидрофильно-гидрофобные характеристики электродов. Произведен расчет КПД по энергии (отношение энергии разряда к энергии заряда) для ЭХСК. Показано, что на зависимости КПД от тока в общем случае имеется максимум и минимум. Рассчитаны оптимальные режимы работы ЭХСК в зависимости от параметров устройства. Важно отметить, что при соблюдении ряда условий величина КПД приближается к 100%, что недостижимо для аккумуляторов. Проведено экспериментальное исследование и математическое моделирование работы установки для емкостной деионизации воды (ЕДВ). В электрохимической ячейке статического типа (без прокачки воды) были получены величины емкости ДЭС для нескольких типов АУ электродов в водных растворах с заданными типами ионов:  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^{2-}$ ,  $K^{+}$ . Были проведены исследования работы динамической установки для ЕДВ при различных скоростях потока воды ( $w$ ) через электрохимическую ячейку и при различных напряжениях ( $U$ ) для стадий заряда (адсорбции, т.е. деионизации) и разряда (десорбции). Было впервые установлено, что энергозатраты при получении чистой питьевой воды в установке ЕДВ снижаются при увеличении поверхностной проводимости (ПП) АУ электродов, т.е. тангенциальной (продольной) проводимости ДЭС, поскольку в очень разбавленных растворах ионная электропроводность определяется величинами ПП. Величина ПП равна сумме электростатической ПП и ПП, определяемой концентрацией ПГ. Впервые разработан метод измерения ПП для пористых электродов. Показано, что ПП поверхностных групп пропорциональна обменной емкости АУ. Разработана математическая модель для ЕДВ, позволяющая рассчитывать изменение концентрации водного раствора в процессе стадий адсорбции и десорбции. Одно измерение модели – вдоль толщины ячейки, а другое – вдоль потока раствора. Модель учитывает процессы ионного переноса в порах электродов, зарядение ДЭС, скорость потока раствора, параметры пористой структуры и величины ПП. Получено хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными, что говорит о корректности модели. Рассчитаны режимы работы установки ЕДВ для различных величин  $U$  и  $w$ .

*Данная работа была сделана в рамках проекта РФФИ №14-03-00082а*

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1, 2, 3, 4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА НА ПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ HYPERCARB

Некрасова Н.А.<sup>1</sup>, Курбатова С.В.<sup>1</sup>, Земцова М.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный университет  
443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1. Факс: (846) 334-54-17. E-mail:  
curbatsv@ssu.samara.ru

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет  
443010, г. Самара, ул. Куйбышева, 153. Факс: (846) 332-21-22

Пористые углеродные адсорбенты (ПГУ) активно используются в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии в связи с их значительными преимуществами перед традиционными сорбентами на основе модифицированных силикагелей, такими как химическая и структурная однородность поверхности, уникальная селективность разделения и пр. Однако механизм удерживания на ПГУ к настоящему времени изучен не в полной мере. В литературе указывается на возможность проявления такими сорбентами эффекта «полярного удерживания», который заключается в возможности участия  $sp^2$ -гибридных атомов углеродной поверхности в специфических взаимодействиях с полярными молекулами сорбатов. Изучение особенностей сорбции полифункциональных органических соединений позволяет выявить вклад специфических взаимодействий сорбат – сорбент в величину их хроматографического удерживания.

Нами исследовано влияние строения и физико-химических свойств некоторых производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина на их хроматографическое удерживание на пористом углеродном сорбенте Hypercarb при различном содержании ацетонитрила в подвижной фазе. Полученные данные проанализированы с помощью вытеснительных моделей сорбции Снайдера – Сочевинского и Скотта – Кучеры. Установлено, что удерживание производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, содержащих карбоксильную и гидразидную группы, не подчиняется данным моделям, что свидетельствует о вероятном протекании процессов ассоциации таких сорбатов с компонентами элюента. Показано, что существенное влияние на удерживание исследованных соединений оказывает не только природа функциональных групп, но и их пространственное строение. Так, молекулы, содержащие плоскую оксигруппу, элюируются в порядке увеличения их дипольного момента, т.е. для них характерно проявление эффекта «полярного удерживания». Введение метильного радикала, выходящего за пределы плоскости восстановленного кольца тетрагидрохинолина, создает стерические затруднения для взаимодействия с поверхностью сорбента. Удерживание таких сорбатов определяется гидрофобными взаимодействиями с компонентами подвижной фазы, и они элюируются в соответствии со значениями их липофильности. В то же время введение метильной группы в невосстановленную часть тетрагидрохинолинового фрагмента приводит к увеличению липофильности, поляризуемости и дипольного момента, и, соответственно, к возрастанию значения фактора удерживания.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту № 4.110.2014/К.*

## ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Дударева Г.Н., Шушуева Н.В., Тимошенко Ю.С., Рандин С.С.

*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; E-mail: [gndudareva@mail.ru](mailto:gndudareva@mail.ru)*

Углеродные сорбенты, синтезированные в лабораторных условиях или полученные в промышленных масштабах, используются для извлечения ионов тяжелых металлов из различных промышленных растворов. Сорбенты, как правило, имеют развитую пористую структуру и значительную удельную поверхность. В совокупности с высокой термической, механической и химической устойчивостью, эти материалы являются весьма перспективными для решения целого ряда аналитических и технологических задач.

Углеродные сорбенты, получаемые из ископаемых каменных углей, изначально содержат в своем составе более двухсот химических соединений, которые при переработке углей создают на поверхности большое количество функционально-активных центров, которые отвечают за высокую емкость сорбентов и селективность извлечения ионов металлов.

В настоящей работе для придания повышенной избирательности к ионам никеля (II) сорбенты подвергали обработке модифицирующими веществами. При этом отмечено повышение сорбционной емкости сорбентов и увеличение числа функциональных активных групп, избирательно связывающих ионы никеля (II). Так, статическая катионообменная емкость исходного сорбента составляет 0,92 мг-экв/г и анионообменная емкость 7,52 мг-экв/г. После модифицирования – 1,84 мг-экв/г и 9,47 мг-экв/г соответственно.

В качестве модификатора использовали органический реагент на никель – диметилглиоксим (ДМГ), избирательно связывающий ионы никеля (II) в растворе с образованием хелата. Модифицирование с ДМГ проводили из 10%-ного раствора NaOH и 96%-ного этилового спирта. При модифицировании использовали стандартный прием пропитки и последующей сушки образцов до постоянного веса.

Для определения области pH максимальной адсорбции для изучаемых сорбентов строили зависимости сорбции от pH в диапазоне от 1 до 11,5. Определение интервала pH максимальной адсорбции проводили в статических условиях. Сорбент проявляет повышенную адсорбционную активность к ионам никеля в слабощелочной и щелочной средах. Выборочно определяли содержание никеля в сорбенте, для чего сорбент подвергали кислотному разложению в смеси концентрированных серной и азотной кислот. После полного разложения образца проводили определение содержания никеля. Контролировали результаты атомно-абсорбционным методом по стандартной методике.

Установлено, что с увеличением температуры емкость сорбента по отношению к никелю увеличивается. Вероятно, это связано с дополнительными затратами энергии на разрушение аквакомплексов никеля, существующих при указанных значениях кислотности среды. Кинетические исследования показали, что адсорбционное взаимодействие протекает достаточно интенсивно. Время адсорбционного равновесия составляет 1–2 часа в зависимости от соотношения массы сорбент–раствор.

Рассчитаны константы, позволяющие проводить сравнительную оценку эффективности сорбентов, по которым можно сделать вывод, что адсорбция ионов никеля (II) в начальный период времени протекает быстрее и с большей эффективностью на модифицированном сорбенте.

## АДСОРБЦИЯ АЦЕТОНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ ФАС-3

Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А.\*, Школин А.В.\*  
ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет»,  
170026, г.Тверь, наб. Аф.Никитина, 22,

\* ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН»,  
119071 Москва, Ленинский проспект, 31

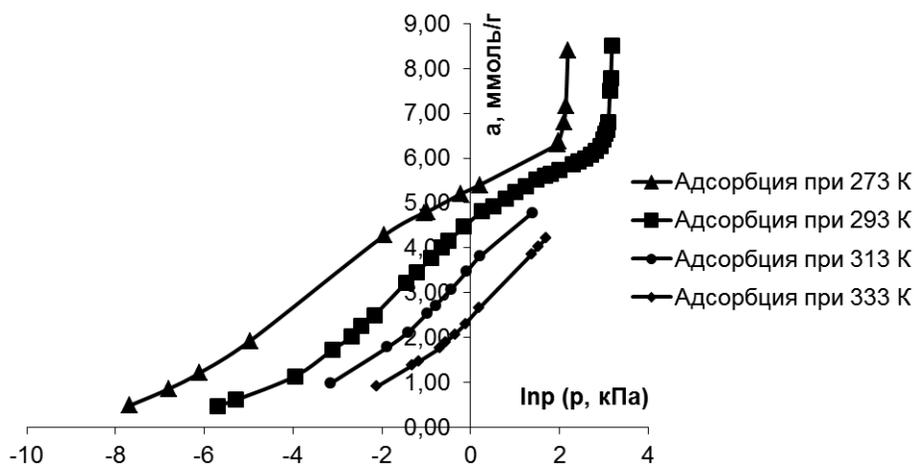
Ацетон - это естественный метаболит, производимый организмами млекопитающих, в том числе и человеческим организмом. При этом одна часть вещества выводится с выдыхаемым воздухом и выделениями кожи, другая - с мочой. Нарушение нормального метаболизма, например, при сахарном диабете, приводит к так называемой ацетонурии - избыточному образованию и выведению ацетона.

В крови здорового человека содержится 1-2 мг/100 мл ацетона, в суточном количестве мочи - 0,01-0,03 г. При нарушениях обмена веществ, например, при сахарном диабете, в моче и крови повышается содержание ацетона. Незначительная часть ацетона превращается в оксид углерода (IV), который выделяется с выдыхаемым воздухом. Некоторое количество ацетона выделяется из организма в неизменном виде с выдыхаемым воздухом и через кожу, а некоторое — с мочой.

Исследование адсорбции ацетона на углеродных адсорбентах, в частности – на ФАС-3 в будущем позволит разработать метод анализа содержания ацетона в выдыхаемом воздухе и позволит быстро выявлять такое заболевание, как сахарный диабет.

В работе исследована адсорбция ацетона на активном угле ФАС-3, обладающем бимодальным распределением пор по размерам, с параметрами для 1 и 2 мод пористой структуры: удельный объем микропор  $W_{o1} = 0,562$  см<sup>3</sup>/г; характеристическая энергия адсорбции  $E_{o1} = 21,23$  кДж/моль; эффективная полуширина микропор  $x_{o1} = 0,46$  нм  $W_{o2} = 0,095$  см<sup>3</sup>/г;  $E_{o2} = 7,74$  кДж/моль;  $x_{o2} = 1,549$  нм.

Адсорбция ацетона на микропористом углеродном адсорбенте  
ФАС-3



Наличие бимодальности пористой структуры обеспечит высокую скорость реакции адсорбционного сенсора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Соглашение №15-03-09112\15

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДсорбЦИИ МЕТАНА НА УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТАХ DC-1, DC-2, DC-3, DC-4, ФЕН, ФАС-300, АС1К

Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Прибылов А.А.  
Школин А.В.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991 г. Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4, e-mail: [i.menschikov@mail.ru](mailto:i.menschikov@mail.ru)

Кинетические характеристики адсорбции газов на различных адсорбционных материалах имеют весомое значение при определении скорости отработки адсорбционной емкости (заправки), скорости десорбции газа из емкости с адсорбентом при выборе адсорбентов для задач аккумулялирования технически важных газов.

Кинетика процесса адсорбции и десорбции, характеризуется кинетическими кривыми, отражающими изменение массы адсорбированного вещества в адсорбенте с течением времени. Кинетические кривые адсорбции и десорбции метана получали путем регистрации изменения массы адсорбента при адсорбции (десорбции) в результате резкого изменения давления метана: 0-7.0 МПа; 0-20.0 МПа (7.0-0.1 МПа; 20.0- 0.1 МПа) при температуре 303К. На рис. 1 показаны кинетические кривые адсорбции и десорбции метана на адсорбенте АС1К при 7 МПа и 303К.

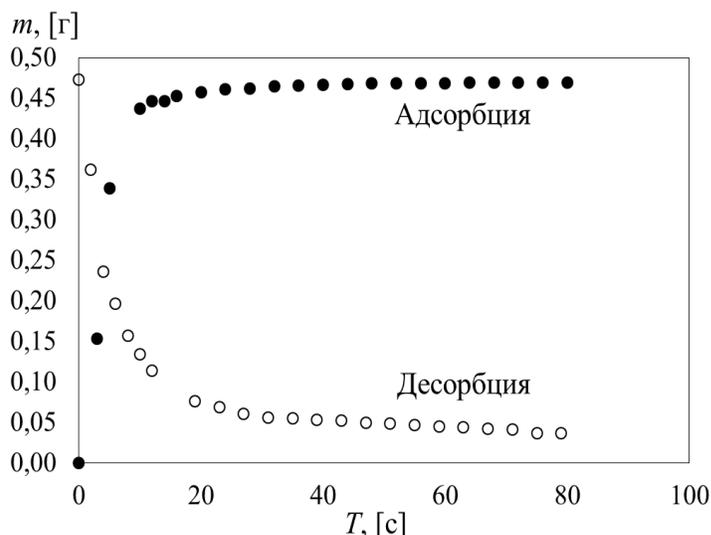


Рисунок 1. Кинетические характеристики адсорбции и десорбции метана на адсорбенте АС1К при 7 МПа и 303К. Точки, кружки – экспериментальные данные.

аппроксимировали и находили значение  $\tau_{0,5}$ , после чего находили коэффициенты диффузии по (1). Так для адсорбента АС1К значение коэффициента диффузии при давлениях 7 и 20 МПа составило  $1.2 \cdot 10^{-4}$  и  $2.06 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с соответственно. Для остальных образцов эффективные коэффициенты диффузии находятся в интервале  $1.07-2.8 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с и  $2.2-4.05 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с для 7 и 20 МПа соответственно.

## Список литературы:

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1984. – 592с.

*Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы». Соглашение № 14.607.21.0079.*

## ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ АУ-2

Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л.  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071  
Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: [shkolin@bk.ru](mailto:shkolin@bk.ru)

Физическая адсорбция газов в микропористых адсорбентах всегда сопровождается выделением теплоты. Эффективность адсорбционного аккумулирования существенно зависит от структурно-энергетических характеристик адсорбента. В частности, из теории адсорбции следует, что величина адсорбции в первом приближении связана с теплотой адсорбции экспоненциальной зависимостью. Выделение теплоты при адсорбции положительно сказывается на увеличении диффузии молекул метана в порах и, следовательно, увеличению скорости адсорбции. С другой стороны, увеличение температуры адсорбента уменьшает адсорбцию. Особенно важно учитывать эти обстоятельства при построении крупных адсорбционных систем. С практической точки зрения это означает, что например, конструкция аккумулятора метана должна обеспечить быстрый отвод тепла при зарядке метанового адсорбционного аккумулятора.

В работе на основании экспериментальных данных рассчитана дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана на микропористом активированном угле АУ-2 в интервале температур от 178 до 360 К и давлений от 20 Па до 25 МПа. Результаты расчета представлены на рис. 1.

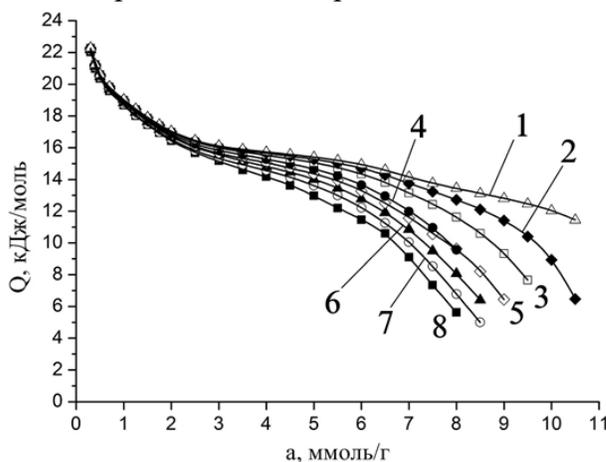


Рис. 1.

Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на адсорбенте АУ-2 от величины адсорбции при температурах, К: 1-178; 2-216; 3-243; 4- 273.15; 5-305; 6-320; 7-340; 8 - 360.

Символы - экспериментальные данные; сплошные линии - аппроксимация.

Теплота с ростом адсорбции уменьшается во всем температурном интервале. В области малых величин адсорбции (0...2 ммоль/г), теплота относительно быстро падает с 22.5 до 16 кДж/моль. Падение дифференциальной теплоты, свидетельствует о наличии высокоэнергетических адсорбционных центров в пористой структуре угля, которые занимают молекулы метана, практически не взаимодействуя друг с другом. Учет неидеальности газовой фазы приводит к возникновению температурной зависимости дифференциальных теплот адсорбции в области средних и высоких заполнений микропор. Расчет температуры нагрева адсорбента, на основе теплот адсорбции показал, что при комнатной температуре заправка системы хранения метаном до 3.5 МПа приводит к повышению температуры системы хранения на 30...35 град, при этом для типовой (повторной) заправки температура нагрева системы меньше, чем для первой на 20 %.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки: Соглашение №14.607.21.0079.

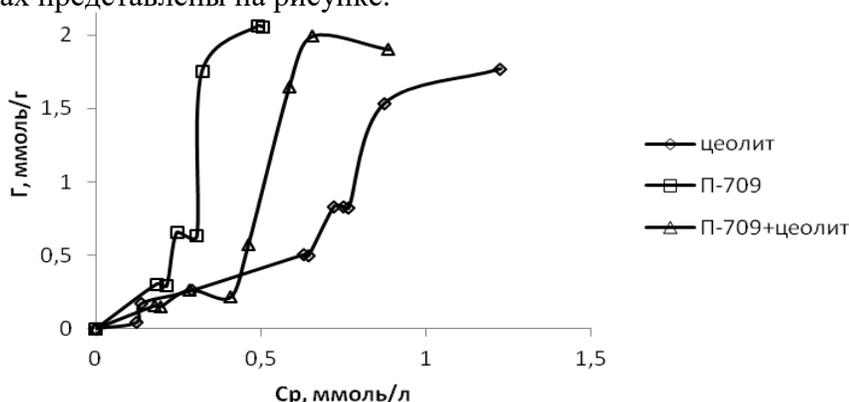
## СМЕШАННЫЙ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ТОЛУОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Цветнов М.А., Хмельницкая А.В., Моргун Н.П., Хабалов В.В.

*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, ул. Октябрьская 27, 690600,  
[tsvetnov.ma@dvfu.ru](mailto:tsvetnov.ma@dvfu.ru)*

Сорбент для очистки водных растворов от растворенных нефти, нефтепродуктов и их компонентов должен удовлетворять многим химико-технологическим и экономическим параметрам, взаимовлияние которых в ряде случаев прямо противоположно. Поэтому выбор оптимального поглощающего материала, как правило, проводится эмпирическим путем и представляет трудоёмкую задачу.

В настоящей работе проводилось сравнительное исследование сорбционного поглощения из водного раствора толуола, взятого как модельное соединение, углеродным сорбентом П-709, клиноптилолитом Чугуевского месторождения Приморского края и их смесью в соотношении 1:1 по массе. Полученные изотермы адсорбции на выбранных образцах представлены на рисунке.



Как видно, предельная величина сорбции на исследованных образцах различается незначительно. Однако, существенное отличие в стоимости образцов: относительно недорогого клиноптилолита, имеющего месторождение в Приморском крае, и привозного, получаемого из отходов углеродсодержащего сырья П-709, делает перспективным применение смешанного сорбента на их основе. Корреляционный анализ показал, что сорбция толуола на П-709 и клиноптилолите подчиняется уравнению Фрейндлиха, а на их смеси – Ленгмюра.

Исследование адсорбции – десорбции в динамических условиях при разных скоростях потока показало, что на смешанном сорбенте степень использования ( $\alpha$ ) больше, а толщина работающего слоя ( $L$ , см) меньше, чем на индивидуальных образцах, что следует из данных представленных в таблице.

Таблица.

Сорбент	W, мл/мин	адсорбция		десорбция	
		L, см	$\alpha$	L, см	$\alpha$
Клиноптилолит	0,6	169,37	0,044	22,21	0,12
	1,2	5,84	0,67	98,93	0,18
П-709	1,2	19,94	0,034	19,2	0,1
П-709+клиноптилолит	1,47	0,2294	0,5509	0,1218	0,2408
	1,77	0,7599	0,4186	0,0731	0,2804

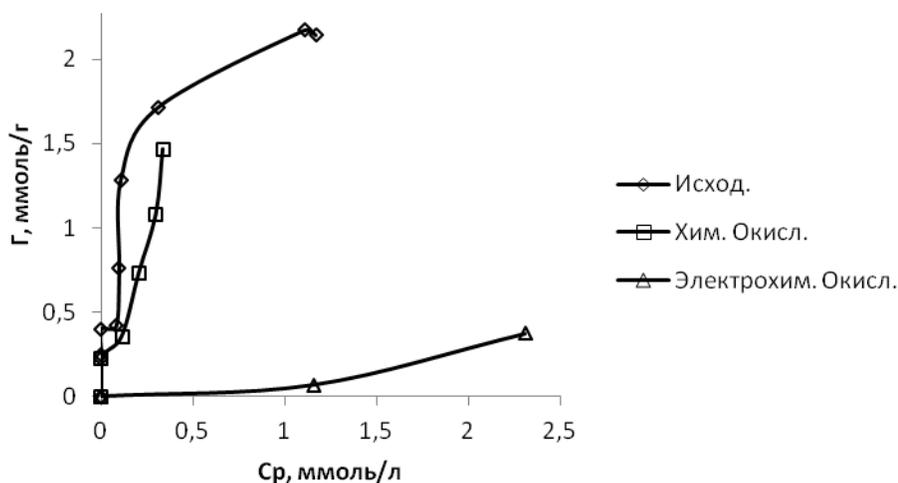
*Исследование выполнено при поддержке Государственного задания Министерства образования и науки РФ, код проекта-179*

## АДСОРБЦИЯ ТОЛУОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Цветнов М.А., Абусева М.Г., Моргун Н.П., Хабалов В.В., Васильева Е.Д.  
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, ул. Октябрьская 27, 690600,  
[tsvetnov.ma@dvfu.ru](mailto:tsvetnov.ma@dvfu.ru)

Для решения природоохранных и технологических задач необходимо получение высокоэффективных и относительно недорогих поглощающих материалов. Одним из перспективных путей улучшения сорбционных свойств является модифицирование уже имеющихся сорбентов. Окислительное модифицирование углеродных адсорбентов может быть проведено с помощью химических средств или электрохимическим путем. В последнем случае преимуществом процесса является его безреагентность и регулируемость.

В настоящей работе было использовано активированное углеродное волокно марки “Актилен - А”: исходное, модифицированное химическим окислением 4,5%-ным раствором  $H_2O_2$  и электрохимически окисленное при потенциале +1,0 В (относительно хлорсеребряного электрода). Свойства образцов были исследованы по отношению к адсорбции толуола, являющегося одним из компонентов нефти и нефтепродуктов, из водных растворов. Изотермы, полученные ампульным методом, представлены на рисунке.



Как видно, максимальной сорбируемости толуол достигает на исходном углеродном волокне, меньше на химически окисленном и минимальная величина адсорбции на электрохимически окисленном. Скорее всего, такой порядок связан с изменением количества кислородсодержащих поверхностных функциональных групп, которое минимально на исходном, необработанном волокне, и увеличивается на химически и электрохимически окисленных образцах. Это приводит к уменьшению сорбируемости неполярного толуола на окисленной углеродной поверхности.

Корреляционный анализ показал, что экспериментальные изотермы толуола на всех образцах наилучшим образом описываются уравнением Дубинина. Это объясняется микропористой структурой углеродного волокна.

*Исследование выполнено при поддержке Государственного задания Министерства образования и науки РФ, код проекта-179*

## ЭКСТРАКЦИЯ МЕТИЛ-БЕНЗОЛА УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А.

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

E-mail: [a.eltekov@gmail.com](mailto:a.eltekov@gmail.com)

Изучение поглощения углеводородов из воды представляет как теоретический так и практический интерес для решения задачи водоподготовки, а в частности, для разработки сорбционной технологии очистки промышленных стоков и получения чистой воды.

Активированные угли широко используются для поглощения паров органических веществ из воздуха и из водных сред. Первые публикации М.М.Дубинина были посвящены результатам экспериментального изучения адсорбции растворенных веществ активированными углями [1, 2]. В этих работах подчеркнута основное отличие адсорбции из растворов, заключающееся в конкуренции между молекулами адсорбтива и растворителя за обладание адсорбционными центрами адсорбента, что усложняет процесс и замедляет диффузию молекул из объемной фазы в адсорбционную.

В настоящей работе проведена математическая обработка в рамках теории объемного заполнения микропор результатов экспериментального исследования адсорбции толуола из разбавленных водных растворов активированными углями. Были использованы уравнения Дубинина-Радушкевича [3, 5] и Дубинина-Стекли [4, 6] для вычисления констант адсорбционного равновесия и параметров пористой структуры сорбентов в изученных системах. Получено удовлетворительное совпадение рассчитанных величин адсорбции с экспериментально найденными. Показана возможность вычисления констант Генри с использованием, рассчитанных по уравнению Дубинина-Радушкевича, параметров. Окончательная оценка пригодности и эффективности изученных адсорбентов при работе в адсорбере должна базироваться на динамических и экономических характеристиках с учетом регенерации адсорбентов.

### Литература

1. Дубинин М.М., Журн. РФХО, 1926, Т.58, С.623;1927, Т.59, С.1043.
2. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Журн.физ. химии, 1933, Т.4, С.308.
3. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В., ДАН, 1947, Т.55, С.331.
4. Dubinin M.M., Stoeckli H.F., J. Coll. Interface Sci., 1980, V. 75, P.34.
5. Eltekova N.A., Eltekov Yu.A., AST, 1997, V.15, P.109-115.
6. Н.А.Эльтекова, Ю.А.Эльтеков, Журн.физ.химии, 2001, Т. 75, С. 97.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА АДСОРБЦИЮ НЧ СЕРЕБРА

Чекмарь Д.В.<sup>1,2</sup>, Танасюк Д.А.<sup>2</sup>, Воропаева Н.Л.<sup>3</sup>, Ревина А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

E-mail: [Alex\\_revina@mail.ru](mailto:Alex_revina@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

<sup>3</sup>ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт рапса

Одним из способов создания функциональных материалов с заданными свойствами и определенной функциональной активностью является внедрение наноразмерных частиц (НЧ) металлов. Целью данной работы является разработка методов модифицирования поверхности углей из природного сырья, изучение физико-химических свойств и бактерицидной активности полученных препаратов на основе НЧ Ag серебра для предпосевной обработки семян рапса и других масличных культур.

Образцы углей были приготовлены из природного сырья: «топинамбура» (удельный вес,  $d = 95,3 \text{ г/дм}^3$ ), «рыжика» ( $d = 140 \text{ г/дм}^3$ ), «пшеницы» ( $d = \text{г/дм}^3$ ), и «рапса» ( $d = 135 \text{ г/дм}^3$ ). Для изучения влияния радиационно-химической обработки углей на адсорбцию НЧ Ag часть сухих образцов была подвергнута воздействию ионизирующего излучения гамма -  $^{60}\text{Co}$  (Доза 20кГр).

В работе выбраны два метода синтеза наночастиц Ag: радиационно-химическое (RadChem) и химическое (Chem) восстановление ионов и формирование наноструктур (методом «молекулярной сборки») в обратно мицеллярных растворах. Основное различие этих двух методов заключается в том, что RadChem синтез проводится в *анаэробных* условиях, а Chem - *обязательно в присутствии кислорода* и флавоноидов, в качестве катализатора.

Для изучения формирования НЧ и изменения концентрации растворов НЧ серебра после контакта с поверхностью адсорбента (при комнатной температуре) был использован метод UV-VIS спектрофотометрии (спектрофотометр (U-3310 Hitachi)). Анализ полученных результатов показал, что все угли из природного сырья являются хорошими адсорбентами, однако характер и кинетика адсорбции определяется видом природного сырья. Определенный интерес представляет выяснить природу активных центров, ответственных за адсорбцию НЧ Ag.

Изучение физико-химических свойств и структурных особенностей углей проводилось с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Использовались стеклянные ампулы из специального стекла, типа «Луч», позволяющего проводить облучение в них углей без искажения сигнала. Было установлено, что сигналы ЭПР исходных образцов имеют характерные сигналы вблизи поглощения электромагнитного поля свободными электронами, но различаются по форме и интенсивности. Изменение характеристик спектров ЭПР углей после воздействия ионизирующего излучения подтверждает целесообразность дополнительной радиационно-химической обработки исходных углей для повышения адсорбционной емкости углей по отношению к НЧ Ag и биологической активности наноматериалов из природного сырья.

Авторы благодарны проф. Мухину В.М. за предоставленные образцы углей из растительного сырья.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КАЛАНДРИРОВАНИЕМ, ОТ ИХ ТОЛЩИНЫ

Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Чайка М.Ю.\*

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

*\*Воронежский государственный университет, Воронеж, [mychaika@mail.ru](mailto:mychaika@mail.ru)*

Возможность задания разной пористых электродов разной толщины важна для различных применений электрохимических суперконденсаторов (ЭХСК), в особенности предназначенных для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей.

Методом эталонной контактной порометрии (МЭКП) [1,2,3] были исследованы пористые электроды для ЭХСК следующего состава: активированный уголь ХН-001W (КНР)- 86%, электропроводная сажа П-267Э - 10%, фторопластовая дисперсия Ф-4Д - 4%. Эти электроды были изготовлены методом каландрирования. Были исследованы довольно толстые электроды с толщинами от 3.5 до 4.8 мм на основе АУ, поскольку такие электроды целесообразно использовать в электрохимических суперконденсаторах для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей вследствие того, что времена заряда и разряда исчисляются часами в режиме «ночь - день». Было установлено, что при увеличении толщины электродов от 3.5 до 4.8 мм пористость увеличивалась от  $0.68 \text{ см}^3/\text{см}^3$  (или от  $1.18 \text{ см}^3/\text{г}$ ) до  $0.70 \text{ см}^3/\text{см}^3$  (или до  $1.29 \text{ см}^3/\text{г}$ ), а удельная поверхность увеличивалась от  $1370 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1450 \text{ м}^2/\text{г}$ . Интересно, что увеличение пористости с увеличением толщины электрода происходило за счет пор в двух диапазонах: это макропоры в диапазоне от 15 до 30 мкм и мезопоры в диапазоне от 3 до 10 нм. Что касается увеличения пористости в области макропор, то это тривиальное явление и оно вызвано тем, что давление вследствие каландрирования неравномерно распределяется по толщине; а именно в середине электрода давление меньше (а пористость больше), чем вблизи наружных поверхностей, контактировавших с валками. Поэтому, чем больше толщина электрода, тем больше доля объема электрода с большей пористостью. Что касается увеличения пористости в области мезопор, то здесь ситуация нетривиальная, поскольку величины давлений на электрод со стороны валков слишком малы, чтобы привести к уменьшению пористости мезопор, в отличие от пористости макропор, так как известно, что прочность стенок пор в первом приближении обратно пропорциональна их радиусу. Поэтому мы считаем, что при каландрировании происходит некоторый разогрев электрода за счет трения. Очевидно, что чем больше толщина электрода, тем меньше увеличение средней температуры, поскольку разогрев в большей степени происходит в приповерхностных зонах электродов. Разогрев же приводит к размягчению полимерного связующего, которое заплывает самые мелкие поры. Это объясняет увеличение пористости в области мезопор, а следовательно и удельной поверхности, при увеличении толщины электродов.

### Литература

1. Ю.М. Вольфкович В.Е. Сосенкин, Е.И. Школьников, В.С. Багоцкий - Электрохимия, **16** (1980) 1620.
2. Yu.M. Volfkovich, V.S. Bagotsky. J. Power Sources, 48 (1994), 327, 339.
3. Yu.M. Volfkovich, V.S. Bagotsky, V.E. Sosenkin, I.A. Blinov. Colloid and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects, 187/388 (2001) 349.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-03-00082а)*

## АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫМИ БУРОУГОЛЬНЫМ И ТОРФЯНЫМ ВОСКАМИ

Сазонова В.Ф., Кожемяк М.А., Перлова О.В., Менчук В.В.  
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082,  
e-mail: v.sazonova@onu.edu.ua

Закономерности адсорбции ионов РЗЭ на твердых адсорбентах представляют интерес как с практической точки зрения (развитие представлений в области адсорбционных технологий извлечения РЗЭ из сточных вод промышленных предприятий и химических лабораторий как токсичных веществ ( $ПДК_{РЗЭ} = 0,01 - 0,05$  мг/л) и ценных компонентов), так и с теоретической точки зрения.

Торфяной и буроугольный воски хорошо зарекомендовали себя в практике извлечения из водных сред ионов цветных металлов методом флотации с носителем, элементарной стадией которого является адсорбция извлекаемых ионов на поверхности твердых частиц восков. Тонкодиспергированные воски использовали в виде их 0,2% водных суспензий. Наивероятнейший радиус частиц дисперсной фазы суспензий составлял 4-5 мкм. Электрокинетический потенциал частиц в интервале рН 2-10 изменялся в пределах +140÷-30 мВ (буроугольный) и +240÷-50 мВ (торфяной воск). Изoeлектрическая точка восков имела место при рН 5,5 ÷ 5,7. Адсорбатами служили  $(2,16 - 7,19) \cdot 10^{-4}$  М растворы хлорида лантана. Адсорбцию проводили в статическом режиме при температуре 293 К. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:125.

Воск	Время, мин		Установлено, что скорость адсорбции ( $V=dA/dt$ ) ионов лантана на буроугольном (БУ) воске выше, чем на торфяном (ТФ). Это связано, очевидно, с различием значений их $\zeta$ -потенциалов и адсорбционной емкости по отношению к ионам лантана. Изотермы адсорбции по классификации Джайлса имеют форму, близкую к форме изотерм L-типа. На начальном участке они следуют уравнению Ленгмюра, что позволило рассчитать константы адсорбционного равновесия ( $\beta$ и $K$ ), а также емкость монослоя ( $A_{\infty}$ ).
	10	20	
	$V, \text{ ммоль}/(\text{г} \cdot \text{мин})$		
БУ	3,5	1,9	
ТФ	1,8	1,1	

Константы уравнения Ленгмюра и свободная энергия Гиббса процесса адсорбции ионов лантана буроугольным и торфяным восками

Адсорбент (воск)	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$\beta$ , л/моль	R <sup>2</sup>	K, л/моль	- $\Delta G_{\text{адс}}$ , кДж/моль
Буроугольный	85,5	295,95	0,9870	16425,23	23,65
Торфяной	255,0	1224,56	0,9902	67963,08	27,11

Учитывая достаточно высокие значения свободной энергии Гиббса адсорбции, можно полагать, что ионы лантана закрепляются на поверхности частиц восков за счет химического взаимодействия с поверхностными карбоксильными группами восков. В результате такого взаимодействия ионы водорода вытесняются в объемную фазу и рН среды уменьшается. Это косвенно подтверждено результатами экспериментов по рН-метрическому титрованию растворов хлорида лантана растворами жирных кислот ( $C_6 - C_8$ ). Результаты исследований и расчетов показали, что ионы лантана лучше адсорбируются торфяным воском, который содержит в своем составе больше жирных кислот и, следовательно, его поверхность более насыщена карбоксильными группами, чем поверхность буроугольного воска.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-МЕТИЛ 3-БУТИЛИМИДОЗОЛИЙ ТЕТРАФТОРБОРАТ

Рычагов А.Ю.<sup>1\*</sup>, Измайлова М.Ю.<sup>2</sup>, Сосенкин В.Е.<sup>1</sup>, Вольфкович Ю.М.<sup>1</sup>, Деньщиков К.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия, [rychagov69@mail.ru](mailto:rychagov69@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Институт высоких температур РАН, Москва, Россия, [kdenshchikov@mail.ru](mailto:kdenshchikov@mail.ru)*

Методами вольтамперометрии и импедансометрии выявлен ряд особенностей электрохимического поведения различных высокодисперсных углеродных материалов в электролите на основе ионной жидкости. В качестве ионной жидкости (ИЖ) был выбран 1-метил 3-бутил имидазолий тетрафторборат ( $1\text{Me}3\text{BuImBF}_4$ ). Для снижения вязкости ИЖ при общем повышении проводимости электролита было применено разбавление ИЖ в органических растворителях. Конкретно нами был выбран 50%-й раствор ИЖ в пропиленкарбонате. В качестве рабочих электродов использовались следующие высокодисперсные углеродные материалы: однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) диаметром 1.5 нм, пиролитические многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ) диаметром от 9.5 до 20 нм, активированный углеродный нетканый материал (АУНМ), восстановленный оксид графена (ВОГ) с толщинами частиц от 1 до 10 графеновых слоев, а также коммерческие материалы: порошок графит и активированные угли (АУ) марок ПФТ-310, ФАС и СКТ-6. Проведен сравнительный анализ влияния типа электролита и природы материала на основные электрохимические характеристики углеродных электродов, которые могут использоваться в суперконденсаторах. Сравнительный анализ электрохимического поведения высокодисперсных углеродных материалов в ИЖ и водных электролитах показал, что основные различия процессов заряжения определяются наличием адсорбированного и химически-связанного кислорода. Для ИЖ, кислород, находящийся в структуре углеродных материалов, приводит к блокировке поверхности и снижению «окна потенциалов» устойчивости электролита. Форма циклических вольтамперограмм для ОСУНТ определяется присутствием в их составе трубок, обладающих полупроводниковым типом проводимости. Квазиобратимая псевдоемкость, наблюдаемая для большинства углеродных материалов в электролитах на основе ИЖ, обусловлена примесями воды и протекает с участием иона имидозолия. Реакция, приводящая к появлению псевдоемкости, локализована на боковых гранях графитовых структур поверхности углеродного материала. Материалы, обладающие значительной псевдоемкостью, показывают снижение «окна потенциалов» катодной поляризации за счет облегченной полимеризации ИЖ. Показано, что наиболее эффективными отрицательными электродами для ИЖ являются материалы, поверхность которых определяется базальными гранями графита (такие как ОСУНТ), в то время как участие боковых граней графита для положительных электродов может увеличивать энергию конденсатора за счет псевдоемкости. Показано, что для активированных углей в ИЖ величина емкости и скорость заряжения во многом определяется мезопорами, а заряжение микропор может рассматриваться как процесс внедрения органического иона, контролируемый замедленной диффузией. Присутствие воды в ИЖ увеличивает емкость двойного электрического слоя, псевдоемкость и саморазряд углеродных электродов.

# ИНВЕРСИОННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НЕПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Яшкин С.Н., Светлов А.А.

ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"  
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, e-mail: snyashkin@mail.ru

В продолжение проводимых нами исследований по изучению энергетических и морфологических свойств поверхности углеродных адсорбентов [1-2] в работе методом инверсионной газо-адсорбционной хроматографии в области предельно низких заполнений поверхности определены термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) различных по полярности и геометрическому строению молекул сорбатов на сажах, фуллеренах и нанотрубках. Анализ экспериментальных величин ТХА выполнен с применением известных теоретических моделей: двумерного идеального газа, локализованной адсорбции, концепции термической составляющей энтропии адсорбированного вещества, хроматографической полярности Мак-Рейнольдса-Роршнайдера, поверхностных фракталов и др.

В ряду исследованных саж показано, что с уменьшением размера кристаллитов графита (от ~300 нм до ~10 нм), сопровождаемым ростом фрактальной размерности поверхности ( $D_s$ ), характер адсорбции всех изученных сорбатов меняется с делокализованного на локализованный. Установлено, что на поверхности саж, подвергнутых термическому графитированию (~2000-2500°C), доминирует делокализованный характер адсорбции. Из сопоставления величин термической составляющей энтропии адсорбированного вещества ( $S_{\text{therm}}$ ) и энтропии чистых жидких сорбатов ( $S_{\text{liq}}$ ) сделан вывод о физическом состоянии адсорбированных молекул. На адсорбентах с поверхностью, близкой к однородной (графитированные сажи, фуллерены) значения  $S_{\text{therm}}$  близки к соответствующим величинам  $S_{\text{liq}}$ . С ростом величины удельной поверхности и энергетической неоднородности (неграфитированные сажи, нанотрубки) различие между  $S_{\text{therm}}$  и  $S_{\text{liq}}$  увеличивается, при этом  $S_{\text{therm}} > S_{\text{liq}}$ . Полученная закономерность была использована для оценки степени энергетической неоднородности поверхности в ряду однотипных адсорбентов. С использованием экспериментальных величин энтропии адсорбции были рассчитаны средние значения амплитуды либрационных колебаний центра масс молекулы адсорбата относительно поверхности ( $l_{\text{vib}}$ ). Показано, что для адсорбентов с различной степенью энергетической неоднородности поверхности величины  $l_{\text{vib}}$  могут отличаться на несколько порядков.

Впервые предложены критерии, позволяющие классифицировать адсорбенты по размерности структурной селективности их поверхности (nD) в отношении молекул различного геометрического строения (линейные (1D), плоские (2D), объёмные (3D)). Основу данного подхода составляет использование небольшого набора молекул-селекторов, выбор которых основан на принципе структурного подобия геометрии сорбата и размерности пространства реализуемых сорбционной системой межмолекулярных взаимодействий. Так, при исследовании углеродных адсорбентов (нанотрубок, фуллеренов и саж) в качестве молекул-зондов были использованы *n*-декан, *транс*-декалин, нафталин и алмадантан.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-03068-а) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: № 1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").*

[1] С.Н. Яшкин, А.А. Светлов // Журн. прикл. химии. 2012. Т.85. №2. С.213-228.

[2] С.Н. Яшкин // Изв. РАН. Сер. хим. 2014. Т.63. №3. С.582-590.

# ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПЯТИЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Светлов Д.А., Яшкина Е.А., Галчанская А.А., Светлов А.А., Яшкин С.Н.  
ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"  
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, dasvetlov@mail.ru

Графитированная термическая сажа (ГТС) обладает уникальными физико-химическими свойствами: химическая и энергетическая однородность поверхности, высокий адсорбционный потенциал и др. ГТС применяется в газовой хроматографии для изучения как геометрического, так и электронного строения молекул адсорбатов. Изучение электронного строения органических молекул посредством адсорбции на ГТС возможно благодаря зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия между атомами поверхности сажи и атомами адсорбата от таких характеристик атомов, как их поляризуемость и диамагнитная восприимчивость. Высокая структурная селективность поверхности ГТС в отношении изомеров разного типа обуславливает использование ГТС в решении различных вопросов структурной химии свободных молекул, нашедшее развитие в рамках метода хроматографии. С позиции изучения электронного строения интересными объектами исследования являются пятичленные азотистые гетероциклы (азолы), относящиеся к  $\pi$ -избыточным (по сравнению с классическими ароматическими системами) гетероциклическим структурам.

Газохроматографическое исследование молекул пиррола, пиразола, имидазола, 1,2,3-триазола, 1,2,4-триазола, тетразола, а также некоторых их метильных производных на колонке с ГТС обработанной водородом марки *Carbopack C-HT* ("Supelco") показало, что адсорбция изученных азолов определяется величиной  $\pi$ -избыточности электронной плотности в их молекулах, а также числом и положением атомов N в кольце. В работе экспериментально определены основные равновесные термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) исследованных соединений на ГТС (мольные дифференциальные теплоты адсорбции, мольные стандартные изменения энтропии и теплоемкости при адсорбции). Показано, что дифференциальные теплоты адсорбции изученных азолов прямо пропорциональны величинам их молекулярной поляризуемости. Анализ экспериментальных величин изменения энтропии адсорбции молекул большинства азолов показал, что исследованные азотистые гетероциклы в адсорбированном на ГТС состоянии можно рассматривать как двумерный идеальный газ. Вместе с тем, для пиразола, 1,2,3-триазола и 1,2,4-триазола  $|(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)_{(эксп)}^s| > |(\Delta\bar{S}_{1,c}^0)_{(теор)}^s|$ , что свидетельствует о возможности образования ассоциатов между адсорбированными молекулами, подобно тем, которые наблюдаются в газовой фазе. Учитывая распределение электронной плотности в молекулах изученных азолов, в работе в рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции (ПМСТА) были определены параметры сил притяжения и отталкивания атом-атомных потенциальных функций (ААП) парного межмолекулярного взаимодействия атомов N с атомами C поверхности графита ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $B$  и  $q$ ). Установлено, что каждая молекулярная система характеризуется своим набором параметров ААП атомов N, который связан с введением поправок учитывающих электронное строение молекулы гетероцикла. Кроме этого, при проведении теоретических молекулярно-статистических расчетов ТХА необходимо учитывать  $\pi$ -дефицитный характер атомов C в исследованных молекулах азолов. Показаны и обсуждены различия в адсорбции азолов от азинов [1] на ГТС.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-31672 мол\_а; № 15-03-03068-а).*

[1] С.Н. Яшкин, Д.А. Светлов, А.К. Буряк // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. Т. 52. №2. С. 329.

# АДСОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ НА ГРАФИТОПОДОБНОМ АДСОРБЕНТЕ В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ

Яшкина Е.А., Галчанская А.А., Светлов Д.А.

ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет,  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, гл. корпус, yashkina11@mail.ru

Графитированные сажи нашли широкое применение в газохроматографической практике благодаря своей высокой структурной селективности, обусловленной геометрической и энергетической однородностью поверхности, которая представляет собой базисную грань графита. Аналогом графитированных саж для высокоэффективной жидкостной хроматографии является графитоподобный адсорбент *Hypercarb*, к достоинствам которого также можно отнести высокую химическую инертность, механическую прочность, стабильность при варьировании pH подвижной фазы от 0 до 14 и возможность реализации в рамках одного ВЭЖХ-эксперимента как НФ-, так и ОФ-варианта.

В настоящей работе в условиях равновесной жидкостной хроматографии была изучена адсорбция анилина и его различных функциональных производных на колонке с графитоподобным адсорбентом *Hypercarb* из водно-метанольных и водно-ацетонитрильных бинарных подвижных фаз (ПФ), с различным содержанием органического модификатора. Для всех исследованных производных анилина были определены термодинамические характеристики удерживания (ТХУ), анализ которых показал, что на поверхности *Hypercarb* изученные соединения сильнее адсорбируются из среды метанол-вода, чем из ПФ ацетонитрил-вода (при равном содержании органического модификатора). Показано, что при адсорбции на *Hypercarb* как из ПФ метанол-вода, так и из ПФ ацетонитрил-вода энергетический фактор доминирует над энтропийным. Были оценены вклады функциональных групп (-CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -OH, -NO<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br, -I) в теплоту адсорбции. Полученные теплоты адсорбции исследованных производных анилина хорошо коррелируют с величинами их молекулярной поляризуемости, что позволяет говорить о неспецифическом характере межмолекулярных взаимодействий молекул адсорбатов с поверхностью *Hypercarb*.

Важно отметить, что полученная зависимость между экспериментальными теплотами адсорбции производных анилина из водно-метанольной (50%-50%) ПФ на *Hypercarb* [1] и рассчитанными теплотами адсорбции на графите в рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции (ПМСТА) [2] имеет высокий коэффициент корреляции. Это позволило теоретически предсказывать удерживание рассмотренных соединений в условиях ВЭЖХ на *Hypercarb*. С помощью молекулярно-статистических расчетов также удалось определить значения энтропии сорбатов в состоянии предельно разбавленного раствора в элюенте, которые оказались близки к энтропии индивидуальных жидких сорбатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №14-03-31672 мол\_а).*

[1] Светлов Д.А., Яшкина Е.А., Попов А.С., Яшкин С.Н. // Изв. РАН. Сер. хим.. 2015. Т.64. №2. С.458.

[2] Яшкина Е.А., Светлов Д.А., Яшкин С.Н. // Изв. РАН. Сер. хим.. 2012. Т.61. №8. С.1519.

## СОРБЦИЯ ГИДРАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ПРИРОДНОМ СОРБЕНТЕ ШУНГИТЕ

Полунина И.А., Ульянов А.В., Полунин К.Е., Буряк А.К.  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва 119071, Ленинский проспект, 31. [polunina@phycha.ac.ru](mailto:polunina@phycha.ac.ru)

Токсичность и длительное применение производных гидразина в качестве компонентов ракетного топлива привели к серьезному загрязнению окружающей среды. Высокая химическая и биологическая активность этих соединений, их способность накапливаться и длительное время сохраняться в почве делает загрязненные гидразинами участки очень опасными для жизни человека. Вместе с тем методы эффективной нейтрализации объектов, загрязненных гидразинами и продуктами их трансформации, до настоящего времени не созданы. В связи с этим поиск новых способов обезвреживания производных гидразина с использованием доступных, дешевых и экологически безопасных материалов является очень актуальной задачей. Для ее решения удобно использовать дешевые природные минералы и сорбенты, имеющиеся в РФ в больших количествах, например шунгит. Этот природный сорбент полностью удовлетворяет требованиям невысокой цены, доступности и экологической безопасности.

Информация о составе продуктов взаимодействия производных гидразина и шунгита необходима также для решения фундаментальной задачи – прогнозирования продуктов реакции на основе данных о структуре поверхности твердого тела и свойствах реагирующих молекул.

Целью работы является исследование процессов сорбции и десорбции несимметричного диметилгидразина (НДМГ) на образцах карельского шунгита, отличающихся происхождением, пористостью и дисперсностью. Комплексное использование адсорбционных и спектральных методов, методов масс-спектрометрии, электронной микроскопии и хроматографии позволило исследовать состав и свойства поверхности шунгита, кинетику и динамику сорбции/десорбции НДМГ на шунгите, провести качественный и количественный анализ продуктов взаимодействия гидразина с шунгитом в различных условиях, оценить влияние основных компонентов шунгитового материала на состав продуктов взаимодействия, а также идентифицировать новые соединения, образующиеся в результате поверхностной трансформации и термоллиза НДМГ.

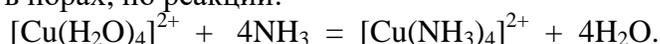
В результате физико-химических исследований поверхности шунгита было установлено присутствие на его поверхности элементарной серы, которая способна к взаимодействию с адсорбирующимся гидразином. Методами масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии исследованы продукты взаимодействия НДМГ с поверхностной серой шунгита, среди которых обнаружены и идентифицированы новые серосодержащие соединения, не обладающие токсичностью НДМГ. Дана оценка энергии активации десорбции этих серосодержащих соединений. Кроме того методом ГХ-МС были исследованы продукты трансформации НДМГ на поверхности шунгита и показано отсутствие гидразонов или других более токсичных продуктов трансформации НДМГ, установлено отсутствие относительно высокомолекулярных продуктов трансформации НДМГ и таким образом, подтверждена эффективность использования шунгита для разложения НДМГ.

*Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-08-08006 и № 14-08-00780).*

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХЕМОСОРБЕНТОВ АММИАКА НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ И СИЛИКАГЕЛЕЙ

Горшунова В.П., Небольсин В.А., Артемьева А.О., Деркачева Е.В.  
ГОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет»  
394026, г. Воронеж, Московский просп. 14  
E-mail: [vpgor.41@mail.ru](mailto:vpgor.41@mail.ru)

Ранее нами показано, что для поглощения аммиака могут быть использованы такие доступные сорбенты, как активные угли и силикагели. Адсорбция увеличивается после пропитки их активирующим раствором, в качестве которого мы использовали раствор медного купороса. Механизм поглощения аммиака сорбентами на основе активных углей сходен с механизмом поглощения аммиака сорбентами на основе силикагелей: происходит связывание аммиака вследствие образования донорно-акцепторной связи с катионами меди, находящимися в порах, по реакции:



Пористость и суммарный объем пор у углей АГ-3 и БАУ-А меньше, чем у силикагелей, что, возможно, способствует меньшему насыщению активирующим раствором углей по сравнению с силикагелями. Удельная поверхность отличается незначительно. Но у активных углей на поверхности действуют лишь силы Ван-дер-Ваальса, в то время как на поверхности силикагелей имеются структурные силанольные и вицинальные группы, которые могут удерживать аммиак за счет водородной связи. Это объясняет тот факт, что поглощательная способность термохимически обработанных силикагелей, особенно мелкопористого КСМГ, по отношению к аммиаку значительно выше, чем активных углей. Таким образом, главная составляющая поглощательной способности исследуемых сорбентов – это хемосорбция.

Целью настоящей работы явилось изучение способов получения хемосорбентов аммиака на основе активных углей марок АГ-3 и БАУ-А и силикагелей марок КСКГ и КСМГ. Перед химическим модифицированием углей их активировали «острым паром» в течение 1 часа. Пропитку сорбентов осуществляли 0,1 М раствором медного купороса. Насыщение сорбентов данным раствором проводили тремя способами, при этом варьировали расход раствора и время пропитки:

- 1) обработка в ультразвуковом поле 100 с.;
- 2) обработка на вибраторе 20 мин.;
- 3) обработка при периодическом перемешивании в течение 24 часов.

В ходе исследований использовали ультразвуковую установку ULTRASONIC CLEANER (WAN LUEN ELTRTRONIC TOOLS. CO. LTD) при мощности, равной 60 Вт в течение 100 с. вибратор марки ZAKEADY APARATURY PRECYZYJNO MEDYCZNEJ. Высушивание сорбентов до постоянной массы производили в сушильном шкафу ШС - 80 СПУ. При этом использовали разный объем 0,1 М раствора  $\text{CuSO}_4$  – 25 мл и 50 мл. Обработанные в различных условиях сорбенты испытывали на поглощательную способность (адсорбцию) по отношению к аммиаку. Установлено, что самым эффективным способом получения хемосорбентов на основе углей АГ-3 и БАУ-А, а также силикагелей КСКГ и КСМГ является выдерживание их в растворе медного купороса в течение 24 часов при периодическом перемешивании, при этом расход раствора составляет 50 мл на 5 г сорбента.

## ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ПИРИДИНА НА ПОЛИГИДРОКСИАЛЮМИНИЕВЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТАХ

Муминов С. З., Хандамов Д. А., Талипова Х.С.

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, 100170,  
Ташкент, улица Мирзо Улугбека 77<sup>а</sup> e-mail: subx39@rambler.ru.*

При внедрении полигидроксиалюминиевых катионов (ПГАК) в обменные позиции монтмориллонита раздвигаются слои по оси *c*, создается щелевидная микропористость. Дегидратирование полигидроксиалюминиевого монтмориллонита (ПГАМ) при определенных условиях ПГАК переходят в алюмооксидные кластеры. Учитывая это обстоятельство, в данной работе изучены закономерности изменения адсорбции и теплоты адсорбции паров пиридина на ПГАМ термообработанных при температурах ниже (423К) и выше (773К) температуры перехода ПГАК в алюмооксидные кластеры.

Объектом исследования служил Навбахорский щелочной бентонит (Узбекистан), состоящий в основном из натриевого монтмориллонитового минерала. ПГАМ готовили обработкой 3%-ной суспензии Na-монтмориллонита раствором гидрохлорида алюминия с молярным соотношением  $OH/Al=2.37$ .

Изотермы адсорбции пиридина на образцах тервокуумированных при 423 и 773К (ПГАМ-1 и ПГАМ-2) при 293К имели форму характерную для микропористых адсорбентов. Адсорбция пиридина на ПГАМ-1 во всем интервале значений  $P/P_s$  намного больше, чем на ПГАМ-2. Адсорбция (моль/кг), сорбционные объемы ( $m^3/kg$ ) исследуемых адсорбентов при  $P/P_s = 0,1 (a, W), 0,4 (a_o, W_o), 1,0 (a_s, V_s)$  и объемы мезопор ( $W_{me}$ ) приведены ниже:

Адсорбент	$a$	$W \cdot 10^3$	$a_o$	$W_o \cdot 10^3$	$a_s$	$V_s \cdot 10^3$	$W_{me} \cdot 10^3$
ПГАМ-1	1,81	0,145	2,43	0,194	2,96	0,237	0,042
ПГАМ-2	1,60	0,128	1,75	0,140	1,95	0,156	0,034

Снижение адсорбционной способности при термообработке обусловлено, в основном, уменьшением объема микропор и мезопор сорбента при переходе ПГАК в алюмооксидные кластеры.

Теплоты адсорбции определены по сериям изостер адсорбции. По наклонам линейных изостер адсорбции рассчитаны дифференциальных изостерические теплоты адсорбции паров пиридина. Зависимость теплоты  $Q_a$  на ПГАМ-1 от заполнения имеет волнообразную форму с двумя максимумами: в начальных адсорбциях  $Q_a$  резко уменьшается вплоть до  $a=1,22$  моль/кг и становится равной 58 кДж/моль; при величинах адсорбции 1,22-1,85 моль/кг она возрастает и достигает максимального значения 64,1 кДж/моль. Затем  $Q_a$  резко уменьшается и становится равной ~48,5 кДж/моль. Подъем ко второму максимуму теплоты наблюдается при  $a=2,45$  моль/кг и при максимуме  $Q_a=53.8$  кДж/моль.

Зависимость  $Q_a = f(a)$  для системы Ру-ПГАМ-2 имеет также волнообразную форму. При адсорбциях, меньших 0,95 моль/кг с повышением количества адсорбированного пиридина величина  $Q_a$  резко уменьшается и при минимуме становится равной ~45,0 кДж/моль; при адсорбциях 0,95-1,62 моль/кг происходит ее увеличение, достигающее при максимуме ~56,8 кДж/моль. Микропористость ПГАМ-2 создается алюмооксидными кластерами, поэтому теплота выделяется, в основном, в результате взаимодействия молекул пиридина с ионами водорода, образующимся параллельно с образованием алюмооксидных кластеров.  $Q_a$  пиридина на ПГАМ-2 во всем интервале заполнений ниже, чем на ПГАМ-1.

## ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МИКРОПОРИСТОМ ГЛИНИСТОМ АДСОРБЕНТЕ

Муминов С.З.

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, 100170, Ташкент, улица Мирзо Улугбека 77<sup>а</sup> e-mail: subx39@rambler.ru.*

В данной работе изучены особенности адсорбции некоторых полярных веществ на дегидратированном микропористом адсорбенте - полигидроксиалюминиевом монтмориллоните (ПГАМ).

ПГАМ синтезировали на основе белого бентонита Азкамарского месторождения, состоящего в основном из Na-монтмориллонита и раствора гидрохлорида алюминия ( $\text{OH/Al}=2.37$ ), содержащего семизарядные полигидроксиалюминиевые катионы (ПГАК). Межслоевое расстояние минерала по оси  $c$  после модифицирования составило  $\Delta d_{001} = 0.835$  нм. Такие щелевидные микропоры ПГАМ доступны для молекул адсорбатов, имеющих кинетический диаметр менее 0,9 нм.

Адсорбатами служили метанол, пиридин и ацетонитрил. Адсорбции паров изучали гравиметрическим методом. Перед измерением адсорбции ПГАМ вакуумировали до остаточного давления в системе  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па, при температуре 423К. При этой температуре структура ПГАК сохраняется.

Изотермы адсорбции паров имели форму характерную для микропористых адсорбентов. Сорбционные объемы ПГАМ ( $\text{м}^3/\text{кг}$ ) при  $P/P_s$  0.2 ( $W$ ),  $P/P_s$  0.4 ( $W_0$ —объем микропор), 1,0 ( $V_s$ —объем при насыщении) и объемы мезопор ( $W_{me}=V_s-W_0$ ), рассчитанные по изотермам адсорбции приведены в таблице.

Адсорбат	$W \cdot 10^3$	$W_0 \cdot 10^3$	$V_s \cdot 10^3$	$W_{me} \cdot 10^3$
Метанол	0.130	0.134	0.224	0.084
Пиридин	0.172	0.195	0.237	0.042
Ацетонитрил	0.124	0.143	0.239	0.096

Как следует из данных таблицы, в случае адсорбции паров полярных веществ на ПГАМ адсорбционные объемы расходятся. Можно допустить возможность деформации структуры в процессе адсорбции. О деформируемости ПГАМ судили, сопоставляя значения  $W_0$ , рассчитанные по адсорбции полярных и неполярных веществ. Разность объемов для этих сорбатов соответствуют дополнительной адсорбции за счет деформации структуры. Так, значения  $\Delta W_0$ , рассчитанные по адсорбции метанола пиридина, ацетонитрила и бензола, составляли 0,020; 0,075 и  $0,023 \cdot 10^{-3}$   $\text{м}^3/\text{кг}$ , а по значениям сорбционных объемов при насыщении  $\Delta V_s$  составляли 0,088; 0,090 и  $0,101 \cdot 10^3$ , соответственно.

Из выше изложенного следует, что наибольшая деформация структуры ПГАМ наблюдается при сорбции пиридина. Молекулы пиридина способны фиксироваться во внутреннем объеме минерала сначала (при очень низких относительных давлениях) горизонтально на поверхности алюмосиликатных слоев, а при  $P/P_s > 0.07$  переориентироваться в вертикальное положение. Одной из причин увеличения адсорбции пиридина может быть нерегулярное распределение модифицирующих катионов в межслойной области из-за неравномерности распределения зарядов слоев,

Таким образом, исследованы адсорбционные свойства микропористого глинистого адсорбента – полигидроксиалюминиевого монтмориллонита по отношению к метанолу, пиридину и ацетонитрилу. Дано объяснение причин расхождения объемов микропор.

## АДСОРБЦИЯ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МИКРОПОРИСТЫМ ГЛИНИСТЫМ АДСОРБЕНТОМ

Муминов С.З., Хандамов Д.А., Эргашев О.К.

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, 100170, Ташкент, улица Мирзо Улугбека 77<sup>а</sup> e-mail: subx39@rambler.ru.*

Адсорбенты с модифицирующими гидроксид-катионами металлов являются термостабильными и обладают высокой адсорбционной емкостью, пригодны для очистки газов и жидкостей, для катализа и адсорбционной технологии, особенно в процессах, протекающих при высоких температурах.

Изучали адсорбцию и теплоту адсорбции паров  $C_6$ -углеводородов (бензола, н-гексана и циклогексана), обладающих одинаковым числом углеродных атомов, но различной электронной и геометрической структурой на дегидратированном микропористом адсорбенте полигидроксиалюминиевом монтмориллоните (ПГАМ).

Изотермы адсорбции паров бензола и н-гексана на ПГАМ-1 и ПГАМ-2 при 293К оказались необратимыми. В отличие от них изотерма адсорбции циклогексана была обратимой. Сорбционные объемы ПГАМ по бензолу (I), н-гексану (II) и циклогексану (III) при  $P/P_s$  0.4 ( $W_0$ ), 1,0 ( $V_s$ ) и объемы мезопор ( $W_{me}=V_s-W_0$ ), рассчитанные на основании данных изотерм адсорбции, приведены ниже:

Адсорбент	$W_0$			$V_s$			$W_{me}$		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
ПГАМ-1	0.125	0.100	0.106	0.144	0.138	0.151	0.019	0.038	0.045
ПГАМ-2	0.095	0.100	0.096	0.146	0.143	0.133	0.051	0.043	0.042

Видно, что объемы микропор ( $W_0$ ) и объемы при насыщении ( $V_s$ ) по бензолу несколько больше, чем по  $C_6H_{14}$  и  $C_6H_{12}$ . Сорбционные объемы ПГАМ-1 по всем адсорбатам превышают соответствующие сорбционные объемы ПГАМ-2. Объемы микропор ПГАМ-1 по бензолу, н-гексану и циклогексану составили 86, 72 и 70% от общего объема пор, соответственно, а ПГАМ-2: 66, 70 и 68%.

По наклонам линейных изостер в координатах  $\lg P-T^{-1}$  рассчитывали дифференциальные изостерические теплоты адсорбции ( $Q_a$ ). Зависимости теплот адсорбции паров бензола, н-гексана и циклогексана от степени заполнения ( $\theta$ ) имеют экстремальный характер. Общим в изменении  $Q_a$  паров является относительное уменьшение её в области заполнения объема микропор при термической дегидратации модифицированной глины. Независимо от условий дегидратации адсорбента максимум на кривых теплот адсорбции обнаруживаются при  $\theta=0,8$ .

Различие в теплотах адсорбции каждого из избранного адсорбата с ПГАМ-1 и ПГАМ-2, по-видимому, обусловлено ослаблением взаимодействия адсорбат-адсорбент из-за структурных изменений адсорбента. Начальные участки кривых теплот адсорбции паров исследуемых адсорбатов на обоих образцах ПГАМ имеют ниспадающий характер. В этой области заполнения молекулы адсорбатов поглощаются на внешней поверхности ПГАМ. Наибольшая начальная теплота характерна для системы бензол-ПГАМ, среднее значение для систем с н-гексаном, наименьшее значение для систем с циклогексаном.

Рост теплоты адсорбции бензола, н-гексана и циклогексана при адсорбциях близких к завершению заполнения объема микропор, обусловлен адсорбцией молекул в щелевидных микропорах ПГАМ, характеризующихся большим энергетическим полем. При  $\theta>0,8$  теплоты адсорбции резко уменьшаются, приближаясь к теплотам конденсации объемной фазы.

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $MnO_2$ -ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Чечевичкин А.В., Самонин В.В.

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт  
(Технический Университет) 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26  
filter-w@mail.ru*

$MnO_2$ -модифицированные материалы широко используются для водо- и газоочистки.

Клиноптилолит (КЛ) является перспективным сырьем для получения таких материалов, поскольку обладая ярко выраженными катионообменными свойствами [1], позволяет получать высокую плотность  $MnO_2$ -фазы на его поверхности.

На территории России имеется большое количество месторождений природных цеолитов с высоким содержанием КЛ [2], однако, их практическая применимость для получения  $MnO_2$ -модифицированных материалов в настоящее время практически не изучена.

В соответствии с сорбционной емкостью по иону  $Mn^{2+}$  [3] наиболее перспективными для химической модификации оказались КЛ-содержащие породы Бадинского, Шивыртуйского и Холинского (Восточная Сибирь) и Чугуевского (Приморский Край) месторождений.

Для синтеза  $MnO_2$ -фазы на поверхности образцов использовали жидкофазный метод, заключающийся в последовательной обработке КЛ-пород растворами содержащими  $Mn^{2+}$  и  $MnO_4^-$ . Изучалось влияние на процесс синтеза таких условий, как концентрация раствора содержащего  $MnO_4^-$  и длительность обработки.

Оценку распределения  $MnO_2$ -фазы внутри зерен КЛ (размер 3 - 5 мкм) проводили на микрошлифах зафиксированных в эпоксидной матрице образцов методом оптической микроскопии в отраженном свете с фото регистрацией [4].

Установлено, что распределение  $MnO_2$ -фазы в пористой структуре частиц КЛ существенно отличается для образцов КЛ пород различных месторождений, что позволяет получать как поверхностно-модифицированные (толщина пленки  $MnO_2$  не превышает 20 мкм), так и объемно-модифицированные материалы. Толщина слоя  $MnO_2$  фазы в зерне КЛ линейно возрастает с увеличением концентрации  $MnO_4^-$  в растворе для образцов пород Шивыртуйского и Сокирницкого месторождений, а для образцов пород Бадинского и Чугуевского месторождений практически постоянна (в интервале значений 12 - 17 мкм) при изменении концентрации  $KMnO_4$  в интервале 0,032 - 2,00 % вес). Влияние длительности обработки частиц КЛ раствором содержащим  $MnO_4^-$  незначительно сказывается на толщине слоя  $MnO_2$ -фазы на их поверхности.

### Литература:

1. Цицишвили Г.В. и др. Природные цеолиты - М.: Химия, 1985 – 224 с.
2. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л., Казанцева Л.К. Цеолиты в строительных материалах – Барнаул: Изд-во Алтайбланк, 2000 – 320 с.
3. Самонин В.В., Чечевичкин А.В. Особенности поглощения иона двухвалентного марганца из водных растворов цеолитами - Журнал прикладной химии, т. 86, вып. 11, 2013 - с. 1724 - 1729.
4. Сорокина М.В., Чечевичкин А.В., Ватин Н.И. Оценка дисперсного состава природных цеолитов микроскопическим методом - XXXVIII Неделя науки СПбГПУ. Материалы международной конференции 30 ноября - 5 декабря 2009 г., СПб.: Изд-во Политехнического Университета, 2009, с. 254.

## ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ГЕОМАТЕРИАЛОВ

Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А.

ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр РАН, 111020, Россия, Москва,  
Крюковский тупик, 4,  
E-mail: bunin\_i@mail.ru

Методами РФЭ-ИК-фурье-спектроскопии исследовали эффект влияния мощных (высоковольтных) наносекундных импульсов (МЭМИ) на фазовый состав и химическое состояние атомов поверхностных слоев сульфидных минералов с различными полупроводниковыми свойствами (галенита, молибденита, сфалерита) и кальцита. Установлены общие закономерности и характерные особенности процесса структурных фазовых преобразований поверхности сульфидов при импульсных энергетических воздействиях: образование и накопление в составе поверхностного слоя нестехиометрической обогащенной серой сульфидной фазы, оксидов и гидроксидов Zn и Mo; стадийность процесса преобразования атомов серы в составе поверхностного слоя галенита и сфалерита, стабильность химического состояния атомов серы в составе молибденита и атомов свинца в составе галенита. Методом зонда Кельвина (АСМ-ЭСМ) показано, что в результате импульсной обработки образцов молибденита максимум значений распределения потенциала поверхности  $\Delta\varphi_{max}$  сместился в область меньших (положительных) значений приблизительно на 10 мВ: от  $\sim 77$  мВ (в исходном состоянии) до  $\sim 67$  мВ. Согласно соотношению  $\Delta\varphi = \varphi_p - \varphi_{surf}$ , где  $\varphi_p$  – потенциал зонда (probe),  $\varphi_{surf}$  – потенциал поверхности минерала, полученные результаты свидетельствуют об увеличении поверхностного потенциала молибденита в результате импульсных воздействий. Полученные особенности распределения и изменения поверхностного потенциала молибденита наблюдались при последовательном увеличении масштабов областей сканирования поверхности минерала от  $1 \times 1$  мкм до  $50 \times 50$  мкм. Анализ данных РФЭС и ИКФС показал, что воздействие МЭМИ не оказывает существенного влияния на фазовый состав поверхности частиц кальцита. Химическое состояние основных анализируемых поверхностных атомов кальцита (Ca 2p, C 1s и O 1s) после энергетических воздействий качественно и количественно эквивалентно состоянию атомов поверхности исходного минерала (без импульсной обработки). По данным АСМ-измерений, в результате импульсной обработки кальцита максимумы значений распределения  $\Delta\varphi_{max}$  сместились в сторону уменьшения отрицательных значений потенциала приблизительно на 0.5 В: от  $\sim -1.47 \dots -1.27$  В (в исходном состоянии) до  $\sim -1.0 \dots -0.48$  В (после обработки МЭМИ). Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении поверхностного потенциала кальцита. Для мономинеральной флотации полупроводниковых сульфидных минералов (галенита, сфалерита, халькопирита) и кальцита установлены оптимальный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки ( $\tau_{имп.} \leq 10$  нс,  $E \sim 10^7$  В/м, энергия в импульсе 0.1 Дж, время обработки минеральных проб  $t_{обр.} \geq 10$  с) и условия флотации минералов (рН 9.5, БКс 30 г/т), при которых увеличение флотиремости сульфидов в среднем с 55 % до 93 % (до и после импульсной обработки соответственно) сопровождалось стабильным выходом кальцита в пенный продукт флотации 9.7 %. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования наносекундных МЭМИ для направленного модифицирования поверхности геоматериалов, изменения их сорбционных и флотационных свойств, повышения эффективности флотации сульфидных минералов и решения проблемы флотационного разделения полупроводниковых рудных минералов и породообразующих минералов-диэлектриков.

*Посвящается памяти академика Цицишвили Георгия Владимировича*

## НОВЫЙ НАНОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

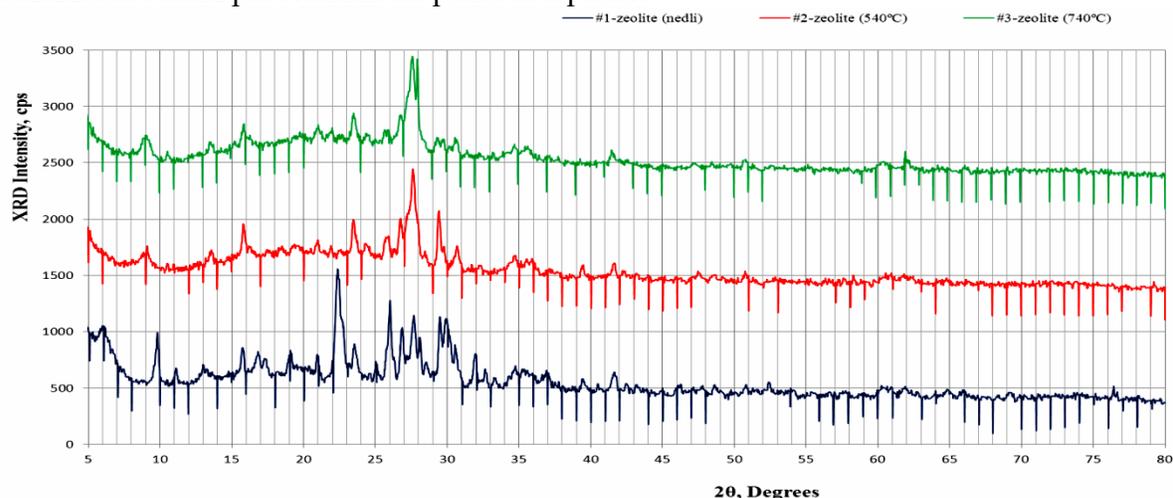
Цинцкаладзе Г.П., Габуния В.М., Эприкашвили Л.Г., Цицишвили В.Г., Шарашенидзе Т.В.,  
Бурджанадзе М.Н.

*Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили, Институт физической  
и органической химии им. П.Г. Меликишвили. Грузия, 0186 Тбилиси,  
ул. Анны Политковской, 5. E-mail: giorgi\_tsintskaladze@yahoo.com*

Природные цеолиты представляют собой нанопористые кристаллические гидратированные алюмосиликаты, тетраэдры, которых составляют длинные цепочки. Структура их кристаллической решётки содержит пустоты, которые заняты свободно движущимися ионами и молекулами воды. В отличие от синтетических цеолитов, природные цеолиты характеризуются вторичной пористостью, т.е. наличием мезопор, размеры которых превышают 3-4 нм.

Объектом исследования был природный цеолит - клиноптилолит грузинского месторождения из Верхнего Хандаки. После химической или термической обработки возможен разрыв длинных цепей структуры алюмосиликата. Параллельно происходит выделение из пор цеолита свободно перемещающихся ионов и молекул воды. В результате возможно изменение структуры цеолита, его пористости и поверхностного объёма. Этому сопутствует также изменение размеров нанопор цеолита или возникновение новых нанопор. Параллельно происходит частичное разрушение, т.е. аморфизация структуры – цеолита. В результате уменьшается общая пористость материала.

В данной работе образец природного клиноптилолита был подвергнут термической обработке при 540° и 740°C. Изменения структуры образца фиксировались рентгенодифрактометрическим и ИК-спектроскопическим методами, а также измерениями адсорбции. На рисунке представлены данные рентгенодифрактометрического анализа, свидетельствующие о частичной аморфизации образца, а также о появлении новых структурных элементов. Подтверждением протекания этих процессов являются изменения межплоскостных расстояний на рентгенограмме.



Полученные путём термического воздействия новые нанопористые цеолитные материалы могут быть использованы в различных областях, в том числе в производстве стройматериалом.

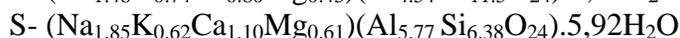
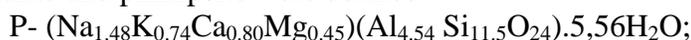
## HYDROTHERMAL TRANSFORMATION OF CLINOPTILOLITE TO OBTAIN FINE-DISPERSED ZEOLITE MATERIALS

Dolaberidze N.M., Tsitsishvili V.G., Mirdzveli N.A., Nizharadze M.O. Alelishvili M.V.  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javakhishvili Tbilisi State  
University, 5 A.Politikovskaia Str., Tbilisi 0186, Georgia, n\_dolaberidze@yahoo.com*

Dedicated to 100<sup>th</sup> Anniversary of academician G.V.Tsitsishvili

Hydrothermal crystallization of natural aluminosilicates to obtain highly efficient, pure zeolite nano-materials is a significant scientific problem. Application of natural zeolites to obtain the above referred materials is actual because of connection between their physical-chemical properties and specific biological activity as well as economical and ecological point of view.

The goal of our research was to develop a method of obtaining fine-dispersed zeolite materials by crystallization of zeolite-containing rock (that would differ from available methods [1]), by simplified technology and minimal amount of reagents. The method excludes complex scheme of crystallization providing destruction of clinoptilolite-containing rock, isolation of reactive SiO<sub>2</sub>, formation of aluminum silica gel. To obtain various type fine-dispersed zeolite materials we selected natural clinoptilolite-containing rock from section of Rkoni (Georgia). By the methodology developed by us and on the base of aluminosilicate crystallization method we obtained sodalite and phillipsite fine-dispersed zeolite materials. Experiment provided suspension of crushed, powdery clinoptilolite-containing rock into various concentration sodium alkali solution and hydrothermal treatment under normal pressure at 90-98°C. Three concentrations of sodium hydroxide turned out efficient (5,10,20%). In NaOH 20% solution, in 30 hrs sodalite (S) fine-dispersed crystals are formed, which retain their structure for 100 hrs at the same hydrothermal conditions. In less concentrated solutions (5, 10%) phillipsite (P) type zeolite structure elements are observed, which are fully formulated in 60 hrs. At further time extension structure of newly formed zeolite material suffers improvement. Property assessment of washed and dried at 105°C specimens was performed according to the results of chemical analysis, X-Ray diffraction pattern control, IR spectroscopy method and water vapor adsorption measurements at p/p<sub>s</sub>=0.4 and 20°C. Results of chemical analysis showed desilicization process at CtR hydrothermal transformation. Chemical compositions of sodalite and phillipsite were defined:



Water vapor adsorption for S- a= 4,5 mmol/g, for P - a=7.5 mmol/g.

Samples were identified by X-Ray diffractometer analysis and were proved by IR spectroscopy.

Thus the research enables us to obtain fine-dispersed microcrystalline zeolite materials – sodalite and phillipsite by sustainable, highly efficient simplified scheme, at the application of less reagents in the system CtR-NaOH solution. Obtained sodalite has great theoretical significance in zeolite study while phillipsite is a sorbent with wide specter of application.

Reference:

1. Z.Ghasemi, H.Younesi and H.Kazemian. Synthesis of nanozeolite sodalite from rice husk ash without organic additives. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2011, 89, (3), C. 601-608.

*Посвящается памяти академика Цицишвили Георгия Владимировича*

## **ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА – ЛОМОНТИТА ОТНОСИТЕЛЬНО КАТИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Уротадзе С.Л., Осипова Н.А., Квернадзе Т.К., Цицишвили В.Г., Бурджанадзе М.Н.  
*Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили, Институт физической  
и органической химии им. П.Г. Меликишвили. Грузия, 0186 Тбилиси,  
ул. Анны Политковской, 5. E-mail: spartakurotadze@yahoo.com*

Природные цеолиты характеризуются весьма развитой и упорядоченной микропористой кристаллической структурой, молекулярно-ситовыми, адсорбционными и ионнообменными свойствами, что обуславливает перспективу их практического использования.

Определение объемной емкости и селективности цеолитов является важной задачей в решении технологических процессов. Изучение поведения цеолитового сорбента в ионнообменном процессе позволяет проводить целенаправленное модифицирование цеолитовых сорбентов.

Данная работа посвящена изучению ионнообменных свойств ломонтита Грузии, как природных, так и водородных форм, с целью выявления экспериментального ряда селективности по отношению к катионам двухвалентных металлов. Объектом исследования служил ломонтитсодержащий туф месторождения Грузии. Был проведен химический анализ данного образца. Результаты анализа показали, что среди катионов, входящих в состав ломонтита и способных к замещению, в первую очередь могут быть отнесены кальций, натрий, калий и магний.

Были приготовлены водородные формы ломонтита путем обработки исходной породы (зернение 0.5 – 0.65 мм) 1 н раствором хлористого аммония с последующим нагреванием (300<sup>0</sup>С) для удаления аммиака. Образцы загружались в колонкаи (вес образца – 60 г, длина колонки 20 см, диаметр 2 см). Растворы солей бария, стронция, кальция и магния в количестве 500 мл пропускались через слой цеолита и его водородной формы со скоростью 5 мл/мин. Через определенный промежуток времени отбирались пробы фильтратов, в которых с помощью метода ионной хроматографии определялся качественный и количественный состав указанных катионов. Селективность как исходной, так и водородной формы ломонтита, по отношению к подобранным нами катионам определялась временем проскока.

Полученные результаты были использованы при составлении экспериментального ряда селективности для ломонтита по отношению к катионам двухвалентных металлов. Этот ряд для исходной формы ломонтита представлен следующим образом:



а для водородной формы установлен следующий ряд селективности:



Как показали экспериментальные данные, нагрев цеолита как исходной, так и водородной формы ломонтита до 80<sup>0</sup>С практически не вызывает каких-либо изменений в рядах селективности по отношению к отмеченным катионам. Для исходной формы ломонтита были рассчитаны динамические объемные емкости (ДОВЕ) для указанных катионов. Сравнительно высокие значения этих величин, по видимому, можно объяснить своеобразием структуры цеолита, размерами входных каналов и распределением катионов в каркасе цеолита.

## **ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО МОРДЕНИТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ N-НИТРОЗОАМИНОВ ИЗ ТАБАЧНОГО ДЫМА**

Рубашвили И.М., Эприкашвили Л.Г., Кордзахия Т.Г., Зауташвили М.Г., Пирцхалава Н.В.,  
Дзагания М.А.

*Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили, Институт физической  
и органической химии им. П.Г. Меликишвили. Грузия, 0186 Тбилиси,  
ул. Анны Политковской, 5. E-mail: [rubashvili@yahoo.fr](mailto:rubashvili@yahoo.fr)*

В данной работе рассматривается возможность использования водородной формы природного цеолита – морденита, для удаления из табачного дыма летучих, канцерогенных веществ - N-нитрозоаминов. Была разработана и валидирована методика количественного определения N-нитрозоаминов в табачном дыме хромато-масспектрометрическим методом. Для изучения поглотительных свойств цеолита была сконструирована лабораторная установка проточного типа. Установка состоит из кварцевой трубки, размером – 350мм x 10мм, в которую помещался сжигаемый табак. Выделенный дым, без потери, с помощью вакуум насоса попадал в кварцевую адсорбционную колонку (60x4.6мм), содержащую цеолит (зернение 0.25-0.315мм). Модифицированный цеолит поглощал из табачного дыма его летучие компоненты, в том числе N-нитрозоамины. Избыточный табачный дым, после насыщения цеолита в адсорбционной колонке (после проскока), концентрировался в охлаждаемом приёмнике – барботёре, содержащем метанол (тестируемый раствор). Анализ N-нитрозоаминов в полученном растворе осуществлялся хроматомасспектрометрическим методом.

**Таблица.** Результаты хроматомасспектрометрического анализа.

Название N-нитрозоаминов	Величина	N-нитрозодиметил-амин	N-нитрозометил-этиламин	N-нитрозодиэтил-амин
Абревиатура N-нитрозоамина		NDMA	NMEA	NDEA
Исследуемый раствор без цеолита	содержание, мкг/мл	1.884	0.827	0.949
	нг на одну сигарету	330	145	166
Исследуемый раствор с N-морденитом	содержание, мкг/мл	0.565	0.283	0.225
	нг на одну сигарету	16.13	16.13	16.13
	% удерживания цеолитом определяемых веществ	70.03	65.75	76.30

Из данных таблицы следует, что после пропускания табачного дыма через слой цеолита, концентрация N-нитрозоаминов уменьшается в среднем на 70%. Вероятно, это происходит не только за счёт физической адсорбции на цеолите, но и в результате превращений, которые претерпевают N-нитрозамины.

## АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ КИСЛОРОД-АРГОН

Иванова Е.Н.<sup>1</sup>, Алехина М.Б.<sup>1</sup>, Конькова Т.В.<sup>1</sup>, Ревина А.А.<sup>2</sup>, Маслова О.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9; <sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31; <sup>3</sup>Алтайский государственный университет, 656049, Барнаул, пр. Ленина, 61; [tbalekhina@yandex.ru](mailto:tbalekhina@yandex.ru)

В адсорбционных кислородных генераторах при полном поглощении азота из слоя цеолита выходит смесь кислорода и аргона, в которой отношение кислород:аргон такое же, как в атмосферном воздухе ( $O_2:Ar = 20,95:0,932$ ). Следовательно, предельная чистота кислорода, произведенного в адсорбционных установках, составляет 95,7 об. % (4,3 об. % приходится на аргон) [1]. Для получения кислорода большей чистоты требуется удалить примесь аргона из продукта, поэтому поиск адсорбента, обладающего селективностью в отношении аргона, является актуальной задачей.

В работе были исследованы адсорбционные свойства по макрокомпонентам воздуха цеолитов различных типов, образцов мезопористого силикатного материала МСМ-41 и монтмориллонитовой глины. Адсорбцию азота, кислорода и аргона на формованных образцах различного типа определяли при 25 °С и давлении 0,1 МПа. Равновесные величины адсорбции газов образцами адсорбентов были определены волюмометрическим методом из экспериментальных кинетических кривых адсорбции газов. Значения коэффициента разделения были рассчитаны как соотношение констант Генри.

Пилларирование монтмориллонитовых глин – метод модификации, позволяющий изменить текстурные характеристики глины и ее состав и, таким образом, значительно повлиять на адсорбционные свойства материала [2]. Микропористые пилларированные глины были приготовлены интеркаляцией металлов в глину Таганского месторождения (90-95 мас. % монтмориллонита).

Модифицирование цеолитов типов Y и ZSM-5 проводили путем внедрения в их структуру наноразмерных частиц (НЧ) металлов. Были использованы стабильные наночастицы в жидкой фазе, полученные в обратно-мицеллярных растворах [3].

Как показали результаты, из всех исследованных материалов наибольшей селективностью в отношении аргона обладали образцы модифицированной монтмориллонитовой глины. Значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород для образцов составили 1,3-2,6.

Из образцов цеолитов, модифицированных НЧ металлов, наибольшую селективность по отношению к аргону проявил образец цеолита NaY, модифицированный обратно-мицеллярным раствором наночастиц серебра, значение коэффициента разделения смеси аргон-кислород для которого составило 1,6.

### Список литературы.

1. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009. 183 с.
2. Molinard A., Vansant E. F. Controlled gas adsorption properties of various pillared clays.// Adsorption, 1995. 1, N 1, p. 49-59.
3. Пат. 2147487. РФ, МПК В22F9/00. Способ получения наноструктурных металлических частиц.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ЦЕОЛИТОВ НЦВМ И ZSM-5

Зайцева Л.А., Ерохин С.Н., Путин С.Б.

ОАО «Корпорация «Росхимзащита», 392680 г. Тамбов, Моршанское шоссе, 19

e-mail: [mail@roshimzaschita.ru](mailto:mail@roshimzaschita.ru)

Экспериментально исследовано влияние температуры термообработки в диапазоне до 600 °С на изменение сорбционной емкости цеолитов НЦВМ и ZSM-5 (ТГ и ДТА анализ на исследовательском комплексе EXSTAR TG DTA7200, РФА анализ, определение изотерм сорбции-десорбции по парам азота). Нагрев образцов цеолитов НЦВМ и ZSM-5 до температуры 600 °С сопровождается постепенным уменьшением массы исследуемых образцов. Эндотермический эффект у образца НЦВМ в температурном диапазоне до 100 °С интерпретирован как процесс удаления предсорбированной влаги из кристаллической структуры образца НЦВМ. Экзотермические эффекты, сопровождающиеся уменьшением массы образцов НЦВМ и ZSM-5, можно интерпретировать как процессы пиролиза органических соединений, используемых в качестве исходных реагентов при синтезе цеолитов, и окклюдированных в пористой структуре синтезированных кристаллов. На полученных термограммах не выявлено каких-либо эффектов, которые можно было бы интерпретировать как связанные с процессами перестройки (аморфизации) кристаллической структуры исследуемых цеолитов, подтверждением чего являются результаты РФА, выполненного на рентгеновском дифрактометре D2Phaser.

С целью проведения дальнейших исследований были выбраны значения температур, наиболее вероятно влияющих на сорбционные характеристики исследуемых образцов цеолитов. Для цеолита НЦВМ в качестве таких температур были выбраны 130, 235, 370 и 455 °С. Для цеолита ZSM-5 - 130, 215, 310 и 455 °С. При данных температурах образцы цеолитов НЦВМ и ZSM-5 выдерживались в муфельной печи в течение 3 часов в воздушной среде, далее, после дегазации при температуре 200 °С и остаточном давлении не выше  $5 \times 10^{-4}$  мм.рт.ст. в течение 30 минут, методом сорбции-десорбции паров азота при температуре жидкого азота на установке Autosorb-iQ-C определялись сорбционно-структурные свойства. Регистрация данных по сорбционному равновесию и их обработка, выполняемая по методу БЭТ, БДХ и ДР, осуществлялась с помощью программы ASiQWin (V. 2.0).

Как следует из полученных данных, увеличение температуры предварительной термообработки приводит к симбатному изменению величины удельной поверхности и предельного адсорбционного объема образцов. Причем наиболее выражено данное явление у образца ZSM-5 (увеличение  $S_{БЭТ}$  и  $W_0$  на 57 и 45% соответственно). Одновременно с этим наблюдается увеличение характеристической энергии адсорбции азота и, соответственно, уменьшение среднего расчетного диаметра микропор по ДР. Все это свидетельствует о достоверности выдвинутой ранее гипотезы о термическом удалении окклюдированных органических включений. Причем, если в случае образца ZSM-5 происходит раскрытие доступа к порам, которые ранее вообще не были доступны для атомов азота (об этом, прежде всего, свидетельствует значительный рост предельного адсорбционного объема), то в случае образца НЦВМ доля таких пор сравнительно не велика.

В заключение следует отметить, что вторичная пористая структура, в отличие от микропористой структуры обоих образцов, в зависимости от температуры практически не претерпевает каких-либо изменений, о чем свидетельствует неизменность величины среднего диаметра вторичных пор.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КРЕМНЕЗЕМА

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, 119991,  
Москва, Ленинский проспект, д. 47, E-mail: 2474747@[mail.ru](mailto:mail.ru); [nkshonija@rambler.ru](mailto:nkshonija@rambler.ru)

На адсорбционные и каталитические свойства кремнезёмов, а также на происходящие в них процессы диффузии, значительное влияние оказывают как структурные параметры, так и химия поверхности образцов.

В докладе обобщены и сопоставлены полученные в настоящей работе и опубликованные ранее данные [1-3], относящиеся к исследованию физико-химических свойств поверхности традиционных кремнезёмов – силохрома (ASG) и силикагеля (SG) и сравнительно новой разновидности высокоупорядоченного кремнезёма SBA-15 (SBA) с удельной поверхностью 100, 297 и 387 м<sup>2</sup>/г, общим объемом пор 1.3, 1.2 и 0.9 мл/г, диаметром пор  $d_p \approx 50, 13$  и 8 нм соответственно. На основании статических данных по адсорбции гексана (298 К) и результатов газохроматографического (ГХ) определения констант Генри  $K_T$  и теплот адсорбции  $q$  *n*-алканов показано, что направление снижения энергии дисперсионных взаимодействий следующее: SBA > ASG > SG, что связано, прежде всего, с усилением влияния адсорбционного поля в порах на SBA при уменьшении их размера, но не согласуется с увеличением  $d_p$  на ASG по сравнению с SG. В то же время в области относительных давлений до  $p/p_0 \approx 0.4$  при 298 К трудно заметить различия величин адсорбции (мкмоль/м<sup>2</sup>) бензола на образцах. Однако в условиях ГХ, т.е. предельно малых заполнений поверхности и сравнительно высоких температур,  $K_T$  бензола, как и  $q$ , на SG выше, чем на ASG, хотя и ниже, чем на SBA. Данные согласуются с полученными методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния на SBA и ASG. При адсорбции бензола смещение полос поглощения при 3738-3740 см<sup>-1</sup>, характерных для колебаний изолированных Si-OH групп, в сторону меньших частот изменяется в том же направлении, что  $K_T$  и  $q$ : на SBA – 137, на ASG – 106 см<sup>-1</sup>. Однако на SG сдвиг полосы OH-групп составляет 65 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о слабой кислотности гидроксильных групп на поверхности силикагеля в отношении бензола. Малозначительный сдвиг наблюдается и в районе составных частот. Относительные константы Генри бензола к гексану, а также вклады специфических взаимодействий  $\pi$ -связей молекул бензола в адсорбцию, падают в следующем ряду: SG > SBA > ASG. При этом  $K_T$  для диэтилового эфира, как и величины адсорбции воды, на SG превышают соответствующие значения для SBA и, тем более, на ASG. Вероятно, это обусловлено максимальной среди изученных кремнезёмов концентрацией силанольных групп на поверхности SG, что, возможно, является основным фактором, определяющим снижение дисперсионных и рост специфических взаимодействий на SG, а также может оказывать немаловажное влияние на адсорбционные свойства образцов модифицированных кремнезёмов на его основе.

Авторы благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследований (проект №14-50-00126).

Литература

1. Gurevich K.B., Roshchina T.M., Shonia N.K. et al. // J. Coll. Interface Sci. 2002. V. 254. № 1. P. 39.
2. Рощина Т.М., Шония Н.К., Таякина О. Я. и др. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3. С. 508.
3. Рощина Т.М., Шония Н.К., Таякина О.Я. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 254.

## EFFECT OF PULSE MAGNETIC FIELD ON ADSORPTION OF FORMALDEHYDE BY NATURAL AND Fe<sup>2+/3+</sup>-RICH ALUMINOSILICATES

Novikova L.<sup>1</sup>, Belchinskaya L.<sup>1</sup>, Anisimov M.<sup>1</sup>, Doušova B.<sup>2</sup>, Koloušek D.<sup>2</sup>, Strokova K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> «Voronezh State University of Forestry and Technologies», [chem@vglta.vrn.ru](mailto:chem@vglta.vrn.ru)

<sup>2</sup>University of Chemistry and Technology in Prague, Czech Republic

The exposure of a weak pulse magnetic field (PMF) on natural aluminosilicate sorbents is able to increase significantly their adsorption ability towards such pollutants as organic substances (formaldehyde), heavy metal ions, etc. [1, 2]. The activating effect of PMF on adsorption properties of silicates is realized, apparently, in the dipole orientation of surface OH-groups, water molecules, as well as in a possible structuring of a sorbent.

Present study compares the effect of PMF on adsorption ability of natural and Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-rich aluminosilicates in solutions of formaldehyde.

Objects of investigation included clinoptilolite, C95 (natural, 95%); montmorillonite, M95 (natural, 95%, layered mineral); Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-rich forms: hydroxysodalite (zeolite), Sod-FeII, (0.6M FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O); metakaolin, mKaol-FeIII (0,6M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O); kaolinite, Kaol-FeII (0,6M FeCl<sub>2</sub>). Formaldehyde was adsorbed from 0.17 M solution for 60 min, and quantitatively determined by a sulfite method. Sorbents were exposed of a PMF with a magnetic induction of 71mT for 30 s.

Before the activation in PMF the highest adsorption capacity was observed for zeolites C95 and SodFeII, as well as for M95, which has a layered structure. The high cation-exchange capacity (CEC) of zeolites and montmorillonite is a factor that to the most determines their adsorption activity. The lower formaldehyde adsorption on kaolinite samples is caused by its structural features, i.e. alternating 1:1 tetrahedral and octahedral sheets, weak isomorphic substitution, resulting in a low CEC, which still increased for its Fe-form.

Table. Physical-chemical characteristics of aluminosilicates and adsorption of formaldehyde before and after exposure of PMF

Sample	Fe, at. %	CEC, mmol/g	S, m <sup>2</sup> /g	Adsorption, mg/g		a <sub>PMF</sub> /a
				a	a <sub>PMF</sub>	
C95	0.99	1.5	30	65	51	0.8
M95	5.79	0.6-1.0	30-40	83	83	1.0
Sod-FeII	n.d.	0,89	10	85	n.d.	-
mKaol-FeIII	n.d.	n.n.	~20	18	23	1.3
Kaol-FeII	n.d.	0.01~0.15	~28	30	46	1.5

As follows from the Table, the effect of PMF treatment was significant for mKaol-FeIII and Kaol-FeII. The adsorption capacity of kaolinite samples was increased by 1.3-1.5 times, apparently, due to certain structuring of the sorbents and their active sites. In the region of dilute solutions (~0.001M) there was a strong effect of PMF on C95 resulted in the a<sub>PMF</sub>/a=1.5-2.1.

1. Belchinskaya L.I., Khodosova N.A., Bitvutskaya L.A., 2009. Adsorption of formaldehyde at mineral nanoporous sorbents exposed to a pulse magnetic field. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 45, 203-206.
2. Tireli A.A., Firmino Marcos F.C., Ferreira Oliveira L., Guimarães I.R., Guerreiro M.C., Silva J.P. Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron // Applied Clay Science 97–98 (2014) 1–7.

# COMPARISON OF THE EFFECT OF WEAK PULSED MAGNETIC FIELD ON THE ADSORPTION OF FORMALDEHYDE AND WATER ON NATURAL CLINOPTILOLITE AND ARTIFICIAL SILICA AEROSIL

Anisimov M.V., Belchinskaya L.I., Karpenko S.V.

«Voronezh State University of Forestry and Technologies», 394087, Russia, Voronezh, Timiriazeva str., 8, e-mail: [chem.@vglta.vrn.ru](mailto:chem.@vglta.vrn.ru)

The paper presents a comparison of the weak pulsed magnetic field effect (WPMF) with the magnetic induction of 71 mT and activation time 30 sec on the adsorption of formaldehyde and water on natural silica-alumina nanoporous sorbent clinoptilolite (K95 contains 95% of clinoptilolite) and on artificial nanoscale silica - aerosil (A-300 contains more than 98,87% of SiO<sub>2</sub>) after their preactivation.

The adsorption mechanism was studied using a FTIR spectrometer FSM - 1201. The amounts of acidic and basic centers in the sorbents were determined by the test conversion reaction of methylbutinola (MBOH). The thermal effect of the adsorption of molecules of water and formaldehyde on zeolite was detected using a differential heat-flux microcalorimeter MID-200, for the samples with particle size less than 10 microns at Nicomp 380 ZLS set-up. The samples with larger particles were investigated by dynamic light scattering (DRS) using a specialized centrifuge. Specific surface area of the zeolite and the pore radius distribution were calculated from BET isotherms measured by a MICROMERITICS ASAP 2000/2020 Analyser.

Activation of sorbents with WPMF led to a significant response: a sevenfold increase of formaldehyde sorption on clinoptilolite and a twofold sorption on aerosil. At the same time, a significant inhibition of desorption processes was observed for aerosol due to a mixed (physical and chemical) mechanism of sorption. For natural mineral clinoptilolite, the WPMF impact was more significant: no desorption processes were observed due to predominant chemical mechanism of sorption. The increased number of active acid centers in the clinoptilolite, the enhanced thermal effect upon adsorption of water and formaldehyde and the increase in micropore size and the surface area were found simultaneously with the increase in particle size, and they seek to clarify the distribution of size. Upon WPMF, the amount of acidic centers in aerosol samples grew, but to a lesser extent than in the clinoptilolite.

Thus, the WPMF action on adsorption mechanism of water and formaldehyde on clinoptilolite and aerosol was observed. The WPMF effect on adsorption properties of clinoptilolite was found to be quantitatively greater compared with that for aerosil.

*The research work was supported by the project ECONANOSORB within the 7th Framework Programme of the European Union, Marie Curie, FP7-PEOPLE-IRSES-295290*

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА Al-3%Y НА ЕГО СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Рябина А.В., Шевченко В.Г.

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145, 620219 Екатеринбург,  
Первомайская, 91; [anna-ryabina@yandex.ru](mailto:anna-ryabina@yandex.ru)

В настоящее время интерес к веществам находящимся в ультрадисперсном состоянии значительно вырос. Увеличение дисперсности может приводить к сдвигу фазового или химического равновесия, что является причиной увеличения реакционной способности ультрадисперсных систем [1]. Применение Y для легирования алюминия перспективно при решении задач управления скоростью и полнотой протекания реакций окисления дисперсного алюминия. В виду большой практической важности порошков алюминий - РЗМ как адсорбентов и носителей каталитически активных веществ с помощью комплекса методов, включающих низкотемпературную адсорбцию азота, растровую электронную микроскопию, РФА и др. показана зависимость структурных и адсорбционных свойств нанопорошков от режимов их изготовления (метод газоплазменной переконденсации, метод распыления азотом). Экспериментально при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$  изучена адсорбция азота на поверхности порошков в области значений относительного давления  $P/P_s = 10^{-3}—0,999$ . Изотермы адсорбции порошков сплавов Al-3%Y полученных методом газоплазменной переконденсации и распыления азотом принадлежат ко 2 типу по классификации БДДТ согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [2], что относит их к непористым или макропористым материалам. Расчет распределения пор по размерам показал: для образца Al-3%Y после газоплазменной переконденсации величина пористости составила  $0,05\text{см}^3/\text{г}$ , для образца Al-3%Y после распыления азотом  $-0,018058\text{ см}^3/\text{г}$ . Средний диаметр пор  $67,120\text{ \AA}$  и  $93,788\text{ \AA}$  соответственно. Для исследуемых образцов поры представляют зазоры между частицами скелета. Электронно-микроскопическое исследование порошка Al-3%Y полученного распылением азотом показывает, что образец состоит из частиц, форма которых близка к сферической. После газоплазменной переконденсации сферическая форма частиц сохраняется, однако мелкая фракция окружает исходные частицы, образуя сетку на их поверхности. За счет этой сетки удельная поверхность этих порошков увеличивается более чем на порядок. Так для образца полученного методом газоплазменной переконденсации удельная поверхность порошков по нашим расчетам составила  $7,6\text{ м}^2/\text{г}$ , для порошка полученного методом распыления азотом  $0,4\text{ м}^2/\text{г}$ . Функция распределения частиц по размерам определяется главным образом условиями их формирования и, следовательно, различна при разных методах получения. Средний размер частиц в случае газоплазменной переконденсации составляет  $0,17\text{ мкм}$ , для порошка полученного распылением азотом  $5,17\text{ мкм}$ .

### Литература

1. Каблов Е.Н., Сидоров В.В. //Перспективные материалы. 2001. №1. С. 23-34.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость.- пер. с англ. 2-е изд. -М: Мир, 1984.-306с.

## МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NaY

Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариев Г.У.  
Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,  
пр-т Мирзо Улугбека 77а; E-mail: vip.gairat@gmail.com

Подробное исследование адсорбционных свойств цеолитов представляет большой интерес в связи с широким применением их в качестве адсорбентов и катализаторов. Важные данные для выяснения влияния природы катионов, входящих в цеолиты, на их адсорбционную и каталитическую активность могут быть получены измерением теплот адсорбции веществ с различным строением в цеолитах с разными катионами. На предыдущей конференции (Тверь 2013г.) были представлены результаты исследования энергетики адсорбции бензола в цеолите LiY [1]. Целью данной работы было исследовать закономерности адсорбции бензола с цеолитом типа Y, содержащим катион натрия.

Использованный в работе калориметр (Тиана-Кальве) позволяет измерять теплоту, выделяющуюся в течение практически неограниченного времени [2,3]. Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволяющей проводить адсорбционные измерения и дозировку адсорбата с высокой точностью. Расселение катионов в NaY до адсорбции бензола следующее: 1 катион  $\text{Na}^+$  в позиции SI (в центре гексагональной призмы), 2 катиона  $\text{Na}^+$  в позиции SI' (в содалитовой полости) и 4 катиона в позиции SII (в суперполости). Кривая теплоты адсорбции бензола в цеолите NaY имеет ступенчатый вид, каждая ступень отражает стехиометрическое соотношение между числом однородных центров адсорбции и числом адсорбированных молекул. В соответствии с этим кривая разбита на 5 секций.

В первой высокоэнергетической секции теплота падает от 106 кДж/моль до 75.6 кДж/моль. Эта секция отнесена к адсорбции бензола на катионе  $\text{Na}^+$  в позиции SIII, хотя в статье [4] об этом катионе не упоминается. Однако, повышенные теплоты адсорбции указывают на то, что этот катион изначально присутствовал в суперполости. Основных центров адсорбции в NaY пять: четыре на SII и один центр в непосредственной близости от 12-членного кислородного окна цеолита. Каждая секция соответствует адсорбции бензола на определенном центре в соотношении 1:1. Комплексы, образовавшиеся на катионе SII, тетраэдрически расположены в суперполости. В процессе адсорбции часть катионов  $\text{Na}^+$  мигрирует в суперполости.

Экстраполяция кривой  $Q_d$  от общего уровня к нулевому заполнению отсекает на оси теплоту, равную теплоте адсорбции бензола в микропоре NaY (77 кДж/моль). В эту теплоту входит энергия образования  $\pi$ -комплекса с катионом  $\text{Na}^+$  в позиции SII и энергии дисперсионного взаимодействия бензола со стенками полостей. Вклад энергии ион-квадрупольного взаимодействия составляет ~39 кДж/моль.

### Литература

1. Рахматкариев Г.У., Усманова Ф.Г., Абдурахманов Э.Б. Всероссийская научная конференция по фундаментальным вопросам адсорбции. Сборник трудов. ТГТУ. Тверь, 9-13 сентября 2013г. С. 93.
2. G. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. 2006. V. 54. P. 405.
3. Mentzen B.F., Rakhmatkariev G.U. Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Uzb. Chem. J. 2007. №6. С. 10-31.
4. Buttefey S., Boutin A. Mellot-Draznieks C., Fuchs A.H//J. Phys. Chem.2001.V.105 P.9569.

## ИЗОТЕРМА, ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИИ АДсорбЦИИ COS В ЦЕОЛИТЕ CaA

Рахматкариев Г.У., Рахматкариева Ф.Г.

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,  
пр-т Мирзо Улугбека 77а; E-mail: vip.gairat@gmail.com*

При очистке природного газа, содержащего сероводород и двуокись углерода, осложнение вызывает реакция между этими компонентами с образованием плохо сорбирующегося серооксида углерода, что отрицательно отражается на содержании общей серы в газе. Нами поставлена задача - исследовать изотермы адсорбции COS в цеолите CaA при четырех температурах: 0, 25, 60 и 100°C, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции и выявить закономерности адсорбции серооксида углерода в полостях адсорбента.

Исследование проводилось на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволяющей проводить дозировку адсорбата как газо-объемным, так и объемно-жидкостным методами с точностью 0,1% [1]. На основе изотерм адсорбции, полученных при разных температурах (0, 25, 60 и 100°C), рассчитали изостеры - линии зависимости равновесных давлений от температуры при постоянных значениях адсорбции. Изостеры в координатах  $\lg P-T^{-1}$  линейны, наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента. По наклону изостер рассчитаны изостерические теплоты адсорбции. Из данных теплот и зависимости максимальной работы адсорбции от количества адсорбированного серооксида углерода рассчитали мольную энтропию адсорбции.

Изостерические теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) серооксида углерода в CaA в начальной области постоянны (~43 кДж/моль), затем начинают расти и при 2 ммоль/г проходят максимум, затем резко снижаются в направлении оси абсцисс. Кривая  $Q_d$  при экстраполяции к нулевому заполнению отсекает на оси ординат 43 кДж/моль, что соответствует теплоте адсорбции серооксида углерода на катионах  $Ca^{2+}$  в позиции SI решетки цеолита т. к. катионы  $Ca^{2+}$  являются более предпочтительными центрами адсорбции, чем одновалентные катионы  $Na^+$  в аналогичной позиции. Далее проведена корреляция между адсорбцией и числом энергетически отличающихся центров. CaA содержит 2,97 ммоль/г кальция, что соответствует 5 катионам  $Ca^{2+}$  на элементарную ячейку. На кривой  $Q_d$  этому количеству соответствует участок, где кривая постоянна, затем проходит через максимум и снижается до 39,4 кДж/моль. Далее адсорбция идет на половине от всех катионов  $Na^+$  (0,59 ммоль/г или 1 катион  $Na^+$  /э.я.) с теплотой ниже 39,4 кДж/моль. Таким образом, адсорбция серооксида углерода в цеолите CaA протекает на всех 5 катионах  $Ca^{2+}$  в позиции SI и на одном из 2-х катионов  $Na^+$  в той же позиции. Элементарная ячейка цеолита CaA вмещает 6 молекул COS.

Энтропийная диаграмма, отложенная от энтропии жидкого серооксида углерода, в целом расположена в отрицательной области. Кривая проходит через глубокий минимум (-31 Дж/моль\*К) при  $a = 2$  ммоль/г, затем резко растет, пересекая нулевой уровень, соответствующий энтропии жидкого серооксида углерода. Низкие отрицательные значения энтропии указывают на то, что подвижность молекул серооксида углерода в цеолитовой матрице CaA сильно заторможена. Установлено, что адсорбционная способность CaA по COS на 14% ниже, чем в цеолитах типа X.

### Литература

1. G. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. 2006. V. 54. P. 405-411.

## АДСОРБЦИЯ СЕРООКСИДА УГЛЕРОДА ЦЕОЛИТОМ NaCaA В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ РАВНОВЕСНЫХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Рахматкариев Г.У., Рахматкариева Ф.Г.

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,  
пр-т Мирзо Улугбека 77а; E-mail: vip.gairat@gmail.com*

Серооксид углерода является высокотоксичным соединением, резко ухудшающим экологическую обстановку, а при взаимодействии с каплями воды он вновь превращается в сероводород, вызывающий интенсивную коррозию газопроводов и аппаратуры. Задачей данного исследования было измерение изотерм адсорбции ( $a$ ) COS в NaCaA в интервале температур от 0 до 100°C и расчет на основе этих изотерм изостерических теплот ( $Q_d$ ) и энтропий ( $\Delta S_d$ ) адсорбции с целью подбора эффективного адсорбента для очистки природного газа и нефтепродуктов от серосодержащих соединений.

Цеолит NaA подвергнут частичному обмену на ионы  $Ca^{2+}$ . Содержание катионов кальция и натрия примерно одинаковое и равно 4. Как катионы кальция, так и натрия тетраэдрически располагаются по позициям SI в  $\alpha$ -полостях цеолита.

Изотермы адсорбции серооксида углерода в NaCaA были измерены при температурах 0, 25, 60 и 100°C. Изотермы адсорбции удовлетворительно и полностью описываются одно- и двухчленными уравнениями ТОЗМ. Соответствующие уравнения для изотерм, измеренных при разных температурах, приведены ниже:

$$\begin{aligned} 0^\circ\text{C} \quad a &= 4,03\exp[-(A/17,68)^5] + 0,80\exp[-(A/6,06)^3] \\ 25^\circ\text{C} \quad a &= 3,85\exp[-(A/18,23)^4] \\ 60^\circ\text{C} \quad a &= 2,3\exp[-(A/19,45)^4] + 1,01\exp[-(A/16,09)^5] \\ 100^\circ\text{C} \quad a &= 5,17\exp[-(A/12,74)^2]. \end{aligned}$$

На основе изотерм адсорбции, полученных при температурах 0, 25, 60 и 100°C, рассчитали изостеры - линии зависимости равновесных давлений от температуры при постоянных значениях адсорбции. Изостеры в координатах  $\lg P-T^{-1}$  линейны, наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента. По наклону изостер рассчитаны изостерические теплоты адсорбции. Из данных теплот и зависимости максимальной работы адсорбции от количества адсорбированного серооксида углерода рассчитали мольную энтропию адсорбции.

Кривая изостерических теплот адсорбции COS на NaCaA имеет волнообразный вид. Первая волна начинается с теплоты 48,3 кДж/моль и поднимается до 45,4 кДж/моль, затем падает до 39 кДж/моль, после чего проходит через вторую волну с максимумом 39,4 кДж/моль и падает до 37,9 кДж/моль при 2,4 ммоль/г, что примерно соответствует адсорбции COS на всех четырех катионах кальция в большой полости. Последняя волна поднимается до 41 кДж/моль, затем снижается. Этот участок соответствует адсорбции серооксида углерода на 1,38 ммоль/г или 2,3 катионах  $Na^+$  на элементарную ячейку в позиции SI. Относительно слабая адсорбция серооксида углерода на катионах натрия позволяет ему ассоциироваться с другими преадсорбированными молекулами, что, в конечном счете, приводит к росту теплоты адсорбции с ростом заполнения. Таким образом, в адсорбционном процессе задействованы 6,3 катиона. Адсорбция COS на катионах  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$  протекает в соотношении 1:1. На одну  $\alpha$ -полость цеолита NaCaA приходится 6,3 молекул COS.

Энтропийная диаграмма, отложенная от энтропии жидкого COS, почти полностью находится в отрицательной области. Энтропия снижается до -36 кДж/моль, что указывает на существенную потерю подвижности молекул серооксида углерода в цеолитовой матрице.

## ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ АДсорбЕНТОВ, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДсорбЦИЕЙ КСЕНОНА, И ЕЕ ОПИСАНИЕ НА ОСНОВЕ ОБОБЩЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $6-n$

Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В., Пулин А.Л.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: [shkolin@bk.ru](mailto:shkolin@bk.ru)*

Развитие представлений о деформации микропористых тел, стимулированных адсорбцией различных веществ, является одним из важнейших направлений в теории адсорбции. Закономерности адсорбционной деформации адсорбентов с узким распределением пор по размерам, при адсорбции газов и паров позволяет детализировать особенности адсорбционной деформации. Для установления функциональной зависимости адсорбционной деформации АУК от адсорбции можно использовать полуэмпирический подход на основе обобщенного потенциала атом-атомного взаимодействия  $6-n$ .

В работе измерена деформация микропористого углеродного адсорбента АУК и кристаллического цеолита NaX при адсорбции ксенона на адсорбенте АУК в интервале температур от 178 до 393 К и давлений от 1 Па до 6 МПа; а также на цеолите NaX в интервале температур от 273 до 313 К. Изотермы относительной линейной деформации образцов адсорбентов описаны уравнением адсорбционной деформации, полученном с использованием обобщенного потенциала атом-атомного взаимодействия  $6-n$ . Установлены температурные зависимости констант уравнения.

При адсорбции ксенона на адсорбенте АУК, в области докритических и сверхкритических температур кривые адсорбционной деформации ведут себя одинаково. В области абсолютных давлений выше 0.05 МПа, адсорбционная деформация увеличивается с ростом давления и падает с ростом температуры. В начальной области давления, меньше 0.05 МПа, на кривых деформации при низких температурах имеется область сжатия, которая становится менее выраженной с ростом температуры. При температуре 393 К с ростом давления ксенона наблюдается первоначальное расширение адсорбента. Схожие по характеру зависимости наблюдались также для цеолита NaX.

Использованный подход позволяет с удовлетворительной точностью описывать экспериментальные данные адсорбционной деформации  $u$  в области средних и высоких заполнений микропор адсорбентов, во всем температурном интервале. Величины констант уравнения адсорбционной деформации микропористых адсорбентов для ксенона существенно зависят от химии поверхности адсорбента, однако их температурная зависимость для различных адсорбентов сохраняется: константа притяжения, связанная с сжатием адсорбента падает с ростом температуры, а константа отталкивания, связанные с расширением адсорбента, слабо увеличивается во всем исследованном температурном интервале. Исключения составляют температуры, при которых адсорбенты расширяются во всем исследованном интервале заполнений микропор. Для данной области константа, связанная с силами отталкивания резко увеличивается. Показатель степени  $n$  в уравнении, связанный с силами отталкивания близок к 6, слабо меняется для обоих адсорбентов во всем исследованном температурном интервале. Показатель степени  $n$  для цеолита NaX имеет величину порядка 19, что существенно выше, чем для углеродного адсорбента АУК - порядка 9. Подобные различия в величинах констант, вероятно связаны с существенными различиями в химии поверхности адсорбента, что определяет различия в энергетике адсорбции.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ Соглашение №15-03-09112\15.*

## ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ АНАЛОГОВ ЦЕОЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Al/Si

Кузнецова Т.Ф., Еременко С.И.

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси  
9/1, ул Сурганова, г. Минск, 220072, РБ, [kouzn@igic.bas-net.by](mailto:kouzn@igic.bas-net.by); [tatyana.fk@gmail.com](mailto:tatyana.fk@gmail.com)*

Цель работы – изучение адсорбционных и текстурных свойств многомерных нанопористых алюмосиликатов с различным соотношением  $Al_2O_3 : SiO_2$ , полученных путем соосаждения гидроксидов на супрамолекулярном цетилпиридиниевом темплате.

$dV/dD, \text{см}^3/\text{г} \times \text{нм}$

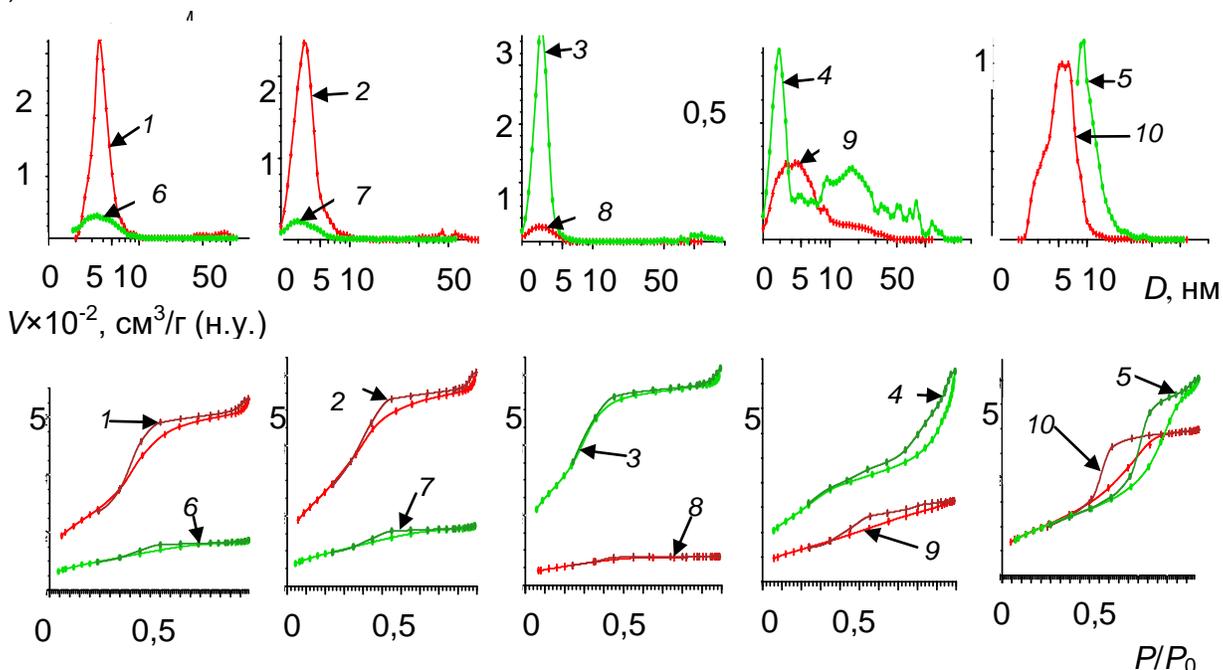


Рис. 1. Сравнение изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и кривых DFT-распределения пор образцов алюмосиликата, полученных темплатным (1–5) и бестемплатным (6–10) методами при различном соотношении  $Al_2O_3 : SiO_2$  (%): 1, 6 – 5 : 95, 2, 7 – 10 : 90, 3, 8 – 25 : 75, 4, 9 – 50 : 50, 5, 10 – 75 : 25

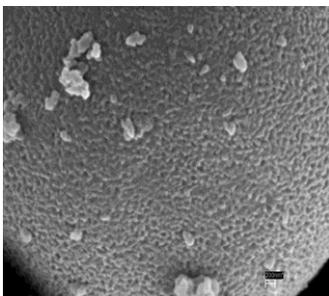


Рис. 2. СЭМ-фотография образца 3 мезопористого алюмосиликата, полученного осаждением на супрамолекулярном темплате при соотношении



Доказано формирование алюмосиликатной мезофазы с трехмерной кубической биконтинуальной пористой структурой типа MCM-48, однородной мезопористостью и текстурными характеристиками, присущими хорошо организованной сотовой структуре, при соотношении  $Al_2O_3 : SiO_2$  (%), равном 25 : 75. Рост поверхности по БЭТ и Ленгмюру, а также внешней поверхности до 1172, 1651 и 1526  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно связан с наличием высокого объема мезопор и их однородностью, что увеличивает доступ молекул азота во внешние открытые поры образцов.

## ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА ВаУ

Рахматкариева Ф.Г., Рахматкариев Г.У.  
Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,  
пр-т Мирзо Улугбека 77а; E-mail: vip.gairat@gmail.com

Микропористые материалы фожазитовой структуры [1] широко вовлечены во многие промышленные процессы, такие как молекулярно-ситовые, очистка, производство моющих средств и катализ. Структура фожазита У обычно кристаллизуется в кубическую Fd3m пространственную группу. Она выстроена содалитовыми полостями (они также называются  $\beta$ -полостями), соединенными между собой удвоенными гексагональными кольцами (D6R, гексагональная призма). Большая полость, также называемая суперполостью или  $\alpha$ -полостью, построена из восьми содалитовых единиц и составляет 1/8 элементарной ячейки (э.я.). Каждая суперполость соединена с четырьмя соседними суперполостями посредством единичных двенадцатичленных окон (S12R).

Наиболее изучены ион-молекулярные комплексы  $\text{Ba}^{2+}$  с нормальными и разветвленными углеводородами в матрице молекулярного сита У. Однако работ, посвящённых адсорбции малых молекул, единицы. Среди них особое место занимает вода, которая благодаря своим малым размерам способна проникать в содалитовые полости.

Данная работа посвящена выявлению детального механизма адсорбции воды в молекулярном сите  $\text{Ba}_{28}\text{U}$  в широком интервале заполнений порового пространства методом адсорбционной калориметрии [2]. Исходным материалом для получения исследуемого образца было молекулярное сито  $\text{Na}_{56}\text{U}$ , которое подвергалось многократной обработке раствором  $\text{BaCl}_2$ .

Кривая теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) воды в ВаУ имеет сложный ступенчатый вид. Первые две ступени имеют одинаковую протяженность и форму. Первая из них в интервале адсорбции ( $N$ ) от 0 до 6.26  $\text{H}_2\text{O}/(1/8)$  э.я. демонстрирует снижение теплоты от ~90 до 75.1 кДж/моль. Вторая - в интервале от 6.26 до 12.5  $\text{H}_2\text{O}/(1/8)$  э.я. снижается от 75.1 до 63.0 кДж/моль. Далее идет протяженная ступень от  $N = 12.5$  до 19.5  $\text{H}_2\text{O}/(1/8)$  э.я. на уровне ~61.5 кДж/моль, которая прерывается небольшим максимумом в интервале от 12.5 до 15.6  $\text{H}_2\text{O}/(1/8)$  э.я., а оставшийся отрезок, равный 2.0  $\text{H}_2\text{O}/(1/8)$  э.я., ступенеобразно падает при 19.5  $\text{H}_2\text{O}/(1/8)$  э.я. и держится на уровне 58.5 кДж/моль до  $N = 23.7$   $\text{H}_2\text{O}/(1/8)$  э.я. В завершающей стадии  $Q_d$  плавно растёт, проходит через максимум (62 кДж/моль) и падает до теплоты конденсации воды при  $N = 30$   $\text{H}_2\text{O}/(1/8)$  э.я. Следовательно, ВаУ при насыщении вмещает 30 молекул воды на 1/8 э.я. или суперполость. Первые две ступени ответственны за адсорбцию воды на катионах SII и SIII', на которых вода адсорбируется в соотношении 1:4. Последующее присоединение воды приводит к миграции образующихся комплексов в более благоприятные позиции в суперполости цеолита.

Информативность дифференциальных теплот адсорбции существенно выше, чем изотерм. Вместо шести ступеней на кривой  $Q_d$  на изотерме мы наблюдаем три. Подвижность воды в матрице молекулярного сита ВаУ сильно заторможена (среднемольная интегральная энтропия на -18.7 Дж/моль\*К ниже энтропии жидкой воды). Кинетика адсорбции при малых заполнениях замедлена (7 часов).

### Литература:

1. Meier W.M., Olson D.H. Atlas of Zeolite Structure Types. – London: Butterworth, 1987. P. 620.
2. G. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. 2006. V. 54. P. 405-411.

## ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ CO<sub>2</sub> В МОЛЕКУЛЯРНОМ СИТЕ ВаУ

Рахматкариева Ф.Г., Рахматкариев Г.У.

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,  
пр-т Мирзо Улугбека 77а; E-mail: vip.gairat@gmail.com*

Фожазитовые молекулярные сита являются микропористыми кристаллами, имеющими широкое применение в химической и нефтехимической отраслях в качестве катализаторов и сорбентов [1,2]. Структура фожазита У кристаллизуется в кубическую Fd3m пространственную группу. Она выстроена содалитовыми полостями, соединенными между собой удвоенными гексагональными кольцами (D6R). Большая полость, также называемая суперполостью или α-полостью, построена из восьми содалитовых единиц. Каждая суперполость соединена с четырьмя соседними суперполостями посредством единичных двенадцатичленных окон (S12R).

Работа посвящена получению полных термодинамических характеристик адсорбции CO<sub>2</sub> в ВаУ методом адсорбционной калориметрии [3] и выявлению детального механизма адсорбции диоксида углерода в молекулярном сите Ва<sub>28</sub>У.

Кривая теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) CO<sub>2</sub> имеет сложный волнообразный вид. Каждый фрагмент на кривой отражает стехиометрическое соотношение между числом однородных центров адсорбции и числом адсорбированных молекул. Всего выделено 5 фрагментов: 0 – 0.71, 0.71 – 3.48, 3.48 – 6.26, 6.26 – 7.43 и 7.43 – 8.16 CO<sub>2</sub>/(1/8) э.я. В соответствии с координационной ненасыщенностью катионов в различных кристаллографических позициях первый высокоэнергетический фрагмент отнесен к адсорбции CO<sub>2</sub> на катионах в позиции S<sub>III</sub>, второй - на катионах S<sub>II</sub>, более экранированных кислородными атомами. На этом этапе все катионы Ва<sup>2+</sup> (3.5 Ва<sup>2+</sup> на 1/8 э.я.) участвуют в адсорбционном процессе с образованием мономерного комплекса (CO<sub>2</sub>)/Ва<sup>2+</sup> в позициях S<sub>III</sub> (0.71 CO<sub>2</sub>/(1/8) э.я.) и S<sub>II</sub> (2.77 CO<sub>2</sub>/(1/8) э.я.). Из этого следует, что уже на начальной стадии адсорбции диоксида углерода катионы Ва<sup>2+</sup> оставляют свои позиции в шестичленных кислородных призмах (S<sub>I</sub>) и содалитовых полостях (S<sub>F</sub>) и мигрируют в суперполость, где «расселяются» в местах S<sub>III</sub> и S<sub>II</sub>. Третий фрагмент по протяженности точно соответствует второму и ответственен за образование комплекса Ва<sup>2+</sup> в позиции S<sub>II</sub> с двумя молекулами CO<sub>2</sub> ((CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/Ва<sup>2+</sup>). Присоединение второй молекулы CO<sub>2</sub> к Ва<sup>2+</sup> в позиции S<sub>III</sub> происходит на завершающей стадии адсорбции (7.43 – 8.16 CO<sub>2</sub>/(1/8) э.я.), где 0.73 CO<sub>2</sub>/(1/8) э.я. присоединяются к мономерному комплексу и образуют комплекс (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/Ва<sup>2+</sup>. Прохождение кривой  $Q_d$  через максимум в пятом фрагменте (6.26-7.43 CO<sub>2</sub>/(1/8) э.я.) обусловлено образованием идеальной или искаженной Т – образной структуры из двух молекул диоксида углерода, приводящим к росту теплоты адсорбции за счет взаимодействия адсорбированных молекул между собою. Протяженность пятого сегмента коррелирует с числом вакантных (свободных от катионов) позиций S<sub>II</sub> – 1.17 CO<sub>2</sub>/(1/8) э.я., где, по-видимому, и располагаются взаимодействующие между собою молекулы диоксида углерода. Всего ВаУ вмещает 8 молекул CO<sub>2</sub>/(1/8) э.я. Изотерма адсорбции полностью описывается двухчленным уравнением ТОЗМ. Подвижность диоксида углерода в матрице молекулярного сита выше подвижности его в жидкости.

Литература

1. Breck D.W. Zeolite molecular Sieves.-New York:-Wiley. 1974. P. 781.
2. Barrer R.M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieves-London. 1978. P. 497.
3. G. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. 2006. V. 54. P. 405.

## ЭНЕРГЕТИКА ГИДРАТАЦИИ Na-ИЛЛИТА

Долиев Г. А., Рахматкариев Г.У.

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент, пр-т Мирзо Улугбека 77а;  
E-mail: vip.gairat@gmail.com*

Филлосиликаты и глинистые минералы являются основными сорбентами загрязнителей, природных органических соединений и питательных веществ в почвах. Вода служит основным транспортом, доставляющим перечисленные вещества к адсорбенту. В связи с этим огромное значение приобретает знание детального механизма адсорбции воды на минералах. В статье [1] был представлен оригинальный механизм гидратации К-мусковита, в котором было опровергнуто ранее бытовавшее представление о том, что поверхность слюды покрыта водой с 2-х мерной льдоподобной структурой. Интересно было исследовать механизм гидратации гидрослюды - иллита.

Состав исследованного Na-иллита:  $\text{Na}_{1-1.5}\text{Al}_4[\text{Si}_{7-6.5}\text{Al}_{1-1.5}\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ . Дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) были измерены на дифференциальном автоматическом калориметре Тиана-Кальве [1]. Изотермы адсорбции были измерены объемным методом. Точность измеренных изотерм равнялась  $\sim 0.1\%$ , а теплот адсорбции  $\sim 1\%$ .

Дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) воды на Na-иллите измерены при 303К. Кривая  $Q_d$  имеет ступенчатый вид. Каждая ступень указывает на стехиометрическое соотношение числа катионов на поверхности и количества адсорбированной воды. Теплоты адсорбции начинаются с 90 кДж/моль и ступенеобразно снижаются до теплоты конденсации воды при 303К, равной 43.5 кДж/моль. Всего адсорбируется 7501 мкмоль/г воды т.е. в 2 раза больше, чем на К-иллите. Это довольно высокая сорбционная емкость для ненабухающего минерала. До адсорбции 1613 мкмоль/г мы наблюдаем 3 отчетливые ступеньки протяженностью  $\sim 537$  мкмоль/г, за ними следует протяженное плато на кривой  $Q_d$ , заканчивающееся ступенькой при 3729 мкмоль/г. Согласно параметрам уравнения БЭТ данное заполнение соответствует первому слою воды на поверхности Na-иллита. Второе протяженное плато до 7500 мкмоль/г соответствует формированию второго слоя. Формирование первого слоя на поверхности иллита также сопровождается четкими ступенями на кривой  $Q_d$ . Три первые ступени примерно одинаковой протяженности (536 мкмоль/г) соответствуют формированию трехмерного комплекса воды с катионом Na,  $(\text{H}_2\text{O})_3/\text{Na}$ . Из данных по адсорбции  $\text{CO}_2$  установлено, что на базальной поверхности Na-иллита число катионов натрия равно 92 мкмоль/г. Адсорбция воды увеличивает концентрацию катионов до 536 мкмоль/г за счет миграции катионов на базальную и латеральную грани. Из данных по адсорбции бензола установлено, что на базальной и латеральной гранях содержится 107.2 катионов Na. Отсюда на латеральную грань приходится  $107.2 - 92 = 15.2$  мкмоль/г  $\text{Na}^+$ . Следовательно, адсорбция воды приводит почти к шестикратному увеличению катионов на поверхности за счет миграции их из соседних слоев.

Используя изотерму и дифференциальные теплоты адсорбции воды на иллите, рассчитали мольную дифференциальную энтропию адсорбции воды ( $\Delta S_d$ ) по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Установлено, что состояние молекул на поверхности Na-иллита близко к жидкоподобному. Миграция катионов сопровождается сильным замедлением адсорбционного процесса.

Литература

1. G.U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. 2006. V. 54. P. 405-411.

## ИЗОТЕРМА, ТЕПЛОТА И ЭНТРОПИЯ АДСОРБЦИИ *n*-ГЕПТАНА В ЦЕОЛИТЕ $H_{3,25}ZSM-5$

Якубов Й.Ю., Рахматкариев Г.У.

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент, пр-т Мирзо Улугбека 77а; E-mail: vip.gairat@gmail.com*

Хорошо определенная структура цеолитов является причиной все возрастающего использования их в качестве модели для изучения взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью твердого тела. Их адсорбционные свойства могут быть модифицированы с помощью ионного обмена, а также изменением соотношения Si/Al. Каталитические свойства ярко проявляют водородные формы цеолита ZSM-5. Они являются высокоэффективными катализаторами ряда процессов в нефтехимии и нефтеперерабатывающей промышленности. *n*-Алканы являются теми адсорбатами, которые адсорбируются с большой энергией и заполняют все сорбционное пространство цеолитов ZSM-5 в отличие, например, от бензола, который только на ~70% заполняет поровое пространство ZSM-5 [1]. Следовательно, *n*-алканы могут быть использованы для оценки сорбционного объема цеолита, который, в конечном счете, является показателем качества адсорбента.

Теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) *n*-гептана в цеолите  $H_{3,25}ZSM-5$  при малых заполнениях (до 0,09 ммоль/г) понижаются от 100 кДж/моль до 90 кДж/моль. Причиной завышенных теплот адсорбции при малых заполнениях являются протоны, с которыми *n*-гептан взаимодействует за счет индукционного эффекта. Общее число протонов намного больше (0,56 ммоль/г), однако, заметный вклад в общую энергию адсорбции вносят доступные для адсорбирующихся молекул протоны, а также протоны, обладающие наибольшей кислотностью.

Теплота адсорбции *n*-гептана в силикалите – чистом кремнеземном аналоге ZSM-5 - при нулевом заполнении равна ~80 кДж/моль, что на ~10 кДж/моль ниже общего уровня теплот адсорбции в  $H_{3,25}ZSM-5$ . В эту энергию входит как индукционная, так и дисперсионная составляющие. Учитывая небольшой вес протона, вклад дисперсионной составляющей от протона небольшой. Вклад индукционной составляющей сильнокислотных центров в общую энергию адсорбции оставляет ~20 кДж/моль. При адсорбции относительно небольших молекул углеводородов наблюдается рост теплоты адсорбции, обусловленный коллективным взаимодействием адсорбат-адсорбат. Однако, адсорбция *n*-гептана в области средних и больших заполнений протекает почти при постоянной теплоте (~90 кДж/моль). По-видимому, молекулы *n*-гептана с самого начала заполнения плотно упаковываются в каналах цеолита по механизму «конец к концу», а в области завершения сорбции эта структура частично расстраивается и молекулы плотно заполняют энергетически выгодные места. На кривой  $Q_d$  в завершающей стадии адсорбции мы находим подтверждение этому в виде минимума и последующего максимума. В конце процесса теплоты адсорбции резко падают до теплоты конденсации *n*-гептана. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции равна - 147 Дж/моль\*К. Отсюда следует, что состояние *n*-гептана в цеолитовой матрице твердоподобное. Сорбционный объем цеолита  $H_{3,25}ZSM-5$  - 0,16 см<sup>3</sup>/г, что на ~11% меньше реального объема микропор. Этот результат указывает на наличие аморфной фазы в образце.

Литература

1. Mentzen B.F., Rakhmatkariev G.U. Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Uzb.Chem.J. 2007. №6. С. 10-31.

## ИЗОТЕРМА, ТЕПЛОТА И ТЕРМОКИНЕТИКА АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ H<sub>3,25</sub>ZSM-5

Якубов Й. Ю., Рахматкариев Г.У.

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент, пр-т Мирзо Улугбека 77а; E-mail: vip.gairat@gmail.com*

Цеолиты представляют большой интерес благодаря возможности менять их текстурные и химические свойства, которые, в конечном счете, влияют на их адсорбционные свойства. В данной работе исследовалась энергетика адсорбции бензола в цеолите ZSM-5, содержащем протон водорода в качестве катиона, компенсирующего отрицательный заряд решетки. В цеолите ZSM-5 размеры каналов (свободный диаметр 5.4А) соизмеримы с размером молекулы бензола. Элементарная ячейка состоит из прямых каналов, связанных с синусоидальными каналами через четыре перекрестия. Этот тип цеолита обладает необычными свойствами, которые используются, к примеру, для конверсии метанола в высокооктановый бензин. Так как одним из продуктов этой реакции является бензол, он выбран в качестве объекта для выявления закономерностей адсорбции его в каналах цеолита.

Информация об адсорбции бензола в цеолите ZSM-5 с катионами Li, Na и Cs была опубликована в [1]. В данном сообщении мы представили новые сведения, полученные при адсорбции бензола в H<sub>3,25</sub>ZSM-5.

Дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) бензола в цеолите H<sub>3,25</sub>ZSM-5 измерены с помощью дифференциального микрокалориметра типа Тиана-Кальве. Адсорбция бензола в цеолите в H<sub>3,25</sub>ZSM-5 сопровождается формированием  $\pi$ -комплексов бензола с протонами в перекрестьях каналов с теплотой в среднем 77 кДж/моль. Локализуются эти комплексы, по-видимому, в непосредственной близости зигзагообразных каналов. Зигзагообразные каналы заполняются с теплотой ~66 кДж/моль, а прямые - ~ 58 кДж/моль. Подвижность молекул бензола в каналах сильно заторможена.

Изотерма адсорбции в начальной области линейная, в средней -- выпуклая, а в завершающей стадии слегка вогнутая. Равновесное давление при малых заполнениях доходит до  $P/P^\circ=5 \cdot 10^{-5}$ . Изотерма адсорбции бензола в цеолите H<sub>3,25</sub>ZSM-5 удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,305 \exp[-(A/23,63)^{10}] + 0,384 \exp[-(A/18,38)^7] + 1,09 \exp[-(A/3,86)]$$

где  $a$  - адсорбция в ммоль/г,  $A = RT \ln(P^\circ/P)$  – работа переноса 1 ммоль газа с поверхности (давление  $P^\circ$ ) в равновесную газовую фазу (давление  $P$ ).

Дифференциальная мольная энтропия адсорбции ( $\Delta S_d$ ) бензола цеолитом H<sub>3,25</sub>ZSM-5 рассчитана по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Энтропия, в целом, располагается ниже энтропии жидкого бензола. В области формирования  $\pi$ -комплексов изотерма поднимается из низких отрицательных значений -120 до -40 Дж/моль\*К. Далее, в соответствии с двумя ступенями на кривой  $Q_d$ , энтропия проходит через два широких минимума. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции на 52 Дж/моль\*К меньше энтропии жидкого бензола, что указывает на существенное ограничение подвижности молекул бензола в каналах цеолита H<sub>3,25</sub>ZSM-5. Время установления адсорбционного равновесия в области формирования  $\pi$ -комплексов велико и достигает ~7 часов.

### Литература

1. Mentzen B.F., Rakhmatkariev G.U. Host/Guest interactions in zeolitic nano-structured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Uzb. Chem. J. 2007. №6. С. 10-31.

## ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Бельчинская Л.И.<sup>1</sup>, Стрельникова О.Ю.<sup>2</sup>, Ходосова Н.А.<sup>3</sup>, Воищева О.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Воронежская государственная лесотехническая академия

394613, Россия, г. Воронеж, Тимирязева, 8, e-mail: [chem.@vglta.vrn.ru](mailto:chem.@vglta.vrn.ru)

<sup>2</sup>ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина»

394064, Россия, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54 «А»

<sup>3</sup>Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

394006, Россия, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84

<sup>4</sup>Воронежский государственный аграрный университет

394087, Россия, г. Воронеж, ул. Мичурина, д. 1

Проведена химическая модификация природных минералов нонтронита и клиноптилолита растворами различной концентрации кислот (серной, соляной и азотной) и гидроксидов (натрия и аммония). Влияние кислотной и основной модификации на адсорбцию формальдегида исследуемыми сорбентами оценивалось при анализе ИК-спектров, полученных для образцов исходных и химически модифицированных алюмосиликатов, а также после адсорбции формальдегида.

Наибольший интерес при анализе спектров представляли области валентных колебаний гидроксильной группы в свободном и связанном состояниях  $3750-3000\text{ см}^{-1}$ ; деформационных колебаний связанной ОН-группы и валентных колебаний карбонильной группы  $1700-1400\text{ см}^{-1}$  и область  $1200-900\text{ см}^{-1}$ , в которой полосы поглощения имеют максимальную интенсивность, но плохо разрешаются за счет наложения множества вариаций колебаний C=O, Si-O-Si, Al-O-Al, Me-OH.

Общая спектральная картина для изучаемых минералов сходна, однако имеет свою специфику после химической модификации и после адсорбции формальдегида.

Клиноптилолит, имеющий цеолитную структуру, после кислотной и основной обработки характеризуется разрушением внутренних полостей, что сопровождается самодиффузией катионов, перераспределением ионов и приводит к улучшению адсорбции. ИК-спектры свидетельствуют о наличии максимальной адсорбции формальдегида при обработке клиноптилолита раствором  $0,5\text{M HCl}$ , что проявляется в уменьшении частоты валентных колебаний карбонильной группы с  $1640$  до  $1550\text{ см}^{-1}$ , в результате усиления межмолекулярных взаимодействий  $>\text{C}=\text{O} \dots \text{H}$ .

Для слоистого минерала нонтронита после кислотной обработки изменяется величина частоты деформационных колебаний ОН-группы, существующей в связанном виде:  $\delta\text{OH}_{\text{связ.}}$  уменьшается на  $10-15\text{ см}^{-1}$ . Частота колебаний Me-OH также снижается с  $1100$  до  $1013\text{ см}^{-1}$ . Щелочная обработка приводит к аналогичным изменениям в области  $1100-1030\text{ см}^{-1}$ . Химическая модификация нонтронита расширяет расстояние между слоями, щелевидные поры разрушаются, образуются открытые пространства между пластинчатыми кристаллами. В этих условиях адсорбция формальдегида лимитируется внутренней диффузией в макро- и микропорах. В результате усиливается дипольное взаимодействие формальдегида с электрическим полем матрицы сорбента. Спектральные данные по частотам поглощения позволяют выделить наибольшее влияние на адсорбционные свойства кислотной обработки растворами  $0,5\text{M HCl}$  и  $1,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ .

*Исследования выполнены при поддержке проекта ECONANOSORB в рамках 7-ой Рамочной программы Европейского Союза, Акции Мари Кюри, FP7-PEOPLE-IRSES-295290.*

## АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н., Чугунов А.Д., Филатова Е.Г.  
*Иркутский государственный технический университет,*  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
[olga\\_pomazkina@mail.ru](mailto:olga_pomazkina@mail.ru)

Существующие процессы обезвреживания производственных сточных вод от токсичных металлов представляют собой комбинирование механических, химических и физико-химических методов. Ключевую роль играет заключительная стадия процесса доочистки в которой применяются электрохимические, мембранные или сорбционные методы. Анализ развития технологий очистки сточных вод показал, что одними из наиболее эффективных методов глубокой очистки от ионов тяжелых металлов являются сорбционные. Сорбционные процессы легко управляемые и поддаются автоматизации. Благодаря их применению в технологических процессах на производстве, можно добиться высокой очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов до уровня ПДК, а очищенную воду использовать повторно [1].

Основным критерием при выборе материала для глубокой очистки сточных вод являются его сорбционные характеристики, пористая структура, селективность, прочность и экономичность. Наряду с высокоэффективными, но дорогостоящими, синтетическими полимерными адсорбентами, активно исследуются относительно недорогие и доступные углеродные сорбенты, кремнезем, торф и продукты его переработки, золы, карбонат содержащие техногенные отходы и др. Достойное место в этом ряду занимают природные цеолиты. Низкая себестоимость природных алюмосиликатов и большие запасы позволяют ставить вопрос об их использовании в технологиях очистки сточных вод. Цеолиты легко поддаются регенерации и восстановлению своих сорбционных свойств. Дополнительным положительным эффектом использования цеолитов в качестве фильтрующих материалов является их селективность по отношению к ионам тяжелых металлов.

Целью работы явилось разработка технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов путем адсорбции на природных алюмосиликатах.

Изучены закономерности сорбции ионов никеля (II), меди (II), цинка (II), хрома (III), железа (III) гейландитом кальция в кислой и нейтральной средах. Установлено, что процесс сорбции подчиняется реакции второго порядка, скорость реакции составляет от  $0,16 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с до  $2,6 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>·с и определяется лимитирующей стадией внешнедиффузионной кинетики. Рассчитаны значения термодинамических функций:  $\Delta H$  изменяется от -0,7 до -1,9 кДж/моль;  $\Delta S$  от 2,9 до 3,7 Дж/(моль·К);  $\Delta G$  от -1,8 до -2,7 кДж/моль. На основании результатов ИК-спектроскопии и рентгенографического анализа установлено, что сорбционный процесс протекает по ионообменному механизму [2].

### Литература:

1. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. – М. : Протектор, 2010. – 1080 с.
2. Помазкина О.И., Соболева В.Г. Филатова Е.Г. Извлечение токсичных ионов из техногенных растворов // Материалы докладов IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Безопасность-2014». – Уфа. – 2014. – С. 156-158.

## ФОРМОВАННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕЗОФАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Григорьева Л.В., Далидович В.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, e-mail:

[sekretar\\_sorbentov@mail.ru](mailto:sekretar_sorbentov@mail.ru)

Как известно, возможность придания формы мезопористым мезофазным материалам (МММ) позволяет расширить область применения и улучшает его эксплуатационные характеристики. Поэтому актуальной представлялась задача получения материала, формованного экструзионным способом.

Порошок мезопористого мезофазного материала типа МСМ-41 получали последовательным смешением раствора силиката натрия ( $n = 2,2$ ;  $C = 40$  % (м.д.);  $\rho = 1,3$  см<sup>3</sup>/г) с водным раствором бромидом цетилтриметиламмония ( $C = 3$ % (м.д.)) в качестве темплата и 10%-ным водным раствором серной кислоты при массовом соотношении  $m_{\text{сил.нат.}} : m_{\text{с.к-ты}} : m_{\text{Т}} = 1 : 1 : 0,3$  с дальнейшей отмывкой, термообработкой (90 °С) и отгонкой темплата при температуре 600 °С.

С учетом результатов ранее проведенной работы, в качестве оптимального для сохранения параметров пористой структуры исходного материала был выбран золь кремниевой кислоты (ЗКК). Формование исходного порошка осуществлялось по методике получения водостойкого силикагеля, которая предусматривает термообработку материала в две стадии: на первой стадии при температуре 120 °С, на второй – при 650 °С.

С ЗКК ( $\rho = 2,6$  г/см<sup>3</sup>) были сформованы экструзией гранулы МММ с различным содержанием связующего: 30%, 40%, 50% (м.д.). По мере увеличения содержания связующего в материале по сравнению с исходным порошком наблюдалось снижение  $S_{\text{уд}}$  на 18, 23 и 27%,  $W_s$  на 18, 20 и 21% в то время как прочность гранул возрастала от 25 до 78%. Поэтому оптимизация условий термообработки – времени и температуры – проводилась для образцов с содержанием связующего 50% (м.д.).

Рассматривались следующие методики термообработки: № 1 – 1 стадия  $T=120^{\circ}\text{C}$  2 ч, 2 стадия  $T=280^{\circ}\text{C}$  2 ч; № 2 – 1 стадия  $T=120^{\circ}\text{C}$  4 ч, 2 стадия  $T=280^{\circ}\text{C}$  4 ч; № 3 – 1 стадия  $T=120^{\circ}\text{C}$  2 ч, 2 стадия  $T=650^{\circ}\text{C}$  2 ч; № 4 - стадия  $T=120^{\circ}\text{C}$  4 ч, 2 стадия  $T=650^{\circ}\text{C}$  4 ч. Оптимальным вариантом является методика № 2. Применение данной методики термообработки привело к минимальному снижению  $S_{\text{уд}}$  (10%) и  $W_s$  (15%) образцов материала по сравнению с исходным порошком.

Были проведены исследования и сравнение характеристик исходного порошка МММ, сформованных на его основе с ЗКК материалов – методом экструзии и методом прессования (Таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики исходного и формованных материалов

Характеристики	Порошок МММ	Метод формования	
		Экструзия	Прессование
$S_{\text{уд}}, \text{M}^2/\text{Г}$	1000	900	840
$W_s^{\text{бензол}}, \text{см}^3/\text{Г}$	0,67	0,64	0,58
Прочность, %	-	78	82

Следует отметить, что полученные формованием изделия достаточно близки по свойствам к исходным МММ и обладают достойной прочностью. Снижение  $S_{\text{уд}}$  материала по сравнению с исходным МММ составило 10 - 14 %, снижение  $W_s^{\text{бензол}}$  – 5-13 %.

## СОРБЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В ТОНКИХ СЛОЯХ КРЕМНЕЗЕМА

Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,  
119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4,

E-mail: [a.eltekov@gmail.com](mailto:a.eltekov@gmail.com)

Развитие различных вариантов современной жидкостной хроматографии позволяет проводить физико-химическое изучение обменных процессов при взаимодействии макромолекул полимеров с поверхностью сорбента как с использованием хроматографии в колонках (КХ), так и хроматографии на пластинах с тонким слоем сорбента (ТСХ).

В работе были использованы отечественный жидкостной хроматограф Цвет-304 (Химавтоматика, Дзержинск, Россия) с ультрафиолетовым детектором (длина волны - 254 нм, объем ячейки - 7 мкл) и комплект для тонкослойной хроматографии КТХ-1. В качестве элюента были взяты тетрагидрофуран, толуол и смеси бензола и циклогексана. В качестве адсорбентов были взяты нанопористый кремнезем КСК, силохром С80 и макропористое стекло МПС35.

На основе изучения обменных процессов в колонке и в тонких слоях были вычислены и сопоставлены значения  $K_p$  - коэффициентов распределения макромолекул полистиролов между подвижной и неподвижной фазами. Предложены теория и методика проведения эксперимента в тонких слоях при значениях  $R_f > 1$ . Из экспериментально найденных величин  $R_f$  рассчитаны значения  $R_m$  и  $K_p$ . Сопоставление значений коэффициентов распределения между двумя фазами полистирольных стандартов в режиме ТСХ и колоночной ситовой хроматографии указывает на удовлетворительное совпадение соответствующих значений.

Анализ полученных хроматографических характеристик взаимодействия макромолекул с поверхностью сорбента показал, что в процессе элюирования большие макромолекулы полистиролов (молекулярная масса  $> 10^5$ ) движутся быстрее, чем макромолекулы меньших размеров и даже молекулы элюента (тетрагидрофурана или толуола).

### Литература

1. Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю. Сравнение характеристик отрицательной сорбции и ситовой хроматографии декстранов на нанопористых кремнеземах // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1506-1511.
2. Eltekova N.A., Eltekov A.Y., Protein adsorption on silica molecular sieves, Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges / eds by A. Gedeon, P. Massiani, F. Babboneau / Elsevier B.V., 2008, P. 611 - 614.
3. Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Тонкослойная хроматография в исследовании взаимодействия макромолекул полистирола с нанопористыми кремнеземами // Физикохим. поверхн. защита материал. 2014, Т. 50. С. 49-52.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СИЛИКАГЕЛЯ НА СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Зотов А.С., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химической технологии материалов и изделий сорбционной техники 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26*

[a.s.zotov1990@yandex.ru](mailto:a.s.zotov1990@yandex.ru)

Для поглощения диоксида углерода из газовых смесей применяется множество различных способов, методик и материалов. Одним из основных типов применяемых материалов являются твердые нерегенерируемые поглотители, наиболее распространенным представителем которых является известковый химический поглотитель - ХПИ. Важной характеристикой данного класса материалов является их влагоудерживающая способность, объясняемая тем, что процесс поглощения диоксида углерода происходит в жидкой пленке на поверхности материала. Активным компонентом данного материала является гидроксид кальция, который поглощает диоксид углерода по механизму, описываемому следующей общей реакцией  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . При ее протекании отмечается значительный разогрев материала, что в конечном итоге ведет к его обезвоживанию и затуханию процесса поглощения.

В данной работе проводилось исследование возможности повышения поглотительной способности материала за счет увеличения его влагоудерживания путем введения в состав химического поглотителя мелкодисперсного силикагеля.

При выполнении работы были получены материалы следующего состава: гидроксид кальция, гидроксид натрия, силикагель марки КСК. В качестве материала сравнения использовался ХП-И стандартной рецептуры. В процессе работы были проведены исследования структурных характеристик, влагоудерживающей способности и защитной мощности полученных поглотителей, температурных зависимостей процесса поглощения диоксида углерода, при следующих условиях: температура газового потока 18 - 25 °С, влажность газового потока 25 %, высота слоя поглотителя 80 мм, диаметр адсорбера 2,5 см, влажность материала  $18,5 \pm 2,5\%$ , линейная скорость газового потока = 0,033 м/с, концентрация диоксида углерода – 0,2 – 4,0 % (объем.), проскоковая концентрация – 0,02% (объем).

Полученные результаты показали значительное повышение времени защитного действия химического поглотителя с введенным в его состав силикагелем, обеспечивающим оптимальный водный баланс системы.

## ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАВ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИТАМИ

Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,  
119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4,

E-mail: [a.eltekov@gmail.com](mailto:a.eltekov@gmail.com)

Особенности химического строения неионогенных ПАВ способствуют их широкому использованию в различных технологических процессах в качестве добавок к моющим средствам, краскам, смазкам и, особенно, в нефтедобыче для повышения нефтеотдачи пластов. Наличие в молекуле неионогенного ПАВ как гидрофильной, так и гидрофобной группы, способствует адсорбции ПАВ из водных растворов и самоорганизации молекул ПАВ в цилиндрических каналах пор кристаллических мезопористых кремнеземных сорбентов – молекулярных ситах.

Проведен синтез двух молекулярных сит типа СБА-15 и МСМ-41 с однородной структурой пор, представляющих собой цилиндрические каналы различного диаметра [1].

Благодаря современной аппаратуре и высокочувствительным детекторам метод ВЭЖХ нашел применение для физико-химических исследований термодинамики адсорбции ПАВ на границе раздела фаз жидкость – твердое тело [2].

В настоящей работе проведено хроматографическое исследование процесса взаимодействия молекул и их ассоциатов неионогенных ПАВ *n*-октил-тетра-этоксилена ( $C_8E_4$ ) и *n*-децил-пента-этоксилена ( $C_{10}E_5$ ) общей формулы  $C_nE_m$  в цилиндрических каналах пор молекулярных сит СБА-15 и МСМ-41 при 298 и 318 К. Из хроматограмм были вычислены изотермы адсорбции и термодинамические параметры процесса взаимодействия молекул алкил-этоксиленов в цилиндрических каналах пор молекулярных сит. Для описания экспериментальных изотерм адсорбции  $C_nE_m$  в цилиндрических каналах пор СБА-15 и МСМ-41 в начальной области равновесных концентраций, где изотермы адсорбции близки к линейным, было использовано уравнение изотермы адсорбции Генри [2].

Для описания экспериментальных изотерм адсорбции  $C_nE_m$  в цилиндрических каналах пор молекулярных сит СБА-15 и МСМ-41 в широкой области равновесных концентраций было использовано общее уравнение изотермы адсорбции ПАВ, применимость которого показана в [2]. Вычислены константы уравнения изотермы адсорбции и обсуждены их зависимости от структуры молекулярных сит, химического строения ПАВ и температуры эксперимента.

### Литература

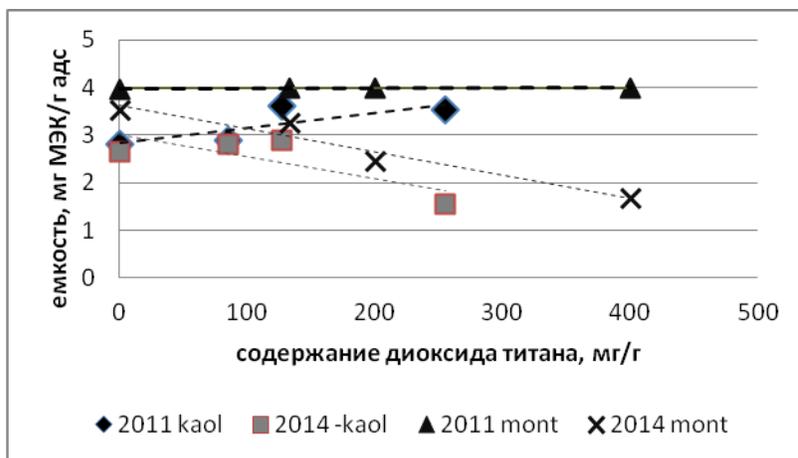
1. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Синтез и сорбционные свойства мезопористых кремнеземных сорбентов СБА-15 и МСМ-41. тез. докл. ИОНИТЫ-2011, Воронеж: Изд.-полиграф. центр. Научная книга, 2011. С. 216-217.
2. Eltekov A.Y., Findenegg G.H. Adsorption isotherms of nonionic surfactants in SBA-15 measured by micro-column chromatography // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1150 (1–2). P. 236–240.

## ИЗМЕНЕНИЕ ВО ВРЕМЕНИ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД ТИТАНА

Bondarenko V.<sup>1</sup>, Ruello M.L.<sup>1</sup>, Бондаренко А.В.<sup>2</sup>, Горлова Е.А.<sup>2</sup>, Трунова Н.В.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>-Università Politecnica delle Marche, via Brecce Bianche 12, 60131 Ancona Italy<sup>2</sup>- Lipetsk State Technical University, Moskovskaya ul., 30, 308600 Lipetsk, Russia

Эффект каталитического разложения загрязнителей широко используется в бытовых и промышленных условиях: самоочищающиеся окна, металлы, фасадные покрытия, одежда, защитные покрытия для кухонных помещений. Начиная с 2010 года кафедрой химической технологии ЛГТУ и департаментом Materials, Environmental Sciences and Urban Planning-SIMAU Università Politecnica delle Marche (UnivPM, г. Анкона) проводятся совместные исследования по разработке наполнителя для отделочных материалов, способных к каталитическому разложению органических загрязнителей: технология предполагает использовать глинистый материал (размер частицы менее 5 мкм) в качестве матрицы-носителя, на который химически осаждается диоксид титана.

Для характеристики сорбционных свойств были получены материалы, отличающиеся как матрицей - каолинит и монтмориллонит, так количеством нанесенного диоксида титана (по 3 образца для каждой матрицы). Адсорбционные свойства были изучены по сорбции-десорбции водяного пара при 25° С и по кинетике сорбции метилэтилкетона (МЭК) из воздуха. Длительный срок сотрудничества в данном проекте позволил оценить стабильность свойств материалов во времени: сравнивали изотермы сорбции-десорбции, экспериментально полученные в 2011 году и спустя 3 года в 2014 году. Результаты показали, что материал может быть эффективно использован как осушитель воздуха, емкость по воде достигает 60 г/100 г, при этом даже при относительном давлении близком к нулю остается емкость около 20 г/100 г. Нанесенный слой обеспечивает высокую емкость как для монтмориллонита, так и для каолинита, хотя последний не считается сорбентом в нативном состоянии. Более того, емкость материалов практически полностью сохранилась при хранении материала в течение трех лет.



Для характеристики сорбции органических веществ исследовали кинетику сорбции метилэтилкетона, и для данного случая при старении материала наблюдается существенное снижение сорбционной активности. На рисунке приведено изменение сорбционной емкости по МЭК из воздуха в зависимости от содержания  $TiO_2$  в образце.

Рисунок. Емкость материалов по МЭК в зависимости от содержания диоксида титана.

Емкость определена для условия выполнения кинетической кривой (9-10 минут). Если при получении материала емкость возрастает с увеличением нанесенного оксидного слоя, то через три года сохраняют стабильные показатели образцы, где количество оксида титана не превышает 100-120 мг/г. Таким образом, определено количество нанесенного катализатора, обеспечивающего стабильность во времени сорбционных характеристик материала.

## КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ТИОМОЧЕВИННЫЕ ЛИГАНДЫ

Назарчук Г.И., Смирнова О.В., Зуб Ю.Л.

*Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины, 17, ул. Генерала Наумова, г. Киев 03164 Украина; nazarchuk\_g@isc.gov.ua*

Мезопористые кремнеземы (типа SBA-15) обладают развитой пористой структурой и относительно высокой механической прочностью. Использование же двухкомпонентных (за алкоксисиланами) систем позволяет одностадийно синтезировать мезопористые материалы, содержащих в поверхностном слое их пор функциональные группы, в том числе комплексообразующие [1,2]. Очевидно, что полученные материалы обладают значительным сорбционным потенциалом. Во-первых, комплексообразующие группы (в данном случае – тиомочевинные) легко образует устойчивые комплексы с тяжелыми и платиновыми металлами. Во-вторых, варьируя соотношение реагирующих алкоксисиланов, можно получать мезопористые кремнеземы с различным содержанием комплексообразующих групп, но не более 25% (мол.). Известно, что концентрация функциональных групп влияет как на состав образующихся комплексов, так и их устойчивость. Так, еще в [3] на примере ксерогелей с тиольными группами было показано, что существуют три концентрационные области лигандов, которые обуславливают образование на поверхности пор комплексов ртути(II) различного состава. Более того, тиомочевинный фрагмент состав  $\text{-NH-C(=S)-NH-}$  может существовать в двух таутомерных формах – упомянутой тионной, а также тиольной,  $\text{-N=C(SH)-NH-}$ . Понятно, что комплексы одного и того же металла будут отличаться своей устойчивостью – в зависимости от того, атом серы которого фрагмента будет находиться в его координационной сфере. Поэтому возникает вопрос о форме существования этого фрагмента на поверхности мезопористого кремнезема – как до, так и после сорбционного процесса.

Цель этой работы: 1) установить границу, когда в случае темплата P123 невозможно получить пространственно упорядоченные мезопористые структуры с тиомочевинной группой состава  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC(S)NHC}_2\text{H}_5$ ; 2) выявить влияние концентрации комплексообразующих групп в поверхностном слое мезопористого кремнезема на состав образующихся комплексов серебра(I) и ртути(II); 3) установить таутомерную форму тиомочевинного лиганда, входящего в координационную сферу металла. Полученные результаты позволят целенаправленно создавать новые сорбционные материалы, в том числе и мембранного типа.

### Литература

1. Nazarchuk G.I., Melnyk I.V., Zub Y.L., Makridina O.I., Vezentsev A.I. J. Colloid Interf. Sci. – 2013. – V. 389. – P. 115–120.
  2. Nazarchuk G.I., Gona E.I., Zub Yu.L., in: Shpak A.P. and Chekhun V.F. (eds.), Nanomaterials and Nanocomposites in Medicine, Biology, Ecology, Naukova Dumka, Kiev, 2011. pp. 47–66 (in Russ).
- Добрянская Г.И., Гончарик В.П., Кожара Л.И., Зуб Ю.Л., Дабровский А. Кординац. химия. – 2009. – Т. 35, № 4. – С. 268–275.

*Авторы благодарят программу НАТО SFP за частичную финансовую поддержку этой работы (проект №984398).*

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦИНКА НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТАЛЬКА

Яковлева А.А., Рыбина М.Н.

*Иркутский государственный технический университет,  
664033 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail ayakov@istu.edu*

Смола, обладая высокой адгезионной способностью, является серьезной проблемой в производстве бумаги. Минеральные порошки, подобные тальку, широко используются не только как наполнители, но и для пассивации примесей в бумажной массе. Одним из методов повышения их поглотительной емкости является использование смесей. Так, обогащение оксидом цинка существенно повышает поглотительную емкость талька к олеату натрия. Однако этих сведений недостаточно, необходимо знать механизм взаимного влияния компонентов смеси на достигаемый эффект, природу взаимодействий частиц дисперсной фазы между собой и с дисперсионной средой. Исследования в этом направлении открывают возможность целенаправленного воздействия на поглотительные свойства адсорбента и управления ими. Очевидно, что первым этапом таких исследований является накопление количественной информации о закономерностях процесса. Цель данного исследования – изучение адсорбционных свойств талька к смоле хвойных деревьев и условий повышения его органophilности за счет добавления оксида цинка.

В качестве объекта исследования использовали тальк Онотского месторождения (Иркутская область) с удельной поверхностью 11,1 м<sup>2</sup>/г. Добавление порошка оксида цинка (марка ХЧ) равной дисперсности производили механически при интенсивном перемешивании, при этом итоговая удельная поверхность повышалась незначительно, например, до 11,2 м<sup>2</sup>/г в смеси с 10 % (мас.) ZnO. В качестве агента, моделирующего смолу хвойных деревьев, использовали канифоль, которая, как известно, содержит до 92 % смоляных кислот. Водный золь живичной канифоли был приготовлен методом замены растворителя. Обработку порошков олеатом натрия производили из растворов концентрацией 0,02 М, так как ранее было показано, что при этих условиях достигается условие насыщения поверхности мономолекулярным слоем ПАВ.

Величину адсорбции олеата натрия определяли методом Ребиндера по разности поверхностного натяжения исходных растворов ПАВ и системы «раствор ПАВ – твердая фаза» в равновесном состоянии. Для оценки адсорбции канифоли применяли оптические исследования на КФК-3 с построением калибровочных кривых в каждой серии опытов.

В таблице показаны величины адсорбции канифоли (мг/г) на чистом тальке (Т), тальке, обработанном олеатом натрия (Т+ОН), на тальке с добавками оксида цинка (Т+ZnO) и этих же составов после обработки их олеатом натрия (Т+ZnO+ОН).

Сорбент	Т	Т + ОН	Т + ZnO	Т + ZnO+ОН
Тальк	65,2	84,3	-	-
10% (мас.) ZnO	-	-	134,2	158,8
20% (мас.) ZnO	-	-	132,8	148,2

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о существенном влиянии оксида цинка на поглощение канифоли сорбентом, что, очевидно, связано с его минералогическими особенностями. Более значительным это влияние оказывается в образцах, содержащих 10% (мас.) ZnO.

## ФИТОМИНЕРАЛОСОРБЕНТЫ

Везенцев А.И.<sup>1</sup>, Гевара Агирре Хуан Хосе<sup>1</sup>, Буханов В.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, 85, [vesentsev@bsu.edu.ru](mailto:vesentsev@bsu.edu.ru)

На сегодняшний день вопрос применения композиционных сорбционноактивных материалов при лечении пациентов с ожоговыми, гнойными и огнестрельными ранами, является актуальным. В нашей стране для лечения инфицированных раневых поверхностей применяются такие отечественные препараты как: «Гемосорбент» СКН, «Реслорб», «Полифит» (М, П, Ж, Д), «Микотон», «Люкон» и «Левомеколь». В отличие от более эффективных импортных препаратов (Mulpa, Surgipad, Cellsorb, Elasto-gel и др.), перечисленные лекарственные средства часто приводят из раневой поверхности к резорбции токсинов, бактерий, продуктов распада тканей, а также – антибиотиков или химиотерапевтических препаратов, входящих в их состав. Этот процесс, как правило, длится до закрытия раны грануляционной тканью. При обширных гнойных ранах данный процесс приводит к интоксикации организма, возникновению резорбтивной лихорадки, аллергии, что способствует снижению иммунобиологического статуса организма и более длительному заживлению ран. Перспективным решением данной проблемы является применение эфферентной терапии с использованием фитоминералосорбентов (ФМС), разработанных в Белгородском государственном национальном исследовательском университете, на основе монтмориллонит содержащих глин с экстрактами соков лекарственных растений, оказывающих противовоспалительное, седативное, обезболивающее и антисептическое действие по отношению к патогенным микроорганизмам: *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*. Образовавшиеся ионоселективные лиганды ФМС позволяют повысить антибактериальные, сорбционно-адгезивные и заживляющие свойства данных препаратов. Преимуществом ФМС является то, что он абсолютно безвреден для организма, а образовавшийся на поверхности раны струп не является чужеродным, так как состоит из пролиферирующих клеток, экссудата (форменные элементы крови, белки, липиды, минеральные вещества и др.) и ФМС, благодаря которому организм его не отторгает и заживление происходит более эффективно и в минимальные сроки. Компоненты ФМС, благодаря эфферентной терапии, обеспечивающейся наличием монтмориллонит содержащей глины действуют местно, не всасываясь в кровь и не вызывая аллергического, местнораздражающего, кумулятивного, мутагенного и канцерогенного действия. Разработанные ФМС представляют экологически чистый препарат, так как все ингредиенты, входящие в его состав, являются натуральными, а процесс модифицирования сорбента включает мало энергозатратные процессы: обогащение монтмориллонит содержащей глины, измельчение до тонкодисперсного состояния, получение соков из свежих лекарственных растений или спиртовое экстрагирование биологически активных веществ, содержащихся в высушенных лекарственных растениях, обработка обогащенной глины соками и экстрактами лекарственных растений и сушка полученного ФМС при температурах менее 50°C. Применение разработанного современного сорбционно-активного композиционного материала внесит инновационное направление в способы лечения гнойных ран и профилактики дерматитов инфекционного, воспалительного и аллергического характера. Оптимизация продолжительности курса лечения в условиях стационара, обеспечит экономию денежных средств, за счет замещения импортных аналогов, используемых при лечении раненых пациентов (средняя цена курса лечения - 3900 руб.) и российских препаратов (средняя цена - 1880 руб.), так как средняя цена курса лечения разработанного ФМС составляет лишь 580 руб.

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СШИВКИ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

Сверхсшитый полистирол (СП) представляет собой полимерный адсорбент нового поколения, характеризующийся необычной структурой и уникальными свойствами. Его получают, интенсивным сшиванием растворённых или набухших полистирольных цепей жесткими мостиками-распорками. Такой подход к формированию трехмерного полимера приводит к образованию жесткой ажурной *однофазной* сетки. Два основных свойства отличают сверхсшитый полистирол от всех известных типов органических и неорганических сорбентов. Во-первых, это огромная кажущаяся внутренняя удельная поверхность однофазной сверхсшитой сетки (1000-2000 м<sup>2</sup>/г). Свободный объем, образованный межцепными полостями размером 1.5-3 нм, по сути дела, является объемом пор, достигающим 0,3-0,6 см<sup>3</sup>/г. Во-вторых, сверхсшитые сетки набухают (увеличивают объем) в любых жидких и газообразных средах вне зависимости от термодинамического сродства среды к полистиролу-предшественнику. Даже воду эти гидрофобные полимеры удерживают в значительном количестве. Доступность внутреннего пространства в сетке для низкомолекулярных соединений и значительное некомпенсированное силовое поле разобщенных цепей обуславливают великолепные адсорбционные свойства СП. В настоящее время промышленные сорбенты на основе СП широко используются во многих индустриальных процессах, связанных с извлечением органических веществ из водных растворов и газовых выбросов. Промышленные сорбенты имеют степень сшивания 200% (каждое фенильное кольцо двумя СН<sub>2</sub> группами связано с соседними фенилами). Как оказалось, дальнейшее увеличение степени сшивки вплоть до предельно возможной величины 500%, когда каждое бензольное кольцо теоретически становится 6-ти замещенным, придает СП новые неожиданные адсорбционные свойства. В значительной степени они обусловлены появлением выраженных электроно-донорных свойств.

Предельно сшитый СП проявляет высокое сродство к таким сильно полярным соединениям как гидроксилламин и мочевины, извлекая последнюю из водных растворов в беспрецедентно большом количестве 0.9 г/г. СП-500, в структуре которого нет никаких функциональных групп, обратимо сорбирует простейшие минеральные кислоты. Сорбция уменьшается в ряду HNO<sub>3</sub>>HF>HCl>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>HPO<sub>4</sub>, что определяется как взаимодействием протонов с электроно-донорными фрагментами сетки и дисперсионными взаимодействиями с ней анионов, так и недоступностью малых пор сорбента для крупных анионов. СП со 100% мостиков практически не удерживает азотную кислоту. Этот полимер не поглощает аммиак из его водного раствора, тогда как СП-300 способен сорбировать 6 ммоль/г, что выше емкости обычных ионообменных смол. Предельно сшитый СП поглощает соли некоторых переходных металлов - Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> - за счет комплексообразования катионов с ароматической сеткой. Благодаря способности вступать в π-взаимодействия предельно сшитый СП поглощает многие органические вещества из неполярного н-гексана, например, анилин или 5-оксиметилфурфурол. Из метанола сорбция этих соединений ниже. В упомянутых выше процессах сорбция всех веществ полностью обратима.

## ИЗОТЕРМА СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

Ломовцева Е.Е., Ульянова М.А., Ряшенцева И.А., Попова С.А.

ОАО «Корпорация «Росхимзащита», 392680, г Тамбов, Моршанское шоссе, 19, тел. (4752)56-06-80, факс (4752)55-19-86, e-mail ohinht@roshimzaschita.ru

Важной стадией для процесса получения высокоэффективных сорбентов является подбор связующего. Проведенные ранее исследования по изучению полимерных связующих двух различных составов для получения гранулированных и блочных силикагелевых и цеолитовых сорбентов позволили выбрать две композиции. Первая композиция (ПВС-К) состоит из поливинилового спирта и кремнезоля, вторая – из ПВС и фторопласта (ПВС-Ф). Одним из главных преимуществ данного типа связующих является обладание собственной адсорбционной емкостью, что было доказано экспериментальными исследованиями ранее.

Характер кривых полученных изотерм идентичен изотерме крупнопористого силикагеля [1] и хорошо описывается уравнением изотермы БЭТ. Для расчета констант сорбционного равновесия (С) и емкостей монослоя ( $\Gamma_{\infty}$ , моль/кг) полученных образцов

связующих использовалась изотерма БЭТ в форме прямой линии  $\frac{P/P_s}{\Gamma(1-P/P_s)} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}C} + \frac{C-1}{\Gamma_{\infty}C} \cdot \frac{P}{P_s}$

(рис. 1). Полученные данные представлены в таблице 1.

Значения показателя удельной поверхности ( $S$ , м<sup>2</sup>/г) исследуемых образцов связующих и крупнопористого силикагеля КСКГ были рассчитаны на основе значения полученной константе ( $\Gamma_{\infty}$ , моль/кг) по формуле  $S = \Gamma_{\infty} N_A S_0$ , где  $S_0$  – площадь, занимаемая молекулой воды в плотном слое на поверхности адсорбента (элементарная площадка).

Согласно классификации изотерм БДДТ полученные значения коэффициентов сорбционного равновесия характерны для II и III типов изотерм, описывающих адсорбцию на непористых или макропористых адсорбентах. Общепринятые представления о поверхности крупнопористого силикагеля позволяют сделать вывод о достоверности полученных значений удельных поверхностей исследуемых образцов. Приведенные данные позволяют с уверенностью утверждать о наличии у исследуемых связующих собственной сорбционной емкости.

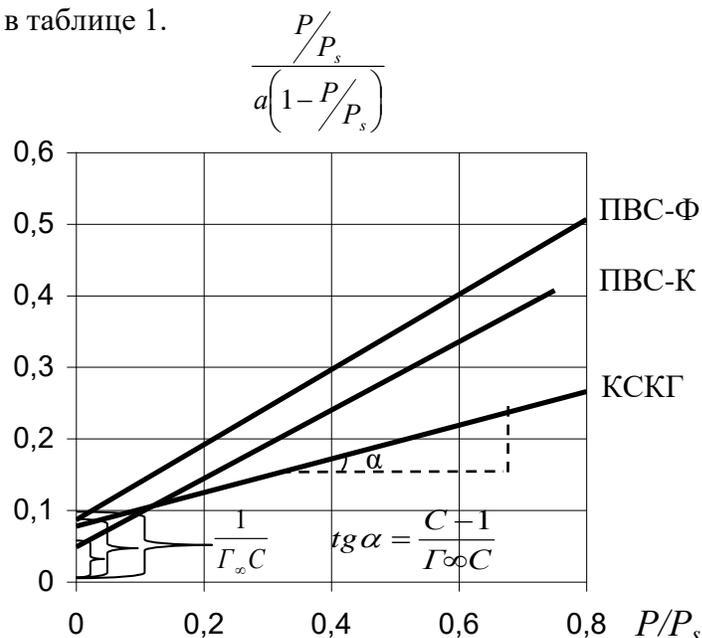


Рисунок 1 – Изотермы сорбции паров воды в координатах прямой линии уравнения БЭТ

Таблица 1 – Сорбционные константы связующих

Наименование	С	$\Gamma_{\infty}$ , моль/кг	$S$ , м <sup>2</sup> /г
ПВС-К	11,000	1,818	199
ПВС-Ф	6,977	1,629	178
КСКГ	4,241	3,252	356

## СУЛЬФОКАТИОНИТЫ ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Далидович В.В., Григорьева Л.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, e-mail: [sekretar\\_sorbentov@mail.ru](mailto:sekretar_sorbentov@mail.ru)*

В процессе утилизации отходов деревообрабатывающей промышленности (ДОП) путем получения из них гранулированных активных углей (АУ) и сульфокатионитов (СК) без использования связующего [1] встает проблема, связанная с плохой формуемостью последних. В связи с этим предложена технология получения порошкообразных и гранулированных СК из бинарных смесей отходов, в частности, опилок и гидролизного лигнина [2], что приводит к значительному повышению пластичности и формуемости отходов. За основу при разработке технологии получения СК из бинарных смесей отходов ДОП была взята технология получения порошковых СК из монокомпонентных ЦТО [3].

В развитие работы были получены СК с термообработкой в инертной среде при температуре (200-320) °С с целью повышения прочности СК без снижения обменной емкости (табл.1). Произведена замена опилок в исходном составе бинарной смеси ДОП на хвою с целью рассмотрения возможности решения вопроса об утилизации хвойных завалов на деревообрабатывающих предприятиях (табл.2).

Таблица 1 – Сорбционные и ионообменные характеристики гранулированных СК

Сорбент	T <sub>то</sub> , °С	ПОЕ по NaOH, мг-экв/г	СОЕ по NaCl, мг-экв/г	СОЕ по CaCl <sub>2</sub> , мг-экв/г	МГ, мг/г	I, мг/г	П, %
СК порошок	-	10,26	0,10	0,14	230	30,3	не имеет
СК гранулы	-	9,80	0,20	0,26	242	34,4	4,0
СК гранулы	320	5,82	0,00	0,04	188	21,8	44,9
СК гранулы	260	7,60	0,08	0,14	193	22,8	20,3
СК гранулы	200	9,03	0,16	0,24	220	21,8	5,5
СК порошок по методике РХТУ	-	8,89	0,25	0,27	33	26,2	не имеет
СУ пром.	300	6,42	2,02	2,85	167	7,5	12,5

Таблица 1 – Свойства гранулированных СК из хвои и лигнина

Сорбент	T <sub>то</sub> , °С	ПОЕ по NaOH, мг-экв/г	СОЕ по NaCl, мг-экв/г	СОЕ по CaCl <sub>2</sub> , мг-экв/г	МГ, мг/г	I, мг/г	П, %
СК опилки	-	9,80	0,20	0,26	242	34,4	4,0
СК хвоя	-	14,33	0,16	0,30	233	3,8	7,9

Литература:

1. Далидович В.В., Доильницын В.А., Иволгина Е.С., Пакудин А.Ю. Исследование процесса получения ионообменных материалов на основе отходов древесины // Материалы научной конференции, посвященной 185-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ), 27 нояб.2013г. –СПб: СПбГТИ(ТУ), 2013. – С.61.
2. Далидович В.В., Иволгина Е.С. Ионообменные материалы на основе отходов древесины. // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, 15-19 апреля 2013 года. Москва-Клязьма: ИФХ, 2013. - С.108.
3. Крайнова Е.А. Разработка технологии сульфокатионитов методом сернокислотного обугливания различных видов целлюлозосодержащих твердых отходов: автореф. дис. канд. техн. наук. М.: РХТУ имени Д.И.Менделеева. 2008. -19с.

# ПОГЛОЩЕНИЕ КАТИОНОВ МЕДИ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Далидович В.В., Нежидова Д.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, e-mail: [sekretar\\_sorbentov@mail.ru](mailto:sekretar_sorbentov@mail.ru)*

Сульфокатиониты (СК) на основе смеси древесины и лигнина [1] являются прекрасным примером возможности рационального использования отходов деревообрабатывающей промышленности с целью создания эффективных ионообменных материалов, применяемых в процессах обессоливания воды и очистки сточных вод от ионов цветных металлов и радионуклидов [2,3].

Для решения вопроса об утилизации хвойных завалов на лесопильных предприятиях были получены СК с заменой опилок на хвою в исходном составе бинарной смеси отходов деревообрабатывающей промышленности и исследованы их ионообменные свойства (табл.1).

**Таблица 1 – Свойства гранулированных СК из хвои и лигнина**

Сорбент	T <sub>то</sub> , °C	ПОЕ по NaOH, мг-экв/г	СОЕ по NaCl, мг-экв/г	СОЕ по CaCl <sub>2</sub> , мг-экв/г	МГ, мг/г	I, мг/г	П, %
СК опилки	-	9,80	0,20	0,26	242	34,4	4,0
СК хвоя	-	14,33	0,16	0,30	233	3,8	7,9
СУ пром.	300	6,42	2,02	2,85	167	7,5	12,5

Для СК из бинарной смеси хвои и гидролизного лигнина были проведены исследования с целью определения поглотительной способности по катионам меди из водных растворов (табл.2). Использовался 5%-ный водный раствор сульфата меди.

**Таблица 2- Результаты исследования кинетики поглощения ионов меди СК**

Сорбент	Поглотительная способность, мг-экв/дм <sup>3</sup>				
	20 минут	40 минут	60 минут	180 минут	1440 минут
СК опилки	0,8	1,2	1,8	2,4	3,0
СК хвоя	2,0	3,2	4,1	5,0	6,8
СУ пром.	0,6	1,1	1,3	1,6	2,0

Литература:

1. Далидович В.В., Иволгина Е.С. Ионообменные материалы на основе отходов древесины. // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, 15-19 апреля 2013 года. Москва-Клязьма: ИФХ, 2013. - С.108.
2. Далидович В.В., Григорьева Л.В., Доильницын В.А. Сорбция радионуклидов сульфокатионитами из бинарных смесей отходов деревообрабатывающей промышленности. // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: Материалы XVI Всероссийской конференции с международным участием, 14-18 апреля 2014 года. Москва-Клязьма: ИФХЭ РАН, 2014. - С.87.
3. Далидович В.В., Григорьева Л.В. Исследование циклического процесса поглощения катионов цветных металлов ионообменными материалами на основе отходов древесины и лигнина. // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: Материалы XVI Всероссийской конференции с международным участием, 14-18 апреля 2014 года. Москва-Клязьма: ИФХЭ РАН, 2014. - С.88.

## ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NaOH

Бубнова А.И., Богданович Н.И., Колтовая Е.М., Моргунов А.И., Шутова А.А.  
САФУ имени М.В.Ломоносова  
163002, г.Архангельск, ул.Набережная Сев.Двины 17, ИЕНуТ  
[a.bubnova@narfu.ru](mailto:a.bubnova@narfu.ru)

Углеродные адсорбенты – это классические наноматериалы. Формирование определенной наноструктуры микропор осуществляется в технологическом процессе получения активных углей (далее АУ) за счет использования определенного исходного сырья (в данном случае коры ели) и заданных режимов его термообработки (сушка, карбонизация или предпиролиз (далее п/п), термохимическая активация гидроксидом натрия (далее ТХА)).

Исследования пористой структуры полученных активных углей проводили на приборе ASAP 2020 MP методом низкотемпературной адсорбции азота при 77К и относительном давлении P/P<sub>0</sub> от 0 до 1. Для иллюстрации на рисунке 1 приведены некоторые изотермы адсорбции – десорбции азота, полученные для образцов АУ в различных условиях ТХА. Полученные изотермы относятся к I типу изотерм по ИЮПАК, характерной для микропористых твердых тел.

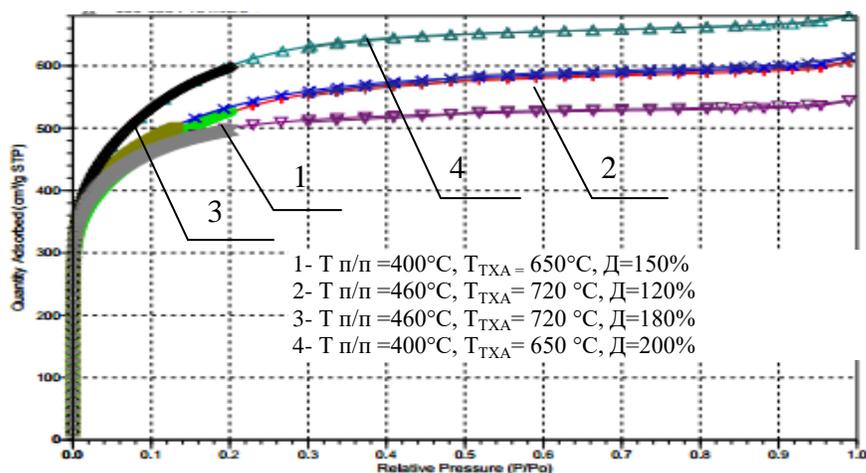


Рисунок 1 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота

Изотермы адсорбции-десорбции азота использовались для расчета параметров пористой структуры следующими методами: удельная поверхность образцов рассчитывалась по известному методу БЭТ; по десорбционной ветви изотермы определяли объемы мезопор и их распределение по размерам методом Barrett-Joyner-Halenda (ВЖН), объемы и распределение микропор по размерам в исследованных образцах оценивались методами Horvath-Kawazoe (Х-К), Dubinin-Astakhov (Д-А).

Таблица 1 – результаты анализа удельной поверхности и пористости по некоторым общепринятым методам исследуемых образцов, представленных на рисунке 1

№ обр.	Уд. площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>микропор</sub> по методу Д-А, см <sup>3</sup> /г	Уд. площадь поверхности мезопор по методу ВЖН, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор/ объем микропор по ВЕТ, см <sup>3</sup> /г	Ср. размер микропор по методу Х-К, нм
1	1425	0,71	103	0,84/0,69	0,93
2	1645	0,73	121	0,94/0,74	1,04
4	1830	0,75	106	1,05/0,84	1,00

## ФЕРРОМАГНИТНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Архилин М.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А.  
*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*  
163002, г. Архангельск, набережная Северной Двины, 17  
*lesochim@narfu.ru*

Адсорбционные процессы широко используются в промышленности при извлечении различных веществ и при очистке растворов. Наиболее распространённые промышленные адсорбенты – активные угли – обладают рядом недостатков, которых лишены органоминеральные ферромагнитные адсорбенты (ФМА). В мире активно проводится разработка подобных адсорбентов. Использование их в технологии позволит легко отделять их от обрабатываемой жидкой фазы приложением магнитного поля и тем самым интенсифицировать технологический процесс.

ФМА получали химической активацией гидролизного лигнина с гидроксидом железа (III) (серия МС) по способу, предложенному ранее [1]. При этом  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  восстанавливается до магнитных форм железа ( $\alpha$ -железо и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и, способствуя выгоранию углерода в гидролизном лигнине, активирует углеродную матрицу.

Синтез ФМА проводили методом планированного эксперимента. Исследовалось влияние дозировки  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , рН конечной точки осаждения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и температуры пиролиза. Полученные адсорбенты обследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, установлен характер зависимости пористой структуры от условий синтеза адсорбентов. Также определена относительная магнитная восприимчивость (ОМВ) образцов. Получены математические модели зависимости исследуемых свойств от варьируемых факторов (уравнения регрессии), они позволяют без проведения эксперимента прогнозировать свойства адсорбентов в исследуемом интервале варьирования параметров.

Среди исследованных образцов МС-10 лидирует по суммарному объёму пор (по методу БЭТ) и по объёму мезопор (по методу ВЖН) – 0,49 и 0,41  $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно. По объёму микропор лидером является МС-5 – 0,10  $\text{см}^3/\text{г}$  (по t-методу). ФМА имеют невысокую удельную площадь поверхности по БЭТ (до 315  $\text{м}^2/\text{г}$  для МС-12). Средняя ширина микропор 1,11...1,14 нм (по Хорвату-Кавазое), мезопор – 2,8...7,6 нм (по БЭТ).

По уравнениям регрессии найдены наилучшие условия для получения адсорбентов с максимальным суммарным объёмом пор при приемлемых магнитных свойствах (ОМВ > 10). Это температура пиролиза 770°C, рН = 10, дозировка железа в пересчёте на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 22 %. При этом ОМВ = 27,1, что сопоставимо со значением для свежесаженного магнетита (ОМВ = 30,5).

Таким образом, полученные образцы ФМА по своей структуре преимущественно мезопористые и обладают хорошими магнитными свойствами и поэтому могут быть рекомендованы для осветления растворов с последующим отделением адсорбента методом магнитной сепарации. Поиск оптимальных условий получения ФМА будет продолжен.

### Литература

1. Шевченко, Р.С. Формирование сорбционных и магнитных свойств ферромагнитных адсорбентов при пиролизе отходов переработки древесины в присутствии гидроксида железа (III) / Р.С. Шевченко, Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, Г.В. Добеле // Лесн. журн.. -1999. – № 2-3. – С.142-150. – (Изв. высш. учеб. заведений).

## ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ АРАМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВЫЯВЛЯЕМЫЕ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Бусыгин К.Н., Гребенников С.Ф., Лебедева Н.П., Зайцева Е.И.  
Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна  
Россия, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18  
E-Mail: busyginkn@list.ru

Надмолекулярная структура полимерных материалов (ПМ) включает нанопоры, аморфные образования с расстояниями между их элементами сравнимыми с размером микропор, и кристаллиты, обычно недоступные для сорбатов. В последние годы появились материалы, включающие в себя жидкокристаллические твердые образования (ЖК), которые не выявляются рентгенографическими методами. Исследования показали, что аморфные области доступны для такого сорбата как вода, однако кристаллические и ЖК образования недоступны для сорбата. В ряде случаев ЖК образования могут быть разрушены при длительной обработке их водой с переходом их в полностью аморфное сорбционно активное состояние. С другой стороны, мы показали, что на определенной стадии получения ПМ сохраняет аморфное состояние, но дальнейшая термообработка его приводит к появлению устойчивых ЖК образований, которые в дальнейшем определяют многие свойства ПМ. В связи с этим актуальным является определение содержания ЖК образований сорбционным методом. Так как энтальпия сорбции связана только с аморфной областью ПМ, то по отношению интегральных теплот сорбции можно определить степень кристалличности и содержания ЖК образований. Из термического уравнения сорбции [1] следует

$$q_i = (Ea_0 (1 - \alpha T) / n) \cdot \Gamma(1 / n), \quad (1)$$

тогда

$$X_c = 1 - Ea_0 / (E^{am} a_0^{am}), \quad (2)$$

где  $E$ ,  $E^{am}$  – характеристическая энергия сорбции ПМ и его аморфным аналогом; аналогично  $a_0$  и  $a_0^{am}$  – предельные величины сорбции,  $\Gamma(1/n)$  – гамма-функция.

По уравнению (2) и рентгенографическим методом определили степень кристалличности ряда частичнокристаллических полимеров; оба метода показали близкие результаты. Это дало возможность расчета содержания ЖК образований в мезоморфных полимерных материалах.

Литература:

1. Гребенников С. Ф., Эльтеков Ю. А. Сорбция в полимерных системах. – СПб.: СПГУТД, 2014. – 286 с.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЭРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Красильникова О.К.<sup>1</sup>, Гранкина Т.Ю.<sup>1</sup>, Будтова Т.В.<sup>2</sup>, Соловцова О.В.<sup>1</sup>, Хозина Е.В.<sup>1</sup>,  
Никитин Л.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН ИФХЭ им. Фрумкина РАН, Россия, Москва, e-mail:krasilnikovaok@inbox.ru

<sup>2</sup>Centre de Mise en Forme des Materials (CEMEF) Mines ParisTech, Sophia-Antipolis, France

<sup>3</sup>ФГБУН ИНЭОС РАН, Россия Москва.

Известно, что целлюлоза является непористым материалом и ее удельная поверхность мала. Увеличение удельной поверхности целлюлозы путем высушивания ее гелей в сверхкритических условиях (СКУ) является перспективным методом получения активной аэроцеллюлозы. Аэроцеллюлоза была получена из 5% раствора целлюлозы в 8% NaOH, регенерирована водой, которая была замещена на ацетон, после чего высушена в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. Параметры пористой структуры целлюлозы были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренных на объемной высоковакуумной установке ASAP-2020 MP Micromeritics USA в интервале относительных давлений от 10<sup>-6</sup> до 0.99. Общую удельную поверхность рассчитывали из изотерм адсорбции паров азота при 77 К по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Баррет-Джойнера-Холенды (ВН). Адсорбцию паров воды исследовали на вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена. Высушенная в СКУ аэроцеллюлоза имеет высокую удельную поверхность 256 м<sup>2</sup>/г по БЭТ, ярко выраженную мезопористую структуру с шириной пор около 22 нм и высокий объем мезопор – 1.53 см<sup>3</sup>/г. Одновременно измерены обусловленное сорбцией воды изменение объема высушенной в сверхкритических условиях целлюлозы и изотермы сорбции паров воды. Изотермы сорбции воды имеют вогнутую форму S и гистерезисные петли. Кривые сорбционной деформации, интерпретированы на основе кластерной модели адсорбции паров воды. Адсорбционная емкость по парам воды свежеприготовленных образцов флюидной аэроцеллюлозы достигает 36 ммоль/г и превышает емкость высушенной при 100 °С в вакууме целлюлозы после адсорбции паров воды почти на 100 %. При адсорбции паров воды свежие образцы после СКУ сушки целлюлозы сперва расширяются на несколько процентов, а затем при высоких степенях заполнения водой сильно сжимаются вплоть до 37 %.

Установлено, что первоначальное расширение полимера до 1.5% при увеличении количества сорбированной воды связано с адсорбцией воды на первичных адсорбционных центрах, а затем происходит значительное сжатие, по-видимому, обусловленное слиянием образовавшихся кластеров воды, расположенных на соседних цепях целлюлозы и образованием раствора полимера в воде. Показано, что высушивание в СКУ целлюлозных образцов сохраняет структуру максимально набухшего в сверхкритическом состоянии полимера, что приводит к значительному изменению характера подвижности полимерных цепей целлюлозы по сравнению с высушенными в стандартных условиях образцами, для которых характерно расширение в области больших заполнений при значительно меньшей максимальной сорбционной емкости по парам воды.

## **КИНЕТИЧЕСКИ СЕЛЕКТИВНОЕ СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ**

Писарев О.А.

*Российская Академия Наук, Институт высокомолекулярных соединений, 190004, В.О.,  
Большой пр. д.31, Санкт-Петербург, Россия,  
chrom79@yandex.ru*

В равновесных условиях эффективность сорбционных разделений определяется, в основном, характером изотерм сорбции компонентов, а кинетические дисперсионные факторы лишь размывают и перемешивают границы зон, контролируя верхний предел для скорости установления стационарного состояния в динамической сорбционной системе.

Однако, экономическая целесообразность диктует максимальное увеличение скорости протекания подвижной фазы через слой сорбента в ходе эксперимента

Систематические исследования влияния скорости протекания подвижной фазы на величины относительных удерживаемых объемов ряда биологически активных веществ (БАВ) полимерными сорбентами различной структуры и анализ асимптотических решений задачи фронтальной динамики сорбции привели к разработке нового способа осуществления препаративных сорбционных процессов, согласно которому разделение веществ определяется эффектом кинетической селективности сорбции (КСС). В известных модификациях адсорбционной хроматографии разделение определяется разностью в «прочности» связывания разделяемых компонентов (коэффициенты распределения). В кинетически селективной хроматографии параметры разделений могут регулироваться за счет изменения соотношений между коэффициентами распределения и скоростью сорбции компонентов (эффективные коэффициенты диффузии).

Получены необходимые и достаточные условия инверсии селективности сорбции, когда порядок выхода компонентов из колонки меняется на обратный и компонент с более высоким равновесным коэффициентом распределения появляется на выходе из колонки первым. Эффект КСС проявляется в том, что до точки инверсии селективнее сорбируется компонент, имеющий большее значение коэффициента распределения, а после точки инверсии селективнее сорбируется компонент у которого меньший по величине коэффициент распределения. Получено важное для практики соотношение, которое определяет область динамических режимов, когда в препаративных условиях эффект КСС открывает возможность выделить целевой компонент смеси в "проскоке" сорбционной колонны.

На важных для биотехнологии и фармацевтики системах (противоопухолевые антибиотики, гидролитические ферменты и др.) продемонстрированы возможности практического применения кинетически селективной сорбции. Использование эффекта КСС позволило оптимизировать разделения ряда БАВ (увеличение фактора и скорости разделения) как в случае инверсии селективности сорбции разделяемых компонентов, так и в тех случаях, когда условия инверсии селективности сорбции не выполняются.

Предложенный способ осуществления разделительных процессов позволяет резко увеличить скорость подвижной фазы через сорбент, что очень важно для лабильных молекул БАВ. Эффект КСС не связан с конкретным механизмом межмолекулярного взаимодействия сорбент - сорбат и, следовательно, может быть реализован в равной степени в ионообменной, гидрофобной, распределительной и других видах хроматографии.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА И ЕГО ИЗОЛОГОВ НА ГЛИЦЕРИНЕ С ДОБАВКАМИ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА В УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Базилин А.В., Яшкин С.Н.

ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"  
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, alexander.bazilin@yandex.ru

Циклодекстрины (ЦД) – макроциклические соединения, представляющие собой олигосахариды, состоящие из различного числа D(+)-глюкопиранозных остатков. Производные ЦД нашли широкое применение в хроматографической практике для увеличения интервала структурной селективности традиционных сорбентов как в различных вариантах газовой, так и в сверхкритической флюидной хроматографии и ВЭЖХ. В основе уникальных селективных свойств ЦД лежит возможность образования с молекулами различных органических соединений прочных межмолекулярных комплексов по типу «гость-хозяин» («макроциклический эффект»), устойчивость которых непосредственно определяется геометрическими размерами, числом и положением заместителей, их электронными эффектами, а также сольватационными свойствами молекул как макроцикла, так и кавитата. Это позволяет проводить эффективное разделение, очистку и концентрирование структурных, пространственных и даже оптических изомеров. Адамantan и некоторые его производные принадлежат к числу соединений, геометрические размеры молекул которых идеально соответствуют размерам внутренней полости  $\beta$ -ЦД.

В работе экспериментально показано, что для большинства исследованных производных адамантана образование комплексов включения «сорбат- $\beta$ -циклодекстрин» в глицерине сопровождается заметным экзотермическим эффектом («экзотермическое комплексообразование») и резким уменьшением энтропии сорбции, а полученные численные значения  $K_{CA}$  в десятки раз превышают величины  $K_{CA}$  для других органических соединений, исследованных в аналогичных условиях. В случае производных адамантана с полярными заместителями имеет место обращение порядка элюирования структурных изомеров. Показано, что основной вклад в значения констант комплексообразования вносит энтальпийный фактор, что свидетельствует о высоком сродстве между молекулами высоколипофильных производных адамантана и внутренней полостью  $\beta$ -ЦД. При этом в ряду производных *n*-декана добавление к глицерину  $\beta$ -ЦД приводит к снижению хроматографического удерживания, указывающее на отсутствие прочных взаимодействий линейных сорбатов с молекулами  $\beta$ -ЦД.

Впервые определены значения констант равновесия предельно разбавленный раствор-паровая фаза (мольный коэффициент Оствальда, классический коэффициент Генри, предельный коэффициент активности, избыточные термодинамические функции смешения), а также значения равновесных теплот и энтропий сорбции в чистом и модифицированном молекулами  $\beta$ -ЦД глицерине. Предложены структурные критерии, позволяющие судить о возможности образования комплексов включения с молекулами  $\beta$ -ЦД различного типа – «капсула», «насет». Для определения геометрических параметров исследованных молекул предложен метод, основанный на определении минимальной площади проекции молекулы на плоскую поверхность. Проведена оценка влияния различных молекулярных параметров на величину хроматографического удерживания с помощью регрессионных уравнений, получаемых в рамках решения общей проблемы «свойство-удерживание».

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: № 1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").*

# ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЮЩЕМ СОРБЕНТЕ CYCLOBOND В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Попов А.С., Базилин А.В., Светлов Д.А., Яшкина Е.А., Яшкин С.Н.  
ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"  
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, e-mail: snyashkin@mail.ru

Одним из ярких примеров проявления макроциклических эффектов в адсорбции и хроматографии может служить образование прочных комплексов включения между каркасными молекулами производных адамантана и  $\beta$ -ЦД-фрагментами различных сорбентов. Изучение свойств и стабильности таких комплексов в условиях ВЭЖХ до настоящего времени не проводилось. В связи с этим, в данной работе в условиях равновесной ВЭЖХ были определены термодинамические параметры сорбции адамантана и его производных на сорбенте *Cyclobond*, представляющем собой октилсиликагельную фазу привитыми  $\beta$ -ЦД-фрагментами. В качестве элюента использованы водно-метанольные растворы с различным содержанием компонентов. Измерения факторов удерживания выполнены в изократически-изотермических условиях в интервале температур 25°C-55°C. В качестве системы сравнения рассмотрена октилсиликагельная фаза LC-8. Сорбент *Cyclobond* обнаружил высокую селективность в отношении структурных и пространственных изомеров производных адамантана. Незамещенный адамантан, а также 1-монопроизводные (хлор-, бром-, гидроксид-) характеризуются заметно более высокими значениями факторов удерживания ( $k_i'$ ) по сравнению с 2-монопроизводными, что может свидетельствовать о различной стабильности образуемых комплексов включения "сорбат- $\beta$ -ЦД". Увеличение числа заместителей в узловых положениях адамантанового каркаса (1,3-ди- и 1,3,5-трипроизводные) приводит к резкому уменьшению удерживания, что может свидетельствовать об ослаблении взаимодействий "сорбат-сорбент", обусловленных стерическими препятствиями для попадания объёмных молекул сорбатов во внутреннюю полость  $\beta$ -ЦД. Среди изомерных *цис*-/*транс*-1,4- и 1,3-дибромадамантанов, самыми высокими значениями  $k_i'$  характеризуется 1,3-изомер, а самыми низкими *цис*-1,4-изомер. Отметим, что в случае адсорбции на графитоподобном адсорбенте *Hypercarb* и октадецилсиликагеле *Диасфер-110-C18* указанные изомеры элюируются в иной последовательности: *цис*-1,4-<1,3-<*транс*-1,4- (*Hypercarb*) и 1,3-<*цис*-1,4-<*транс*-1,4- (*Диасфер-110-C18*). Данный факт свидетельствует о различиях в механизме сорбции на рассмотренных в работе типах сорбентов. Показано, что самыми высокими показателями структурной селективности в отношении изомерных производных адамантана в ВЭЖХ характеризуется сорбент *Cyclobond*.

Оценив поверхностную концентрацию привитых групп, содержащих  $\beta$ -ЦД-фрагменты, в работе с использованием данных по удерживанию на реперном сорбенте С8 были определены значения констант комплексообразования "сорбат- $\beta$ -ЦД", а также величин теплот и энтропий комплексообразования. Анализ параметров комплексообразования, выполненный в координатах графика энтальпийно-энтропийной компенсации, позволил определить вклад различных факторов в устойчивость комплексов включения "сорбат- $\beta$ -ЦД". Полученные данные сопоставлены с результатами аналогичных исследований в условиях ГЖХ на бинарном сорбенте глицерин- $\beta$ -ЦД. По результатам выполненного исследования предложено ряд аналитических решений по практическому использованию сорбента *Cyclobond* для разделения и концентрирования производных адамантана из сложных по составу смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-03-31672 мол а) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: № 1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНА НА ЕГО АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Седелкин В.М., Поздеева М.Г., Потехина Л.Н.

*Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»*

*413100 Саратовская обл., г. Энгельс пл. Свободы, 17*

[Pozdeevamg@mail.ru](mailto:Pozdeevamg@mail.ru)

Хитозан, который является простейшим производным природного аминополисахарида – хитина, обладает высокой сорбционной и пленкообразующей способностью и поэтому представляет самостоятельный интерес как сырье для изготовления адсорбентов, флокулянтов и мембранных материалов.

Целью работы являлось исследование и анализ влияния модифицирования хитозана путем его переосаждения из растворов и лиофильной сушки на структурные и адсорбционно-порометрические характеристики.

В качестве исходного был использован хитозан из панциря краба с молекулярной массой  $MМ=420$  кДа и степенью дезацетилирования 0,8. Хитозановое сырье имело полимодальное распределение по размерам частиц. Основными являлись две фракции с размером частиц  $(1 - 1,5) \cdot 10^3$  мкм и  $(0,45 - 0,63) \cdot 10^3$  мкм, содержание которых составляло 31,5 и 25,5% соответственно.

Для модифицирования исходного хитозана использовались два метода: переосаждение полимера из уксуснокислого раствора щелочью и лиофильная сушка.

Адсорбционно-порометрические характеристики хитозана определялись путем снятия изотерм адсорбции паров воды и жидкого азота с последующей их обработкой. Исследование степени кристалличности образцов проводилось методом рентгеноструктурного анализа.

Установлено, что переосажденный хитозан по сравнению с исходным обладает более аморфной микрокристаллической структурой. Степень кристалличности хитозана за счет переосаждения снижается с 0,47 до 0,15.

Лиофильная сушка хитозана приводит к значительному увеличению его адсорбционной емкости. Удельные объемы адсорбированных паров воды для лиофильно высушенных образцов хитозана достигают 88 ммоль/г, что в 16 раз превышает аналогичные параметры для воздушно-сухих образцов.

Сравнительный анализ полученных изотерм адсорбции паров воды и жидкого азота, а также результатов их модельной расшифровки показал, что переосаждение и особенно лиофильный способ сушки хитозана приводят к его аморфизации и разрыхлению, повышению полидисперсности и удельной поверхности, увеличению доли мелких пор и их перераспределению по размерам, перестройке надмолекулярной структуры. Эти структурные изменения, в конечном счете приводят к увеличению доступности, количества первичных центров и энергии адсорбции.

Таким образом, перевод хитозана из солевой формы в основную и использование лиофильной сушки позволяют оказывать существенное влияние на его адсорбционные свойства.

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ БИОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ГРИБОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ДЕТОКСИКАЦИИ ОРГАНИЗМА

Артамонова С.Д. \*, Шарнина Ф.Ф. \*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская Федерация, 11999, Москва, Ленинский пр. 31,

e-mail: [svetlana.artamonova@gmail.com](mailto:svetlana.artamonova@gmail.com)

\*\*Марийский государственный университет, Российская Федерация, 424001, Йошкар-Ола, пл. Ленина 1

В настоящее время большое внимание уделяется защите человека от воздействий токсических веществ антропогенного и природного характера. Высокую эффективность по выведению из организма радионуклидов и ионов тяжелых металлов проявляют сорбенты на основе природного растительного сырья, к которым относятся хитинсодержащие материалы на основе высших грибов. В клеточной стенке гриба хитин находится в виде хитин-глюкан-меланинового комплекса, что определяет особенности физиолого-биохимических свойств этого материала. Поэтому информация об адсорбционных свойствах такого «грибного хитина», его структуре и механизме взаимодействия с металлами важна для их целенаправленного использования.

Изучены процессы сорбции катионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из модельных водных растворов солей в области концентраций 0,1-3,0 моль/л с использованием ХГК и хитин-глюкан-меланиновых комплексов, выделенных из различных видов нативной биомассы высших грибов классов *Basidiomycetes* и *Ascomycetes* по разработанной в лаборатории методике [1]. Проанализировано влияние природы металла, типа исходной биомассы, величины pH, условий обработки и структуры материала.

Установлено, что оптимальное значение pH среды составляет 6.5-7, при котором предельная емкость адсорбции для всех биосорбентов достигается через 40-60 минут и изменяется в зависимости от типа гриба и условий обработки биомассы в следующем порядке:  $\text{Pb}^{2+}$  (0,8-1,0 г/г) >  $\text{Cd}^{2+}$  (0,5-0,87 г/г) >  $\text{Ni}^{2+}$  (0,2-0,3 г/г). В отличие от металлов свинца и кадмия сорбция катионов никеля не зависит от схемы обработки и типа гриба.

На основе сопоставления результатов, полученных методами ИК-фурье-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей и расчетами молекулярной динамики с использованием программы HyperChem, сделано заключение о возможных сложных и различных механизмах связывания катионов тяжелых металлов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с биополимерами, которые включают как механизм хелатообразования, так и ионный обмен. Например, в случае  $\text{Pb}^{2+}$  предполагается преимущественное образование хелатного комплекса атома металла с кислородом гидроксильной группы при С3 и эфирным кислородом в пиранозном цикле, что согласуется с данными работы [2]. В зависимости от вида и особенно от класса грибной биомассы, биополимеры имеют различное соотношение хитиновых и глюкановых цепей, а в некоторых случаях содержат также участки хитозановых цепей, что определяет их структурную неоднородность и степень упорядоченности, характер водородных связей и упаковку макромолекул, и влияет на их адсорбционный потенциал. Контролирование выбора грибной биомассы и условий обработки дает возможность создания эффективных адсорбентов с заданными селективными свойствами.

### Литература

1. Т.Н. Ившина, С.Д. Артамонова, В.П. Ившин, Ф.Ф. Шарнина. // Прикладная биохимия и микробиология, 2009, 45. № 3, С. 348-353.
2. М.Е. Маркова, В.Ф. Урьяш, Е.А. Степанова и др. //Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского

## АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ХИТИНСОДЕРЖАЩИМИ БИОПОЛИМЕРАМИ

Артамонова С.Д., Шарнина Ф.Ф.

\*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им.  
А.Н. Фрумкина, Российская Федерация, 11999, Москва, Ленинский пр. 31,  
e-mail: [svetlana.artamonova@gmail.com](mailto:svetlana.artamonova@gmail.com)

\*\*Марийский государственный университет, Российская Федерация,  
424001, Йошкар-Ола, пл. Ленина 1

Одним из важнейших направлений в практическом использовании природного полимера хитина и его производных является создание на его основе высокоэффективных биосорбентов.

В данной работе рассмотрены перспективы практического использования хитин-глюкановых (ХГК) и хитин-глюкан-меланиновых (ХГМК) комплексов из высших грибов для дезактивации жидких отходов и очистки промышленных сточных вод, загрязненных органическими красителями. Сорбционная способность полимеров изучена с использованием модельного вещества – катионного красителя метиленового голубого. Приведены результаты исследования химии поверхности, структурных и адсорбционных свойств биополимеров по данным ИК-фурье-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и статической адсорбции красителя из водных растворов.

Объектами исследования являлись ХГК и ХГМК, выделенные из трех видов высших грибов, *Paxillus atrotomentosus* (свинушка толстая), *Cantharellus Cibarius* (лисичка настоящая) и *Armillariella Mellea* (опенок настоящий) с использованием различных схем обработки.

Установлено, что сорбционное равновесие для ХГК высших грибов с метиленовым голубым наступает через 1-2 часа в зависимости от метода получения и от природы гриба, что в 3 раза быстрее, чем для ХГК низших грибов [1]. Максимальная сорбционная емкость ХГК достигается в случае четырехстадийной схемы обработки [2] высших грибов. Показано, что наибольшей удельной сорбционной емкостью (0.064 г/г) характеризуется ХГК, выделенный из *Paxillus atrotomentosus*.

В случае ХГМК сорбционное равновесие устанавливается в течение 3-4 ч. Сравнение изотерм сорбции ХГМК из различных видов грибов показало, что индивидуальность полученных комплексов нивелируется, поэтому можно производить обработку смеси грибов не разделяя ее на подвиды.

Проведено сравнение сорбционной способности ХГК и ХГМК для высших грибов. Показано различное влияние меланина на сорбционную способность ХГМК в зависимости от вида гриба. Обсуждаются возможные причины такого поведения.

### Литература

1. Канарская З.А. Получение и свойства хитин-глюканового адсорбента из биомассы грибов: дис...канд.техн.наук.-Казань, 2000 – 254с.
2. Ившина Т.Н., Артамонова С.Д., Ившин В.П., Шарнина Ф.Ф. // Прикладная биохимия и микробиология. 2009. Т. 49. № 3. С. 1-6.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВИБРОРЕОЛОГИИ ЖИДКИХ И ВЯЗКОУПРУГИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ НИЗКОЧАСТОТНОГО КВАРЦЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

Симонов В.Н.<sup>1,2</sup>, Красильникова О.К.<sup>1</sup>, Власов Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
*Ленинский проспект, 31, Москва, 119071, Российская Федерация,*  
*e-mail: VNSimonov@mephi.ru*

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет  
*Московский инженерно-физический институт,*  
*Каширское шоссе, 31, Москва 115409, Российская Федерация,*

Традиционно в кварцевых микро- и нановесах (QCM, QCN) для исследования виброреологии жидких и вязкоупругих сред используются резонаторы колебаний сдвига по толщине пластины. Резонансная частота этих колебаний лежит в области 5-50 МГц. Естественно, что и получаемые результаты по измерению реологических свойств материалов относятся к этому частотному диапазону. Однако, чаще всего исследователей и пользователей пленок интересуют свойства материалов в диапазонах частот существенно низких числовых значений.

В данной работе рассматриваются результаты исследования нового варианта QCM и QCN с акустическими потерями. Этот вариант подразумевает использование колебаний растяжения-сжатия пластины по длине. Такие колебания имеют резонансные частоты около 60 кГц на первой гармонике и 120 кГц на второй. Получаемые при этом результаты значительно ближе к реальным, встречающимся на практике скоростям изменения деформаций в биологических пленках и жидкостях.

В работе описываются: разработанная система полуавтоматического измерения резонансной частоты и добротности резонатора-сенсора, результаты экспериментальных исследований поведения жидких и вязкоупругих пленок, нанесенных на поверхность рабочей части резонатора, приводится математический аппарат перехода от частоты и добротности к параметрам пленок (модулю сдвиговой упругости и вязкости). В качестве материалов для исследования использовались пленки: хитозана, воды, глицерина, полихлорвинилхлорида. Показано, что новый вариант QCM и QCN весьма перспективен.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫХ ДВУМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ

Копытин К.А., Копытина Н.А., Парийчук М.Ю., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А.

*Самарский государственный университет*

*443010 г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1., e-mail: kirko87@inbox.ru*

Применение принципа молекулярной организации на межфазных поверхностях позволяет получать самоорганизованные монослойные покрытия и тонкие пленки с управляемой архитектурой и строением. При этом самоорганизация происходит не за счет единичной движущей силы, а за счет синергетического эффекта, обусловленного совокупностью невалентных взаимодействий. В качестве компонентов подобных супрамолекулярных систем на границе «газ – твердое тело» можно использовать различные полимеры и макроциклические соединения, в том числе циклодекстрины, а в качестве носителя – плоскую поверхность твердых тел, например, аналоги графитированных термических саж. Такой подход позволяет получить большой спектр адсорбционных материалов с широким диапазоном свойств, что открывает новые возможности в области хроматографических и разделительных технологий, связанных с анализом сложных смесей, в том числе содержащих энантиомеры.

Целью работы являлось изучение особенностей адсорбции паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y (СрУ), модифицированном бислойными полимер-циклодекстриновыми структурами, построенными из полиэтиленгликоля (ПЭГ) и  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) или из поливинилпирролидона (ПВП) и  $\beta$ -ЦД.

Получение модифицированных адсорбентов (СрУ/ПЭГ/ $\beta$ -ЦД и СрУ/ПВП/ $\beta$ -ЦД) осуществляли с помощью последовательного нанесения полимерного монослоя с последующим нанесением монослоя макроциклического соединения. Для определения структуры бислоя ПВП/ $\beta$ -ЦД был также приготовлен и исследован адсорбент СрУ с монослоем ПВП. В случае бислоя ПЭГ/ $\beta$ -ЦД предположение о строении делались на основе работ А.В. Киселева с сотрудниками. Экспериментальное исследование адсорбционных свойств модифицированных адсорбентов определяли газохроматографическим методом.

На основе анализа термодинамических характеристик адсорбции (теплот адсорбции и величин изменения энтропии при адсорбции) установлено, что макромолекулы ПВП адсорбируются из раствора на поверхности углеродного адсорбента СрУ в виде глобул. Таким образом, поверхность модифицированного адсорбента СрУ/ПВП не плоская, а промежутки между полимерными глобулами могут являться центрами локализации адсорбированных молекул, имеющих соответствующие размеры и пространственное строение. В свою очередь для молекул ПЭГ свойственно ориентироваться вдоль плоской поверхности углеродного адсорбента носителя. Сравнение термодинамических характеристик адсорбции изученных соединений на адсорбентах с бислоями «полимер –  $\beta$ -ЦД» указывает на то, что описанное выше строение монослоя ПВП создает более благоприятные условия для реализации комплексообразования «хозяин – гость» между молекулами  $\beta$ -ЦД и адсорбатов в сравнении с монослоем ПЭГ. Так, для всех изученных соединений величины термодинамических характеристик адсорбции в случае бислоя ПВП/ $\beta$ -ЦД больше, чем в случае адсорбента с бислоем ПЭГ/ $\beta$ -ЦД. Вместе с тем, для алканолов термодинамические характеристики адсорбции мало различаются на обоих адсорбентах, что объясняется вкладом водородной связи в межмолекулярные взаимодействия «адсорбат – макроциклический компонент».

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-01197).*

## МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СОРБЕНТЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

Мельник И.В., Зуб Ю.Л.

*Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины,  
17, ул. Генерала Наумова, г. Киев 03164 Украина; zub\_yuriy@isc.gov.ua*

Украина относится к числу индустриально-аграрных стран. Доля тяжелой промышленности составляла до недавнего времени 60% валового внутреннего продукта страны, что существенно выше, чем в западноевропейских странах, где этот показатель составляет примерно 35%. Именно предприятия тяжелой промышленности формируют основную техногенную нагрузку на окружающую природную среду. По статистике до 90% газообразных, жидких и твердых отходов образуются в городах и около 10% - в сельской местности.

Для многих городов Украины характерна сложная экологическая обстановка, обусловленная наличием и концентрацией предприятий черной и цветной металлургии, теплоэнергетики, химии и нефтехимии, горнодобывающей промышленности, цементных заводов. В процессе производства образуется большое количество сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов – железо ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), никель ( $Ni^{2+}$ ), медь ( $Cu^{2+}$ ), хром ( $Cr^{3+}$ ) и цинк ( $Zn^{2+}$ ). Такие сточные воды не могут непосредственно сбрасываться в водоемы и требуют проведения специальной очистки. С целью очистки сточных вод широко используются адсорбенты различной химической структуры и с разным механизмом действия. Однако многие из адсорбентов имеют высокую стоимость. Поэтому актуальной является задача поиска более дешевых адсорбентов, которые по эффективности не уступают существующим.

Наночастицы оксидов железа, модифицированные полисилоксановыми функциональными слоями, представляют собой альтернативу традиционным сорбентам на основе силикагеля благодаря высокой сорбционной емкости и магнитным свойствам. Важным требованием для успешного применения таких материалов в сорбции металлов из водных растворов является синтез частиц с гидролитически устойчивым в кислой среде слоем, а также с высоким содержанием доступных в поверхностном слое функциональных групп. В данной работе изучена адсорбция ионов  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  и др. магнитоуправляемыми наночастицами на основе  $Fe_3O_4$  с полисилоксановым слоем, функционализированным азотсодержащими (3-аминопропильными, этилендиаминными, вторичными аминными) группами [1,2]. Показано, что кинетика процесса сорбции лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка. Для описания сорбционного равновесия была использована изотерма Ленгмюра. Полученная сорбционная емкость не ниже таковой по сравнению с аналогичными материалами на основе силикагеля без магнитного ядра. Кроме того, показано, что такие сорбенты могут работать в двух циклах сорбции-десорбции без существенных изменений в их структуре и поверхностном слое.

Учитывая магнитные свойства, высокую сорбционную емкость, а также устойчивость к изменению pH среды, полученные наноконпозиты могут быть использованы в качестве эффективных твердофазных экстрагентов из кислых растворов и для других металлов, например, палладия(II).

1. Мельник И.В., Зуб Ю.Л. и др. // Физика и химия стекла, 2011, №6, с. 830-840.
2. Melnyk I.V., Zub Y.L.// Microporous and Mesoporous Materials, 2012, V. 154, P. 196-199.

## ПОЛУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Борисов С.В., Сабирзянов Н.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91, факс:(343)374-44-95, e-mail: [chemi4@rambler.ru](mailto:chemi4@rambler.ru)*

При изготовлении конструкций медицинского назначения используются различные материалы, в том числе – высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), для создания которых применяются такие металлы и сплавы, как: железо, никель, медь, серебро, молибден, вольфрам, сталь, нихром, и др. Многочисленные публикации свидетельствуют о противоречивых результатах исследования влияния покрытия на связь имплантата с костной тканью. Такое покрытие может выступать как защитное, снижая выделение ионов металла в ткани организма, а обладая биологической активностью, еще и улучшать остеоинтеграцию имплантата с костью. Эти функции реализует многослойное пористое покрытие матрицы. Одним из возможных способов его получения является метод плазменного напыления, который за счет создания трех слоев соединений титана повышает механическую прочность конструкции, а напыление четвертого биоактивного слоя (гидроксиапатит – ГАП) решает проблему биосовместимости [В.Н. Лясников, С.Г. Калганова, Л.А. Верецагина. Способ изготовления внутрикостных имплантатов. Патент РФ №2074674, 10.03.1997].

Нами была исследована возможность получения промежуточного слоя, образованного соединениями титана ( $TiNi$ ,  $TiO_2$ ), на пористом металлическом каркасе (Fe, Ni, Ni-Cu, Fe-Cr-Ni). Промежуточный слой получали в два этапа: ультразвуковой обработкой пористого материала соединениями титана (суспензии  $TiH_2$ ,  $TiO_2$ ) в ультразвуковой ванне «САПФИР 1,3 ТТЦ» с последующим отжигом в микроволновой муфельной печи «СВЧ-лаборант». Образование промежуточного слоя на поверхности металлической матрицы фиксировали РФА.

Проведенные исследования позволили оценить влияние температурного режима и длительности ультразвуковой обработки на процесс формирования покрытия ВПЯМ и подобрать условия отжига. Так даже незначительное повышение температуры от 25°C до 40°C и увеличение времени ультразвуковой обработки от 10 мин до 1 ч приводят к более равномерному заполнению пористого материала и возрастанию массы покрытия в 2 раза.

Полученные образцы будут использованы в качестве матрицы при нанесении биоактивного покрытия (ГАП) при создании имплантатов.

## МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМ АДСОРБЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛА

Гордеева Л.Г., Соловьева М.В., Аристов Ю.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск 630090, пр. ак. Лавреньева 5*

*gordeeva@catalysis.ru*

Явление адсорбции используется в разнообразных процессах, каждый из которых предъявляет специфические требования к адсорбентам. Резервы усовершенствования конкретного процесса во многом определяются тем, насколько свойства используемого адсорбента согласуются с требованиями/условиями процесса. Адсорбционные термотрансформаторы (АТТ) представляют новую перспективную технологию запасания/преобразования тепла. Они используют новые источники энергии (теплоту окружающей среды, тепловые отходы промышленности, транспорта и др.) и экологически безопасные рабочие жидкости. Широкое внедрение АТТ может привести к существенному уменьшению потребления первичных топлив и улучшению экологии на планете. Принцип работы АТТ заключается в проведении обратимого адсорбционного процесса, в ходе которого тепло запасается и/или изменяет свой температурный потенциал [1]. Термодинамический анализ показывает, что оптимальными для АТТ являются материалы со ступенчатой изотермой адсорбции. Положение ступени определяется условиями цикла АТТ и варьируется в широких пределах, так что для каждого цикла есть свой оптимальный адсорбент [2]. Этот подход задаёт алгоритм поиска (или даже целенаправленного конструирования) новых материалов с желаемыми свойствами.

Новым классом материалов, представляющих интерес для АТТ, являются металлоорганические каркасы (МОК) – микропористые кристаллические соединения, состоящие из ионов металла, координированных мостиковыми органическими лигандами [3]. Благодаря наличию в структуре МОК гидрофильных и гидрофобных групп адсорбция может описываться изотермой ступенчатой (S-образной) формы, оптимальной для АТТ. В работе представлены результаты комплексного исследования методами ТГ, РФА и ИК спектроскопии адсорбции паров воды на MIL-125-NH<sub>2</sub>, который состоит из TiO<sub>5</sub>(OH) октаэдров, связанных мостиками 2-аминотерефталевой кислоты. Изобары адсорбции паров воды на MIL-125-NH<sub>2</sub> имеют S-образную форму, причем ступенчатый рост адсорбции наблюдается при значении адсорбционного потенциала Дубинина  $\approx 4$  кДж/моль, что оптимально для адсорбционного цикла кондиционирования воздуха. В этом цикле MIL-125-NH<sub>2</sub> обменивает около 0.4 г H<sub>2</sub>O на 1 г адсорбента, что значительно превышает характеристики традиционных рабочих пар. Изостерическая теплота адсорбции изменяется от 49 до 54 кДж/моль в интервале величины адсорбции от 0.03 до 0.40 г/г. Кинетика адсорбции в условиях изобарических стадий цикла АТТ описываются уравнением  $\Delta w/\Delta w_{t \rightarrow \infty} = 1 - \exp(-t/\tau)$ . Характеристическое время  $\tau$  зависит от размера гранул и толщины слоя адсорбента и изменяется в интервале 70-200 и 15-70 с для адсорбции и десорбции, соответственно. Из полученных данных оценены холодильный коэффициент цикла на основе пары «MIL-125-NH<sub>2</sub> – вода» (0.77-0.80) и удельная холодильная мощность (1.8-4.2 кВт/кг), что представляет большой практический интерес. В условиях цикла структура и свойства MIL-125-NH<sub>2</sub> остаются стабильными. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования этой рабочей пары для преобразования низкотемпературного тепла (< 100°C).

Литература:

1. M. Pons, et al. *Int. J. Refrig.* 1999, v. 22, pp. 5-17.
2. L. G. Gordeeva, Yu. I. Aristov. *Int. J. Low Carbon Technol.* 2012, v. 7, pp. 288-302.
3. S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, v. 43, pp. 2334-2375.

## ЖИДКОФАЗНАЯ АДСОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА «ДЫШАЩЕЙ» МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЕ MIL-53(Al)

Сайфутдинов Б.Р.<sup>1</sup>, Исаева В.И.<sup>2</sup>, Александров А.В.<sup>3</sup>, Кустов Л.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет  
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, e-mail: sayf\_br@mail.ru

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

<sup>3</sup>Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению, Самарский государственный университет

Металлоорганические каркасные структуры (Metal-Organic Frameworks, MOFs) являются новым типом гибридных органо-неорганических супрамолекулярных материалов, упорядоченная сетка которых построена из электронодонорных органических линкеров и катионов металла. Им свойственны крайне высокие значения удельной поверхности и объема пор, регулируемый размер пор и, вследствие этого, способность адсорбировать молекулы различных соединений. Благодаря уникальным структурным и текстурным характеристикам MOFs представляют собой перспективные функциональные материалы для хранения и разделения газов, гетерогенного катализа, систем направленной доставки лекарственных препаратов, экстракции, хроматографии и других технологических областей.

Перспективность использования MOFs для решения задач адсорбционного разделения и хроматографии обусловлена возможностью целенаправленного изменения селективности этих материалов за счет варьирования типа органического линкера и, за счет этого, размера и функциональности пор. Помимо этого, эффективность применения MOFs в процессах селективной адсорбции и разделения в жидкой фазе обеспечивают мономодальное распределение пор по размерам и наличие у многих каркасов системы открытых гидрофобных каналов.

Цель настоящей работы заключается в установлении физико-химических закономерностей адсорбции из жидкой фазы серии ароматических соединений на металлоорганической каркасной структуре MIL-53(Al). Выбранный для исследования в качестве адсорбента MOF построен из октаэдров  $AlO_4(OH)_2$ , соединенных терефталат-ионами с образованием регулярной системы ромбических каналов. Наличие у каркаса MIL-53(Al) гидрофобных ароматических пор, отсутствие в его структуре открытых металлических центров и стабильность в водной среде позволяет использовать этот материал в жидкофазной адсорбции и жидкостной хроматографии.

Нами динамическим методом в условиях, приближенных к равновесным, изучена жидкофазная адсорбция серии ароматических соединений на MIL-53(Al) при различных температурах. На основании проведенного с помощью программы TOPOS анализа структуры полостей в MIL-53(Al), базирующегося на концепции полиэдров Вороного – Дирихле, дана интерпретация полученных экспериментальных адсорбционных данных. Показано, что адсорбционная активность исследованного материала в жидкофазных условиях определяется возможностью расширения каналов и полостей в его структуре и «дыханием» структуры при изменении температуры. Адсорбционная селективность MIL-53(Al) по отношению к исследованной серии соединений обусловлена  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями адсорбат – адсорбент и реализацией водородной связи с брэнстедовскими кислотными центрами каркаса.

*Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 14-03-31979-мол\_a и № 14-03-97077-р\_поволжье\_a), а также Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания (проект № 1288). Е.В. Александров также благодарит Правительство России за финансовую поддержку в рамках мегагранта (проект № 14.B25.31.0005).*

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ БЕЛКОВ НА МАГНИТНОМ СОРБЕНТЕ – ГАММА-ОКСИДЕ ЖЕЛЕЗА(III), МОДИФИЦИРОВАННОМ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Хохлова Т.Д., Зубарева Н.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия, [adsorption@phys.chem.msu.ru](mailto:adsorption@phys.chem.msu.ru)

Магнитные материалы на основе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и его модифицированных форм находят применение в качестве носителей в медицине и технологии. Модифицирование оксида железа олеиновой кислотой используется для приготовления растворов наночастиц - магнитных жидкостей. Была взята игольчатая форма  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  марки ЛКН – материал, разработанный как магнитный носитель. Для модифицирования образцы оксида железа выдерживали в растворе олеиновой кислоты в хлороформе в течение суток и высушивали при 120 °С. Масло- и влагоемкость образцов измеряли по конденсации насыщенных паров бензола и воды. Модифицированный образец содержал 0,5% олеиновой кислоты, что соответствует ее поверхностной концентрации 1 молекула/нм<sup>2</sup>. В таблице приведены характеристики исходного и модифицированного образцов. Маслоемкость исходного и модифицированного образцов значительно больше влагоемкости. Причина таких различий, вероятно, связана с изменением их структуры в процессе конденсации, с набуханием агрегатов частиц в парах бензола. ИК спектры диффузного рассеяния позволили сделать вывод о том, что взаимодействие молекул

Образец	S, м <sup>2</sup> /г	Vбензол, см <sup>3</sup> /г	Vвода, см <sup>3</sup> /г
Исходный $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13	0,41	0,20
Модифицированный	11	0,34	0,13

олеиновой кислоты с поверхностью оксида железа осуществляется как со свободными гидроксильными группами поверхности, так и путем образования бидентатных карбоксилатов с атомами железа [1]. Измерены изотермы адсорбции гемоглобина и цитохрома С из воды. Наблюдалась очень значительная адсорбция обоих белков. При этом найдено, что модифицирование оксида железа олеиновой кислотой практически не влияет на величину предельной адсорбции  $A_m$ . Для гемоглобина  $A_m$  на обоих сорбентах составляла около 25 мг/г, а для цитохрома С - около 21 мг/г. С поверхности исходного и модифицированного образцов иммобилизованный гемоглобин практически не десорбировался водой, а десорбция цитохрома С была незначительной - около 5%. Различие в сорбционных свойствах исходного и модифицированного оксида железа было найдено при десорбции иммобилизованного цитохрома С раствором электролита – 0,15N хлористым натрием. С поверхности исходного оксида железа (при рН 6 и 8) десорбировалось 100% фермента. Можно предположить, что в этом случае десорбция происходила вследствие подавления электролитом ионных взаимодействий молекул цитохрома С с поверхностью. Для модифицированного оксида железа десорбция составляла около 60%. Остальные 40% фермента прочно удерживались на поверхности за счет гидрофобных взаимодействий. Таким образом,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может быть использован как магнитный носитель иммобилизованных белков и ферментов. Модифицирование оксида железа олеиновой кислотой расширяет условия, в которых могут функционировать иммобилизованные белки.

1. Хохлова Т.Д., Зубарева Н.А. Модифицированный С-18 карбоновыми кислотами  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – магнитный носитель иммобилизованных органических веществ.// Физикохимия поверхности и защита материалов, 2015, том 51, № 2, с. 170-175.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ MOF-199

Батракова М.К., Маркова Е.Б., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю.  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: batrakovamk@mail.ru

Металлоорганические каркасные структуры, металлоорганические координационные полимеры (МОКП) или Metal–Organic Frameworks (MOF), в некоторых сообщениях MIL (Materials of Institut Lavoisier), ZIF (Zeolyte Imidazolinium Frameworks) и др. обладают свойствами, практически полезными в широком спектре областей, таких как катализ, люминесценция, магнетизм, хранение, транспортировка и разделение газов, нелинейная оптика, хранение энергии. Более того, на основе некоторых МОКП уже созданы используемые материалы.

Пористые материалы по номенклатуре IUPAC разделяются на три класса: микропористые (линейные размеры поперечного сечения полостей до 20 Å), мезопористые (поперечное сечение от 2 нм до 50 нм) и макропористые (поперечное сечение больше 50 нм). В случае КП чаще всего образуются микропористые соединения, а в редких случаях мезопористые. Макропористые координационные соединения не известны. Также кажется вполне разумным определить термин нанопористые координационные полимеры для соединений с размерами пор более 1 нм.

Большую известность из MOF - структур имеет семейство HKUST-1, представителем которого является MOF-199 (или Cu(BTC)).

В работе, на основе методики, описанной в литературе, синтезирован образец MOF-199. Схема синтеза такова: 1 г тримезиновой кислоты (1,3,5 – бензолтрикарбоновой кислоты (H<sub>3</sub>BTC)) (4,76 ммоль) растворяли в 12 мл этанола, 2 г Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (8,26 ммоль) растворяли также в 12 мл этанола и по каплям добавляли к раствору тримезиновой кислоты при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке с нагревом. Образующийся золь голубого цвета помещали в аналитический автоклав с фторопластовым стаканчиком емкостью 50 мл. Синтез вели при температуре 120 °С в течение 135 ч. Образующийся темно-синий осадок Cu(BTC) отделяли от маточного раствора фильтрованием, многократно промывали водой на фильтре и сушили в сушильном шкафу при температурах 110...120 °С.

Структурно-энергетические характеристики полученного образца определяли по изотерме стандартного пара азота при 77 К, при использовании Теории объемного заполнения микропор. В результате проведенного анализа, для синтезированного образца MOF-199 было установлено: площадь удельной поверхности  $S_{БЭТ} = 551,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , удельный объем микропор  $W_0 = 0,25 \text{ см}^3/\text{г}$ , средняя эффективная полуширина микропор  $x_0 = 0,32 \text{ нм}$ . Образец обладает высокой характеристической энергией адсорбции  $E_o = 37.5 \text{ кДж/моль}$ , что свидетельствует о высокой теплоте адсорбции и селективности, особенно при адсорбции полярных веществ.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки. Соглашение №14.607.21.0079.*

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Гроховская Ю.А., Шубина В.Н., Козлова Н.П.

ОАО «Корпорация «Росхимзащита», 392680 г. Тамбов, Моршанское шоссе, 19.

Тел. (4752) 56-06-80, e-mail: [mail@roshimzaschita.ru](mailto:mail@roshimzaschita.ru)

Очистка воздуха от диоксида углерода имеет важное значение для обитаемых помещений, особенно в условиях ограниченного объема.

Из литературных данных известно, что металлоорганические структуры (МОС) обладают высокоразвитой поверхностью и термической устойчивостью, а также отдельные представители МОС имеют высокие емкости по диоксиду углерода в области высоких концентраций (например, ZIF-8 порядка 70 – 80 л/кг).

Синтезированы и исследованы адсорбционные свойства двух типов МОС: на основе терефталевой кислоты (терефталат алюминия (MIL-53)) и цеолит-имидазолатной структуры (2-метилимидазолат цинка (ZIF-8)). Рентгенно-структурным анализом и ДТА подтверждено, что МОС являются кристаллическими веществами с термической устойчивостью до 400 °С.

Удельные поверхности, рассчитанные по изотермам низкотемпературной адсорбции азота методом Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ), составили: для MIL-53 - 1026,8 м<sup>2</sup>/г; для ZIF-8 - 1486 м<sup>2</sup>/г. Изотермы адсорбции паров воды образцов MIL-53 и ZIF-8 относятся к III типу по классификации ИЮПАК, что показывает проявление гидрофобных свойств данных структур. Это имеет важное значение для адсорбции CO<sub>2</sub> из влажного воздуха.

Изотермы адсорбции CO<sub>2</sub> при различных температурах, приведенные на рис. 1, 2, хорошо описываются уравнением Генри.

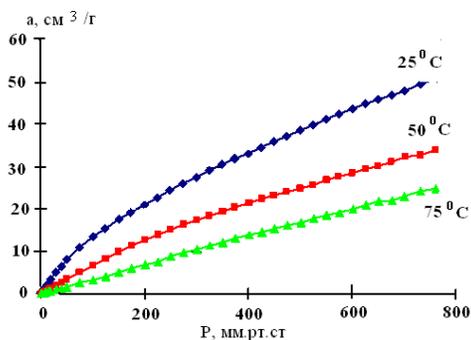


Рис.1 Изотермы сорбции CO<sub>2</sub> на образце MIL-53

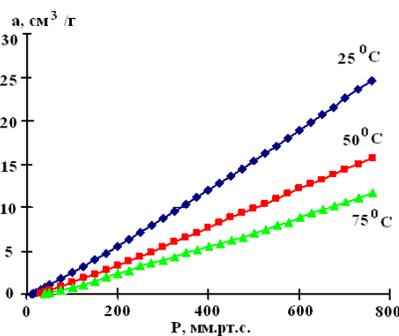


Рис.2 Изотермы сорбции CO<sub>2</sub> на образце ZIF-8

По изотермам адсорбции CO<sub>2</sub> рассчитаны с помощью уравнения Клапейрона-Клаузиуса изостерические теплоты адсорбции CO<sub>2</sub>, которые не существенно изменяются со степенью заполнения поверхности и составляют: для MIL-53 – 26,5 - 20,3 КДж/моль, для ZIF-8 - 12,5 – 11,5 КДж/моль. Теплоты адсорбции для MIL-53 и ZIF-8 меньше теплоты конденсации CO<sub>2</sub> (27,8 КДж/моль), это свидетельствует о том, что практически нет специфического взаимодействия молекул между собой на поверхности адсорбата. Невысокие теплоты адсорбции предполагают легкость регенерации данных образцов.

Для эффективной очистки воздуха в режиме короткоциклового безнагревной адсорбции (в режиме TSA) наиболее предпочтительны адсорбенты, имеющие линейную изотерму адсорбции, т. о., структуры MIL-53 и ZIF-8 могут найти практическое применение в качестве адсорбентов CO<sub>2</sub>.

## НОВЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ АДсорбЕНТЫ

Кировская И.А.

*Омский государственный технический университет*  
644050, г. Омск, пр. Мура, 11. E-mail: [phischem@omgtu.ru](mailto:phischem@omgtu.ru)

Работа посвящена поиску новых адсорбентов на основе бинарных полупроводников (CdTe, ZnS) и их твердых растворов ((CdTe)<sub>x</sub>(ZnS)<sub>1-x</sub>), перспективных для нано-, сенсорной техники, полупроводникового газового анализа, гетерогенного катализа [1].

В таком аспекте методами изотермической диффузии бинарных полупроводников в областях их взаимной растворимости (в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах) и дискретным термическим напылением на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [1, 2] получены (в форме порошков и нанопленок) твердые растворы замещения в широком диапазоне составов; с привлечением комплекса методов: рентгенографического, ИК-, УФ-, КР-спектроскопических, электронномикроскопического, электрофизического и современного оборудования (включая Фурье-спектрометр ИНФРАЛЮМ ФТ-02, Фурье-спектрометр RFS-02, сканирующий электронный микроскоп JCM-5700, SPEKOL-1500 и др.) изучены их неизвестные объемные физико-химические свойства; проведен сравнительный анализ изученных свойств и изменения таковых в зависимости от внешних условий, факторов воздействия, состава, электронного состояния адсорбента. Построены диаграммы состояния «свойство – состав», на основе которых высказаны прогнозы о поверхностной активности полученных адсорбентов по отношению к газам различной электронной природы (типичным окислителям, восстановителям, с двойственной функцией).

При этом особого внимания заслуживает информация, полученная на основе ИК-, УФ-, КР-спектроскопических исследований.

Так, с изменением состава системы CdTe – ZnS наблюдаются определенная закономерность в изменении интенсивности и расположении основных ИК-полос поглощения (смещение полос, отвечающих валентным колебаниям молекулярно-адсорбированного CO<sub>2</sub> и структурных гидроксильных групп на твердых растворах относительно тех же полос на бинарных компонентах), практически линейный характер изменения значений ширины запрещенной зоны (ΔE), найденных на основе УФ-спектров: ΔE возрастает с увеличением содержания в твердых растворах сульфида цинка (при этом УФ-спектры твердых растворов имеют форму, одинаковую с УФ-спектром избыточного бинарного компонента – CdTe или ZnS); согласно КР-спектрам, неодинаковая интенсивность люминесценции твердых растворов: она выше при избытке теллурида кадмия. Наибольшей интенсивностью люминесценции в видимой области спектра (625 нм) обладает твердый раствор состава (CdTe)<sub>0,98</sub>(ZnS)<sub>0,02</sub> (максимум спектрального распределения находится в длинноволновой области).

Механизм люминесценции объяснен и представлен схемой с привлечением основных представлений зонной теории твердого тела.

[1] Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.

[2] Тонкие пленки антимонида индия. Получение, свойства, применение / под ред. В.А. Касьяна, П.И. Кетруша, Ю.А. Никольского, Ф.И. Пасечника. Кишинев : Штиинца, 1989. – 162 с.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$

Кировская И. А.

Омский государственный технический университет  
644050, г. Омск, пр. Мира, 11. E – mail: [phiscem@omgtu.ru](mailto:phiscem@omgtu.ru)

Как и другие многокомпонентные алмазоподобные полупроводники [1], твердые растворы системы CdTe-ZnS таят в себе возможности получения новых, эффективных адсорбентов, катализаторов, материалов современной техники. Для реализации таких возможностей необходимы знания физико-химических свойств реальной поверхности (химического состава, кислотно-основных, электрофизических, адсорбционных).

Методы получения и исследования поверхности твердых растворов  $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$  (в сравнении с бинарными соединениями) подробно описаны в [1].

Согласно ИК-спектрам МНПВО, *химический состав исходной поверхности* компонентов системы CdTe-ZnS типичен для алмазоподобных полупроводников и представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды, группами OH<sup>-</sup>, углеродными соединениями и продуктами окисления поверхностных атомов.

**Исследования кислотно-основных свойств позволили** получить информацию о природе, силе, концентрации кислотных центров.

Так, значения водородного показателя *изоэлектрического состояния поверхности* (pН<sub>изо</sub>) изменяются в ряду CdTe →  $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$  → ZnS от 6,29 до 6,68, свидетельствуя о слабокислом характере поверхности и превалировании на ней кислотных центров. При воздействии аммиака происходит подщелачивание поверхности (рост pН<sub>изо</sub>), что обусловлено образованием адсорбционных донорно-акцепторных комплексов NH<sub>3</sub><sup>+σ</sup> – A<sup>-σ</sup> (A – активный центр).

*Результаты механохимических исследований*, позволивших проследить за поведением свежесформированных поверхностей бинарных и многокомпонентных полупроводников в среде (в воде) во времени, подтвердили результаты определения pН<sub>изо</sub> и дополнили сведения о природе, силе кислотно-основных центров.

*Исследования методом неводного кондуктометрического титрования* указали на присутствие на реальной поверхности (после экспонирования на воздухе) по крайней мере трех типов кислотных центров, отличающихся по силе. Обосновано их происхождение, определена концентрация.

*Из электрофизических свойств* определены (используя УФ-спектры) значения ширины запрещенной зоны (ΔE), плавно нарастающие с увеличением содержания сульфида цинка в твердых растворах.

На основе анализа зависимостей «свойство-состав» удалось установить не только закономерности в изменении объемных (ΔE, рентгенографическая плотность ρ<sub>r</sub>) и поверхностных (pН, ΔpН) свойств с составом, но и взаимосвязь между ними. В основе такой взаимосвязи лежит изменение доли ионной связи. По мере ее нарастания отмечается увеличение ширины запрещенной зоны, уменьшение рентгеновской плотности и уменьшение кислотности поверхности (рост pН<sub>изо</sub>). Соответственно при увеличении содержания ZnS в твердых растворах снижается адсорбционная активность по отношению к NH<sub>3</sub>. Сделан также практически важный вывод: измерения pН<sub>изо</sub> можно использовать как «экспресс-метод» оценки чувствительности поверхности к газам определенной электронной природы.

Литература

[1]. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ НИКЕЛЬ

Булгакова Р.А., Соколова Н.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4,  
[socolova@phyche.ac.ru](mailto:socolova@phyche.ac.ru)*

Изучение механизма образования и состояния поверхности низкоразмерных металлических систем имеет большое значение для промышленности, где они используются как катализаторы в производстве автомобильного топлива, в процессах очистки водорода, дожигания выхлопных газов, нефтехимии и т.п., а также чисто для научных проблем, связанных с получением новой информации о свойствах вещества в наносостоянии. Анализ литературных данных показал, что эта проблема исследуется теоретически и экспериментально в основном для монокристаллов. Что же касается нанесенных высокодисперсных металлических систем, то таких работ немного.

Данная работа посвящена исследованию нанесенных адсорбентов на основе никеля, платины, родия и серебра. В настоящее время большое внимание уделяется исследованию нанесенных биметаллических катализаторов на основе никеля, обладающих более высокой активностью, селективностью, стабильностью по сравнению с монометаллическими системами. Исследовались особенности поверхности нанесенных металлических систем Ni-Pt, Ni-Rh, Ni-Ag.

Нами были изучены спектры монооксида углерода, адсорбированного на образцах Pt-Ni с различным содержанием платины и никеля. Характерной особенностью указанных спектров даже при малом содержании Pt, является сильное поглощение в области 2070-2080 см<sup>-1</sup>, что характерно для карбонильных комплексов на поверхности платины. Этот эффект, по-видимому, обусловлен более прочной хемосорбционной связью Pt-CO- и эффектом обогащения платиной поверхности биметаллической системы. Наряду с обогащением может иметь место взаимодействие компонентов, т.е. модифицирование химических свойств платины в присутствии никеля и наоборот. Изучение термической устойчивости адсорбентов показало, что добавление никеля к платине значительно понижает прочность связи металл-оксид углерода, что будет, вероятно, уменьшать степень отравления биметаллических катализаторов по сравнению с монометаллическими.

Наблюдаемое отличие в изменении частоты CO в зависимости от заполнения для моно- и биметаллических систем (Rh, Ni и Rh-Ni) позволяют предположить, что наряду с родиевыми и никелевыми центрами на поверхности биметаллического адсорбента имеются участки -Rh-Ni-Rh-Ni. По сравнению с монометаллическими адсорбентами изменяется термостабильность хемосорбционного слоя. Если в случае Ni адслой разрушается при 250<sup>0</sup>С, а для родия- при 550<sup>0</sup>С, то на адсорбенте Rh-Ni – при 350<sup>0</sup>С. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о взаимном влиянии компонентов в случае биметаллических адсорбентов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ, 80Х*

## АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АДСОРБЕНТОВ

Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
socolova@phychе.ac.ru*

Известно, что свойства композиционных материалов могут существенно отличаться от свойств составляющих их компонентов. Чтобы сделать предположение о состоянии поверхности сложных нанесенных наносистем, необходимо выяснить: существуют ли в таких системах отдельные частицы, состоящие только из однородных атомов, обогащается ли поверхность одним из компонентов, происходит ли взаимодействие между металлами, приводящее к образованию нанокластеров, состоящих из различных металлов. Процессы обогащения поверхности были подробно рассмотрены нами ранее.

Анализ литературных данных и обширного материала, полученного авторами при изучении структуры и свойств сложных металлических систем, показал, что изменение хемосорбционных и спектральных свойств, а также термостабильности связано не только с обогащением поверхности одним из компонентов, а обусловлено более сложными процессами.

Общие закономерности, выявленные нами ранее при изучении хемосорбции отдельных металлов в процессах взаимодействия с монооксидом углерода, проявляют себя и при взаимодействии с биметаллическими системами. Адсорбция СО представляет собой сильное химическое взаимодействие без разложения молекулы, что подтверждается присутствием нескольких полос поглощения в диапазоне

$2100-1800\text{ см}^{-1}$ , т.е. в области карбонильных колебаний, характерных для координации СО с металлами. Биметаллические адсорбенты, содержащие металлы УШ группы, сохраняют свою активность по отношению к монооксиду углерода.

Сужение полос поглощения, изменение их симметрии и интенсивности, смещение в область более высоких или более низких частот - общее явление для хемосорбции СО при переходе от моно- к биметаллическим системам. Заметим, что в случае биметаллических адсорбентов полосы поглощения молекулы становятся более симметричными, особенно в области низких частот, что может свидетельствовать о более однородном составе центров, образующих многоцентровые связи.

Для получения дополнительной информации о состоянии поверхности изучаемых объектов исследовалось соотношение интегральных интенсивностей низкочастотной и высокочастотной полос поглощения и зависимость частот колебаний М-СО от заполнения. Полученные закономерности отражают специфику металлов, входящих в состав адсорбентов и не могут быть связаны с растворением металлов друг в друге.

Для объяснения изменения свойств наносистем при переходе от моно- к биметаллическим мы рассматривали влияние геометрических и электронных факторов на формирование их поверхности. Если ранее нами на основании только наблюдаемых сдвигов частот колебаний была выдвинута гипотеза об электронных переходах между компонентами, то после более тщательного анализа изменения других спектральных параметров и полученной линейной зависимости разности потенциалов ионизации от величины сдвига частот колебаний, можно сделать более обоснованные выводы об электронных переходах между компонентами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ, 8ОХ*

# ГЕТЕРОФАЗНОЕ АКТИВИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ГЕМАТИТА ПРИ ОКСИДИРОВАНИИ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

Котенев В.А., Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В.,  
Бардышев И.И., Аверин А.А., Ролдугин В.И., Цивадзе А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, г. Москва,  
Ленинский пр-т, д. 31  
e-mail: kotenev@phycha.ac.ru*

Наноразмерные и наноструктурированные металл-оксидные материалы на основе железа демонстрируют уникальные свойства (сенсорные, каталитические, электрические, оптические, адсорбционные, фильтрующие и др.). Формируемые здесь пленки металл-оксидных наноконпозитов на основе оксидов железа часто представляют собой уникальные полифункциональные системы. Так, наноструктурный гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) может быть эффективно использован в качестве фотоанода для фотоэлектролиза воды, в качестве активного элемента газовых сенсоров, в фотокатализе, в качестве обычного эффективного катализатора. Особый интерес представляют адсорбционно-каталитические свойства таких наноконпозитов, что связано с их нанопористой и упорядоченной структурой. Очевидно разработка новых методов получения таких наноконпозитов представляет большой практический интерес.

В настоящей работе для создания металл-оксидного наноконпозита на основе одномерных наноструктур гематита изучены возможности технологии гетерофазного активирования металла за счет пластической деформации (ПД), позволяющей создавать наноструктурированные материалы в виде упорядоченного композита из металлических и металл-оксидных вискероv. Для этого методами сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским зондом, спектроскопии комбинационного рассеяния и термогравиметрии исследованы морфология и состав металл-оксидных наноконпозитов, полученных интенсивным пластическим деформированием спрессованного порошка железа Армко (1,2 мкм) и последующим отжигом полученной таблетки в режиме ТГА от 20 до 800 С. Показано, что после высокотемпературного отжига активированного деформированием порошка на поверхности таблетки формируется слой «гематитового леса» из нанозерен в виде наночешуек и нанолистьев гематита («nanoflakes», «nanoleaves») прорастающих в объем и формирующих структуру 3-мерного металл-оксидного наноконпозита. Показано, что при 3-мерном росте такого массива наночешуек удельная поверхность композита резко возрастает, что очевидно позволяет частично объяснить наблюдаемый эффективный рост функциональных свойств (каталитических, адсорбционных) такого композита по сравнению с объемным гематитом. Действительно, такой 3-мерный композитный материал имеет высокую нанопористость, проницаем для газов, что определяет повышенную скорость окислительно-восстановительных реакций по всему его объему, включая границы зерен и межзеренное пространство.

Показано, что полученный металл-оксидный слой «гематитового леса» обладает выраженными свойствами праймеров для дальнейшего осаждения и формирования функциональных поверхностных слоев. В работе протестированы возможности формирования на таких праймерах полифункциональных и защитных пленок на основе монослойно адсорбированных и фазовых осажденных слоев водорастворимых силосанов.

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ФТАЛОЦИАНИНА В УСЛОВИЯХ АГРЕГАЦИИ И АДСОРБЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН*

*119991, г. Москва, Ленинский просп., 31.*

*e-mail: kotenev@phychе.ac.ru*

В последнее время четко прослеживается перспективность создания фоточувствительных и фотонно-кристаллических материалов с участием ионных фталоцианинов и водоразбавляемых полимерных систем на основе латексных стирол-алкил(мет)акрилатных полимеров. В настоящей работе исследованы спектральные свойства ионного 2,3,9,10,16,17,23,24-окта [(3,5-бискарбоксо)-фенокси] фталоцианина (ВДФ) в воде для выяснения особенностей взаимосвязи проявления оптической активности и агрегации ВДФ при росте концентрации ВДФ в растворе. На УФ спектрах при этом обнаружен сдвиг максимумов поглощения в длинноволновую область. Наиболее интенсивный максимум поглощения проявляется при 627 нм. Получены также спектры люминесценции водных растворов ВДФ в области 350...600 нм при полосах возбуждения 300...350 нм. Установлен рост интенсивности максимума люминесценции с увеличением полосы возбуждения. Обнаружено влияние концентрации ВДФ на интенсивность люминесценции, проявляющееся в ее росте при низких концентрациях и снижении в области концентраций 0,08...1.5  $\mu\text{M}$  со сдвигом максимума в коротковолновую область. Наблюдаемые эффекты обсуждены, основываясь на представлениях о сдвиге пиков абсорбции, соответствующих Soret -связи и Q-связи. Спектры флуоресценции схожи со спектрами абсорбции, проявляющиеся в очертании всех пиков и соответствующие абсорбции из основного состояния в два различных возмущенных состояния. Эмиссионные пики зеркально отражают спектры абсорбции Q-связи.

Методами АСМ и Раман-спектроскопии изучена структура наноагрегатов ВДФ, сформированных в воде и при адсорбции и слоеобразовании на поверхности слюды. Обнаружены различные структурные формы агрегатов разветвленного ВДФ, которые могут формироваться как в водной фазе, так и при адсорбции на поверхности подложки. Их морфология и геометрические размеры, определяющие электронные и эмиссионные свойства фталоцианина, в значительной степени зависят от продолжительности процесса и условий их формирования. Размер агрегатов определяет фотохимические и фотонно-кристаллические свойства ВДФ и полимерных композиций с его участием.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ АДсорбЦИИ ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА И $\gamma$ -АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Петрунин М. А., Максаева Л. Б., Юрасова Т. А., Терехова Е. В.,  
Бардышев И. И., Котенев В. А., Цивадзе А. Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, г. Москва,  
Ленинский пр-т, д. 31  
e-mail: kotenev@phychе.ac.ru*

Водорастворимые кремнийорганические соединения (органосиланы) общей формулы  $R_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$  являются экологически чистыми соединениями и хорошо зарекомендовали себя как промоторы адгезии, компоненты смазочных составов, ингибиторы коррозии металлов, покровные (антиадгезионные) слои в литографии и в ряде других областей, способными адсорбироваться на поверхности неорганических субстратов с образованием самоорганизующихся силоксановых нанослоев. Так, молекулы алкоксисилана имеют высокое сродство к широкому ряду неорганических подложек, и, вследствие бифункциональности, с одной стороны способны конденсироваться с гидроксильными поверхностными группами с образованием прочных и гидролитически-стабильных связей Me-O-Si, с гидроксильной поверхностью металла. С другой стороны, соседние молекулы силана на поверхности способны поликонденсироваться с образованием поверхностных самоорганизующихся силоксановых нанослоев, которые могут быть использованы для замены химически канцерогенных покрытий. Несмотря на интенсивные исследования, посвященные формированию и свойствам самоорганизующихся силоксановых слоев на поверхностях неорганических материалов, механизмы адсорбции молекул органосиланов недостаточно полно исследованы, особенно на таких важных конструкционных металлах как алюминий и железо.

Методами пьезокварцевого взвешивания и RGB-спектроскопии отражения изучена адсорбция винилтриэтоксисилана (ВС) и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана (АС) на поверхности свеженапыленных нанопористых металл-оксидных слоев алюминия и железа из водного раствора. Получены изотермы адсорбции. Для интерпретации адсорбционных данных использованы подходы известных изотерм адсорбции: Ленгмюра, БЭТ, Флори-Хиггенса, многоцентровая Ленгмюра, Темкина, Фрумкина, Фрейндлиха. Определена поверхностная ориентация адсорбированных молекул. Разными способами рассчитаны теплоты адсорбции силанов.

Показано, что силаны, адсорбируясь вытесняют с поверхности адсорбированную воду, занимая 2,5 адсорбционных мест на поверхности. При этом АС при адсорбции образует плотноупакованный слой вертикально ориентированных к поверхности молекул, толщина слоя составляет не менее 3 молекулярных слоев при концентрации раствора  $1 \cdot 10^{-5}$  М. Молекула этоксисилана гидролизуеться с образованием 1 молекулы силанола и 3 молекул этилового спирта. Показано, что ВС хемосорбируется на поверхности алюминия и железа. При этом в начальный период адсорбции молекулы ВС на поверхности имеют горизонтальную ориентацию и в области заполнения до 1 монослоя не взаимодействуют с соседними молекулами. Изучено влияние нанослоя ВС на растворение металл-оксидных слоев алюминия и железа в хлоридсодержащих растворах. Установлено, что упорядоченный нанослой ВС толщиной до 5 молекулярных слоев, эффективно ингибирует равномерную и локальную коррозию.

## ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Лагута И.В., Ставинская О.Н., Кузема П.А., Орел И.Л.  
*Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина, e-mail: [icvmtt34@gmail.com](mailto:icvmtt34@gmail.com)*

Как известно, желатин широко используется в фармацевтической промышленности при получении лекарственных форм пролонгированного действия. При попадании в водную среду желатиновые капсулы или пластинки поглощают воду и набухают, постепенно высвобождая заключенное в них активное вещество. Для того, чтобы регулировать скорость высвобождения активного вещества и другие свойства материалов, в полимер вводят дополнительные компоненты: гидрофобизаторы, пластификаторы, сшивающие агенты. В настоящей работе изучаются свойства желатиновых материалов, содержащих добавки высокодисперсного кремнезема с гидрофильной или модифицированной гидрофобными группами поверхностью. Присутствие на поверхности кремнезема  $\equiv\text{SiO}^-$  и  $\equiv\text{SiOH}$  - групп, способных к электростатическим взаимодействиям с положительно заряженными участками молекул желатина и к образованию водородных связей с карбоксильными или аминогруппами полимера, позволяет рассматривать адсорбент как потенциально интересный «сшивающий агент» для получения материалов с регулируемой скоростью набухания и растворения в водной среде.

Методом газофазового модифицирования получены гидрофильно-гидрофобные кремнеземы с различной степенью замещения силанольных групп триметилсилильными, на основе исходного и модифицированного кремнезема получены кремнезем-желатиновые пленки с различным соотношением желатина и кремнезема. Изучено влияние добавок кремнезема на набухание композитов в водной среде и десорбцию желатина. Методами термогравиметрии и температурно-программируемой десорбционной масс-спектрометрии изучено выделение из пленок при нагревании адсорбированной и связанной воды.

Показано, что увеличение концентрации кремнезема ведет к уменьшению набухания и растворения композитов, при этом использование гидрофильно-гидрофобного кремнезема позволяет обеспечить дополнительное замедление процессов поглощения воды и выделения в раствор желатина. Данные термогравиметрических исследований показывают, что рост содержания кремнезема в композите сопровождается немонотонным изменением количества адсорбированной в пленках воды и сродства материала к воде, а замена гидрофильного кремнезема гидрофильно-гидрофобным приводит к снижению температуры максимального удаления воды и к уменьшению энергии ее термодесорбции. Полученные результаты могут быть обусловлены изменением содержания в композите  $\equiv\text{SiO}^-$  - групп, способных к взаимодействию с положительно заряженными группами полимера, и результирующим изменением структуры пленок и сродства полимера к молекулам воды.

## ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА АДсорбЦИИ КРАСИТЕЛЯ КИСЛОТНОГО КРАСНОГО НА КОМПОЗИТАХ «СТЕБЛИ КУКУРУЗЫ – ПАН»

Солдаткина Л.М., Завричко М.А.

*Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова*

*65026, Одесса, ул. Дворянская, 2*

[soldatkina@onu.edu.ua](mailto:soldatkina@onu.edu.ua)

В последнее десятилетие во многих странах мира интенсивно изучаются композиты на основе природных материалов, модифицированные полианилином (ПАН). Это связано с уникальным строением, нетоксичностью и широким спектром применения ПАН. Перспективными в этом направлении являются исследования, направленные на получение и изучение свойств композитов из растительных отходов и ПАН, которые можно было бы использовать как новые эффективные адсорбенты, альтернативные активированному углю. Для широкого внедрения таких композитов в практику водоочистки, а также для оптимизации процесса очистки воды необходимы сведения о термодинамических и кинетических параметрах адсорбционного процесса.

Цель работы: изучить термодинамику и кинетику процесса адсорбции анионного красителя кислотного красного на композитах «стебли кукурузы-ПАН».

Объектами исследования служили: моноазокраситель – кислотный красный; композиты – СК-ПАН-П и СК-ПАН-И, отличающиеся условиями полимеризации ПАН. При окислительной полимеризации ПАН на поверхности стеблей кукурузы использованы разные окислители анилина: персульфат аммония (СК-ПАН-П) и иодат калия (СК-ПАН-И).

Проведенные исследования показали, что экспериментальные изотермы адсорбции кислотного красного на исследованных композитах, полученные в статических условиях, хорошо описываются с помощью уравнения изотермы Ленгмюра. Значения предельной адсорбции кислотного красного на исследованных композитах существенно отличаются при 293 К и составляют  $7,9 \cdot 10^{-5}$  моль/г на композите СК-ПАН-П и  $4,8 \cdot 10^{-5}$  моль/г на композите СК-ПАН-И. При увеличении температуры от 293 до 318 К величина адсорбции кислотного красного увеличивается. Величины свободной энергии адсорбции кислотного красного достаточно велики, при 293 К принимают значения – 30,2 кДж/моль и – 28,9 кДж/моль соответственно на композитах СК-ПАН-П и СК-ПАН-И. Значения изменения энтальпии при адсорбции кислотного красного отрицательны, составляют – 5 кДж/моль и – 19,5 кДж/моль соответственно на композитах СК-ПАН-П и СК-ПАН-И, что свидетельствует об экзотермичности процесса адсорбции. Значения изменения энтропии адсорбции красителя равны 0,086 и 0,029 кДж/моль соответственно на композитах СК-ПАН-П и СК-ПАН-И.

Кинетические исследования процесса адсорбции кислотного красного показали, что скорость адсорбции красителя значительно выше на композите СК-ПАН-П. Все экспериментально полученные кинетические кривые хорошо описываются кинетическими моделями псевдо-второго порядка, внутренней и внешней диффузии. Следовательно, с одной стороны, в общую скорость процесса адсорбции вносит определенный вклад стадия взаимодействия анионов красителя с иминогруппами ПАН на поверхности стеблей кукурузы, а с другой стороны, адсорбционный процесс контролируется и внешней, и внутренней диффузией.

Таким образом, полученные результаты могут быть использованы при оптимизации очистки воды от анионных красителей с помощью композитов «стебли кукурузы-ПАН».

## ПОДХОДЫ К УПРАВЛЕНИЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ НИКЕЛЬ-СКЕЛЕТНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНУЮ СВЯЗЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД И НИТРО-ГРУППУ

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В.  
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Иваново, 153000, Шереметевский пр., 7.

E-mail: [physchem@isuct.ru](mailto:physchem@isuct.ru)

Сложность жидкофазного каталитического гидрирования смеси двух органических соединений, содержащих разные функциональные группы, в частности, NO<sub>2</sub> и C=C, заключается в управлении селективностью из-за конкуренции за активные центры поверхности катализатора. Для создания наилучшего сочетания показателей каталитической активности и селективности было исследовано модифицирование поверхности выбранного катализатора. Создание обобщающих кинетических моделей жидкофазной гидрогенизации, которые позволяют описывать изменения скорости реакции и селективности катализатора под влиянием различных добавок и определенных условий является сложной и актуальной задачей.

Цель настоящей работы - исследование устойчивости работы катализатора при различных количествах вводимых веществ-модификаторов и определение селективности гидрирования смеси *n*-нитротолуола и ДЭМК. Реакцию проводили процесс гидрогенизации статическим методом в периодическом режиме (скорость перемешивания: 60 об/с), атмосферном давлении водорода и температуре жидкой фазы 30°C [1]. Анализ компонентов реакционной смеси проводили методом ВЭЖХ. Поверхность катализатора модифицировали сульфидом натрия согласно [2]. Гидрогенизацию проводили в водных растворах 2-пропанола с мольной долей спирта  $x_2 = 0,073; 0,191; 0,68$ . С целью проведения селективного процесса гидрирования смеси катализатор модифицировали добавками Na<sub>2</sub>S в количествах 1-1,2 ммоль Na<sub>2</sub>S/г Ni. Установлено, что дезактивация катализатора сказывается лишь на скорости поглощения водорода. В случае применения концентрации сульфида 0,6-1 ммоль Na<sub>2</sub>S/г Ni в растворителе азеотропного состава она вообще отсутствует. Во всех опытах имеет место падение выхода *n*-аминотолуола. Скорость гидрирования в растворителе с 0,073 м.д. спирта несколько выше, чем в растворителе азеотропного состава, однако селективность по *n*-аминотолуолу ниже. Значения скоростей на скачкообразном участке согласуются с закономерностями скоростей гидрирования ДЭМК на модифицированном катализаторе с различным содержанием сульфида. В растворителе азеотропного состава добавки Na<sub>2</sub>S ведут себя как каталитический яд. В результате исследования активности никель-скелетных катализаторов было установлено, что в ходе данного жидкофазного каталитического процесса участвуют слабосвязанные формы водорода, как и в случае отдельного гидрирования ДЭМК. Образцы катализаторов были исследованы различными физико-химическими методами (РФА, РФЭС, ТГА). *n*-нитротолуол и ДЭМК в среде 2-пропанол-вода новых соединений и фаз переменного состава на поверхности катализатора не образуют.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (проект №1800) в лаборатории «Адсорбционных процессов и гетерогенного катализа» НИИ ТД и КХП*

### Литература

1. Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В., Изв. Вузов. Химия и хим. Технология, 2015, 58 (3), 36-41;
2. Лукин М.В., Прозоров Д.А., Улитин М.В., Вдовин Ю.А., Кинетика и катализ, 2013, 54 (4), 434-441.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ

Панюшкина-Жидких И.В., Подзорова Л.И.\*, Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Миклухо-Маклая, 6 [imikhalenko@mail.ru](mailto:imikhalenko@mail.ru)

\*Институт металлургии и материаловедения РАН, Москва, Ленинский пр.

Использование антибактериальных добавок серебра в виде ионов и наночастиц в хирургических цементах на основе полиакрилатов показывает хорошие результаты в эндопротезировании [1,2]. Возможным способом введения серебра является модифицирование диоксида циркония, который вводят в состав цемента как контрастирующее вещество. В данной работе  $ZrO_2$  был получен в контролируемом золь-гель синтезе длительностью 2 часа по реакции гидролиз-конденсации (прекурсор –  $ZrO(NO_3)_2$ , осадитель –  $NH_4OH$ ). Нитрат серебра в разных количествах вводили на поверхность частиц геля после его промывки водой и этанолом. В ходе синтеза контролировали рН и степень дисперсности частиц гидрогеля, а также частиц ксерогеля, используя метод светорассеяния. Затем образцы подвергали термическим обработкам и получали мезопористые аморфные и кристаллические порошки  $ZrO_2$ . Контрольный  $ZrO_2$  подвергался тем же процедурам, что и  $Ag/ZrO_2$ . Поверхностные свойства  $ZrO_2$  и  $Ag/ZrO_2$  тестировали по адсорбции красителей (метиленовый голубой – МГ и метиловый оранжевый – МО), рассчитанной по спектрам поглощения. Краситель МО титрует кислотные центры поверхности (AS), а МГ - основные центры.

Цель работы – определить влияние количества введенного серебра на содержание кислотно-основных центров в поверхностном слое  $ZrO_2$ .

Поверхность  $ZrO_2$  и  $Ag/ZrO_2$  не проявляла основных свойств: адсорбция МГ была пренебрежимо мала, тогда как кислотные центры присутствовали, и их количество значительно увеличивалось с повышением содержания серебра.

В таблице приведены значения адсорбции МО (в мкмоль/г) при двух начальных концентрациях  $C_1 = 60$  мкМ (1) и  $C_2 = 125$  мкМ (2), измеренные через 1 и 20 ч.

Длительность адсорбции	$C^0$	№ образца и весовой процент серебра от массы $ZrO_2$			
		1 – 0%	2 – 0,1 %	3 – 0,25 %	4 – 0,5 %
1 час	1	0,52	2,35	3,09	2,24
	2	3,28	6,31	11,5	4,3
20 часов	1	0,59	13,1	10,0	7,4
	2	17,3	15,2	<b>19,7</b>	9,5

При малом времени контакта адсорбция происходит на доступных центрах поверхности и при введении серебра их число возрастает в 5-6 раз в случае  $C_1^0$ . Равновесные значения адсорбции (через 20 ч) также повышаются у образцов  $Ag/ZrO_2$  по сравнению с  $ZrO_2$ , но в меньшей степени, приблизительно в 2-3 раза. При увеличении времени контакта адсорбция МО не изменяется в случае образца 1 с низким содержанием AS ( $ZrO_2$  и  $C_1^0$ ), однако у  $Ag/ZrO_2$  она больше уже в 20 раз. Величины адсорбции МО на образцах 1-3 составляют 15-20 мкмоль/г. У материала с высоким содержанием серебра кислотность поверхности понижена, из-за большей агломерации частиц  $ZrO_2$  и блокировки части AS, которыми являются ионы  $Ag^+$ .

Была также изучены антибактериальные свойства  $Ag/ZrO_2$  в модельных суспензиях *E. coli* и *бифидобактерий* (1:1) с 0,5 млн. бактерий в 10 мл 0,05% желатина.

Литература

1. [http://www.cito-priorov.ru/page\\_strukture\\_2otd.php](http://www.cito-priorov.ru/page_strukture_2otd.php)

2. I.I.Mikhalenko, I.V.Panushkina-Jidkyh, N.V.Zagorodny // Sviridov Readings.2012.Iss. 8.

## КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПАРОВ РАДИОЦЕЗИЯ

Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В.

ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева",  
125047, г. Москва, Миусская пл., 9. E-mail: migas56@yandex.ru

Радиоактивный изотоп цезия  $^{137}\text{Cs}$  с периодом полураспада более 30 лет является одним из главных компонентов радиоактивного загрязнения биосферы.

Целый ряд высокотемпературных процессов, например: остекловывание радиоактивных отходов (РАО), изготовление источников ионизирующего излучения (ИИИ), переработка облученного ядерного топлива (ОЯТ), сопровождается выделением радиоактивного цезия в парогазовой фазе. Для его улавливания применяется метод высокотемпературной фиксации образующегося на воздухе газообразного оксида цезия ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ) в различных алюмосиликатных матрицах с образованием устойчивых соединений:  $\text{CsAlSiO}_4$  (кальсилит) и  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  (поллуцит - природный минерал цезия).

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны керамические сорбенты для локализации паров радиоцезия на основе высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ), полученных по шликерной технологии методом дублирования ячеистой структуры ретикулированного пенополиуретана (ППУ), заключающимся в пропитке полимерной матрицы керамическим шликером и последующем высокотемпературном спекании его компонентов.

Далее на керамический каркас с размером ячеек 0,5-1,5 мм методом последовательной пропитки и термообработки из смеси алюмо- и кремнезелей наносится сорбционно-активный слой с развитой поверхностью, содержащий аморфные  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в заданном соотношении.

Определены условия, в которых при высокотемпературной хемосорбции паров цезия в интервале температур  $700\div 1000^\circ\text{C}$  образуется преимущественно наиболее устойчивый алюмосиликат цезия - поллуцит. На рис.1 показана типичная диаграмма по результатам элементного микроанализа поперечного среза образцов сорбента после поглощения цезия. Элементный состав новой фазы на поверхности среза близок к стехиометрическому составу, поллуцита (Табл.1).

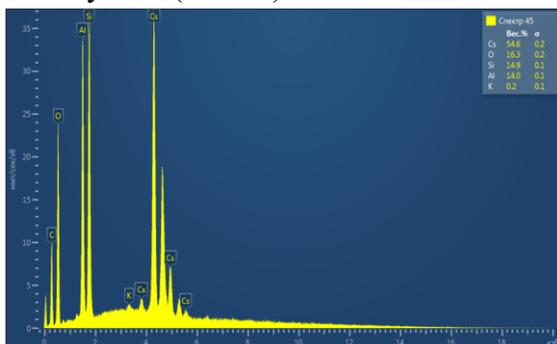


Рис.1. Диаграмма элементного анализа

Таблица 1. Состав образовавшегося алюмосиликата цезия

Элемент	Содержание, % масс.	
	$\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ,	диаграмма
Cs	42,6	40,0
Al	8,6	9,3
Si	18,6	18,6
O	30,8	30,0

Сорбционная емкость разработанных сорбентов в статических условиях при кальцинации стабильного  $\text{CsNO}_3$  и в динамике, при расходе газа-носителя 10 л/мин, составляет 0,08 - 0,20 г  $\text{Cs}_2\text{O}$ /г сорбента, или, в пересчете на активный слой – 0,3 - 0,7 г/г.

Разработанные сорбенты успешно испытаны в системе газоочистки производства ИИИ. Сорбент после "насыщения" цезием сохраняет свою ячеистую структуру и обладает достаточной прочностью для транспортирования, и безопасного длительного хранения.

## КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕЙСТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАДИОЙОДА

Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В.

ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет имени  
Д.И.Менделеева", 125047, г. Москва, Миусская пл., 9. E-mail: migas56@yandex.ru

Среди радиоактивных изотопов йода наибольшее внимание уделяется изотопам  $^{131}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 8,05$  суток) и «вечному»  $^{129}\text{I}$  ( $T_{1/2} = 1,57 \times 10^7$  лет), образующимся в ядерных реакторах из продуктов деления топлива. Первый из них является наиболее критичным с точки зрения радиационного поражения персонала АЭС и населения. Йод-129, несмотря на малую удельную активность  $(6,4-6,5) \cdot 10^6$  Бк/г, представляет серьезную биологическую опасность вследствие длительного периода полураспада и высокой мигрирующей способности. Находящийся в облученном ядерном топливе (ОЯТ) в различных химических формах  $^{129}\text{I}$  может выделяться в газовой фазе при проведении процессов механической и пирохимической обработки тепловыделяющих сборок.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны керамические сорбенты для локализации радиойода в молекулярной и наиболее трудносорбируемой органически связанной форме метилйодида. Сорбенты изготавливают нанесением на керамический каркас из высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) сорбционно-активного слоя на основе нитрата серебра методом пропитки и термообработки при температуре  $150-170^\circ\text{C}$ , а также металлического серебра методом химического осаждения.

Исследование эффективности керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов в процессе улавливания метилйодида проводили в потоке воздуха или аргона. Метку радиоактивного  $\text{I-131}$  вводили в стабильный йодистый метил в процессе изотопного обмена со стандартным раствором  $\text{Na}^{131}\text{I}$  без носителя. Активность отдельных блоков сорбента после испытаний  $A_i$  измеряли на гамма - рентгеновском спектрометре. Характерная кривая поглощения метилйодида в слое сорбента, импрегнированного  $\text{AgNO}_3$ , при температуре  $200 \pm 10^\circ\text{C}$ , показана на рис.1. Концентрации метилйодида в экспериментах изменялась в пределах  $150-1500 \text{ мг/м}^3$ . Расход газа-носителя  $10-600 \text{ л/час}$ .

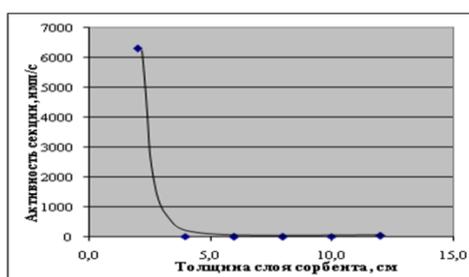


Рис.1. Зависимость активности от высоты слоя сорбента ( $\text{AgNO}_3$ )

Практически вся активность поглощенного  $\text{CH}_3\text{I}$  сосредоточена в первой секции сорбента толщиной 2 см. Эффективность очистки достигает 99,97%. Показано, что при температурах выше  $300^\circ\text{C}$ , когда начинается разложение как нитрата серебра, так и метилйодида, сорбционно-активным компонентом становится металл  $\text{Ag}$ , который при достаточном времени контакта связывает практически весь образовавшийся  $\text{I}_2$ . Разработанные сорбенты успешно прошли испытания в системе газоочистки технологических камер в процессе снятия оболочек твэлов при переработке ОЯТ.

## УЛАВЛИВАНИЕ ВОДОРОДА НА КЕРАМИЧЕСКИХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В.

ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева", 125047, г. Москва, Миусская пл., 9. E-mail: migas56@yandex.ru

Задача улавливания водорода в инертной среде является актуальной при очистке инертных газов от микропримесей и решается на практике окислением  $H_2$  на твердых окислителях с дальнейшей конденсацией паров воды. Однако применяемые окислители (например - таблетированный оксид меди) из-за небольшой доступной внешней поверхности связывают только около 30% водорода от стехиометрически возможного количества. Особый случай представляет собой локализация тритированного водорода в процессе переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), проводимой в среде аргона. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны твердые блочные окислители водорода и сорбенты для последующего поглощения паров воды на основе универсальных керамических высокопористых носителей, которые использовались при получении сорбентов для улавливания таких летучих продуктов деления, как радиойод и радиоцезий.

Применение керамических окислителей на основе корунда с нанесенным активным слоем из тонкодисперсного  $CuO$ , полученного методом выпаривания раствора гидратированного нитрата меди с последующим термолизом при температуре  $420^\circ C$ , позволяет резко повысить степень его использования до 99%. Для последующей сорбции паров воды применены аналогичные по структуре керамические сорбенты с активным слоем на основе одного из наиболее эффективных поглотителей - оксида кальция, нанесенного осаждением из водной суспензии гидроксикарбоната кальция с последующим термолизом при температуре  $900-1000^\circ C$ . Степень использования  $CaO$  - выше 50%. Удельная поверхность активного слоя обоих полученных материалов для локализации тритированного водорода составляет  $75-85 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Типичные временные зависимости концентрации водорода (ppm) в процессе окисления на блочных ВПЯМ с нанесенным  $CuO$  и влажности очищаемого от паров воды воздуха (по точке росы) на сорбентах с активным  $CaO$  приведены на рис. 1 и 2, соответственно.

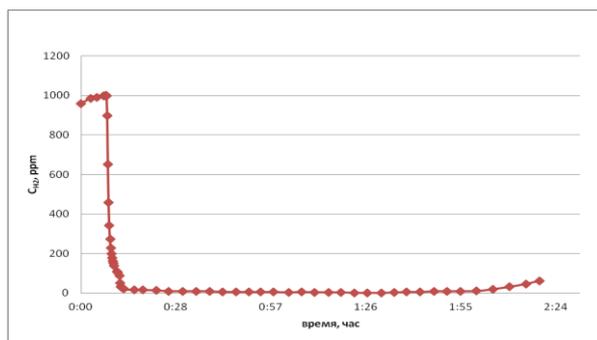
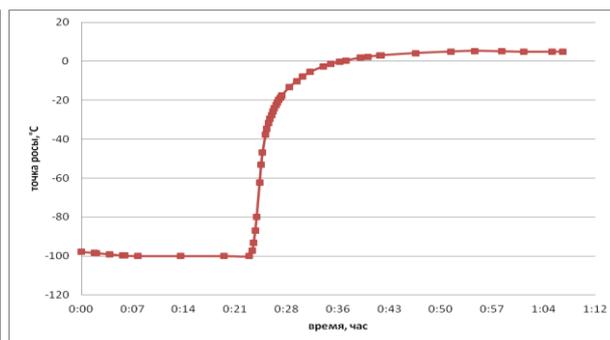


Рис.1. Изменение концентрации  $H_2$



## АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И ОКСИДА ЦЕРИЯ

Ланин С.Н., Банных А.А., Власенко Е.В., Николаев С.А.  
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет  
E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru

Основным промышленным процессом крупнотоннажного производства легких ненасыщенных соединений, таких как этилен, пропилен, бутены, и различных ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы) является пиролиз бензиновых фракций нефти и сжиженных углеводородных газов, при термических превращениях которых наряду с олефинами в небольших количествах образуются ацетиленовые и диеновые углеводороды. Наличие их в качестве примесей делает невозможным дальнейшее использование олефинов для процессов полимеризации. Так как ацетиленовые углеводороды отравляют катализаторы полимеризации этилена. В связи с этим одной из важнейших задач при подготовке сырья для получения различных полимеров является гидрирование диеновых и ацетиленовых углеводородов до алкенов. В промышленности для селективного гидрирования используются катализаторы на основе благородных металлов. Цена таких катализаторов долгое время была высока из-за значительного содержания металла (1-5%). Поэтому активно разрабатываются гетерогенные нанокатализаторы, содержащие незначительные количества благородных металлов (0,1-1%) в форме наночастиц. Кроме того, необходимым компонентом таких каталитических систем часто является оксид церия.

Цель работы заключалась в исследовании методом динамической сорбции адсорбционных свойств наноконпозитов состава  $\text{Au}(1\%)\text{-CeO}_x(0,71\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}(0,1\%)\text{-CeO}_x(0,07\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2(0,07\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ . В качестве адсорбатов использовали *n*-алканы (С6-С8), ацетонитрил, диэтиловый эфир, диоксан и тетрагидрофуран.

Из экспериментальных данных (удельные удерживаемые объемы ( $V_g'$ )) по методу Глюкауфа рассчитаны изотермы адсорбции при различных температурах (в интервале 100-170°C) и, используя модель Фрейндлиха, изостерические теплоты адсорбции при различных заполнениях поверхности. С ростом температуры удерживание сорбатов понижается, что свидетельствует о физическом характере адсорбции. Все изотермы изогнуты к оси адсорбции, что говорит о более сильном взаимодействии адсорбат – адсорбент, чем адсорбат – адсорбат. Это характеризует синтезированные наноконпозиты как высоко специфические адсорбенты.

Из изотерм адсорбции *n*-гексана при 100 °С по уравнению БЭТ рассчитали удельные поверхности  $s$ , м<sup>2</sup>/г. Обнаружено, что модифицирование поверхности исходного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  наночастицами привело к значительному (на 40%) уменьшению величин удельной поверхности. Рассчитав величины изостерических теплот адсорбции, определили электроноакцепторные (КА) и электронодонорные (КД) характеристики поверхностей адсорбентов-катализаторов. Так, в случае наноконпозита  $\text{CeO}_2(0,07\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  произошло снижение величины КА почти в 3 раза (с 0,67 до 0,23) по сравнению с исходным  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в то же время КД снизилась лишь на 14% (с 2,02 до 1,75). При последующем введении в такую систему наночастиц Au количестве 0,1% (конпозит  $\text{Au}(0,1\%)\text{-CeO}_x(0,07\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) величина КА возросла в 1,6 раза (с 0,23 до 0,37), а КД снизилась еще на 20% (с 1,75 до 1,4). При переходе к наноконпозиту  $\text{Au}(1\%)\text{-CeO}_x(0,71\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит одновременное снижение КА в 2,5 раза (с 0,37 до 0,15), и КД еще на 43% (с 1,40 до 0,80). Таким образом, поэтапное модифицирование поверхности  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  наночастицами  $\text{CeO}_x$ , а затем Au приводит к очень существенным изменениям донорно-акцепторных свойств поверхностей адсорбентов-катализаторов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Научной Школы 14.120.14.3171-НШ и гранта РФФИ № 13-03-00320.*

## ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ВОДЫ АЛЮМОФОСФАТОМ SAPO-34: ОПТИМИЗАЦИЯ АДСОРБЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ТЕПЛОТЫ

Гирник И.С., Аристов Ю.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

г. Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева 5, индекс 630090

Email: aristov@catalysis.ru

В связи с серьёзными экологическими проблемами, вызванными растущим потреблением органического топлива, всё большее значение приобретает энергосбережение, в частности, утилизация тепловых отходов промышленности, транспорта и ЖКХ, а также использование возобновляемых источников энергии. Поскольку температурный потенциал этих новых источников тепла гораздо ниже, чем получающийся при сжигании органического топлива, это открывает новые возможности применения адсорбционных процессов для запасания/преобразования теплоты.

Целью данного исследования является изучение динамики изобарической адсорбции воды кремний-замещённым алюмофосфатом SAPO-34, который считают перспективным для адсорбционного преобразования тепла с низким температурным потенциалом (80-120°C) [1]. Особенность этого исследования состоит в том, что процесс адсорбции паров воды инициировали не повышением их давления над адсорбентом при постоянной температуре, а быстрым охлаждением подложки с адсорбентом при постоянном давлении пара [2]. Это имитирует условия изобарических стадий реального цикла адсорбционного преобразователя теплоты (АПТ) и позволяет корректно изучить влияние на динамику АПТ размера гранул SAPO-34, толщины его слоя, температуры и др.

Адсорбент размещали на металлической подложке в виде плоского слоя гранул фиксированного размера (от 0.2 до 0.9 мм) – свободно лежащих, либо склеенных с помощью связующего (псевдобемита). Толщину слоя варьировали от 0.2 до 1.8 мм, поддерживая массу адсорбента постоянной (310 мг). Адсорбцию инициировали резким охлаждением подложки с 66 до 30°C при  $P(H_2O) \approx 12.3$  мбар, десорбцию – резким нагревом с 46 до 90°C при  $P \approx 42.4$  мбар. Эти граничные условия соответствуют типичному циклу адсорбционного кондиционирования воздуха.

Получены следующие основные результаты: 1) начальный участок кинетических кривых близок к экспоненциальному; 2) при одинаковых значениях отношения  $(S/m) =$  (площадь теплопереноса/масса адсорбента) кинетические кривые близки и не зависят от размера гранул; 3) для консолидированного слоя начальная скорость адсорбции может возрасти в несколько раз по сравнению со свободным слоем за счет более эффективного от/подвода теплоты ад/десорбции. Показано, что начальная удельная мощность процесса линейно зависит от величины  $(S/m)$ :  $W [кДж/кг] = A \cdot (S/m)$ , где  $A = 4.4$  и  $4.9$  кВт/м<sup>2</sup> для адсорбции и десорбции, соответственно (см. рисунок).

Полученные результаты позволяют дать полезные рекомендации по улучшению динамики АПТ за счет выбора оптимальной величины  $(S/m)$ , размера гранул, конверсии и длительности фаз адсорбции и десорбции.

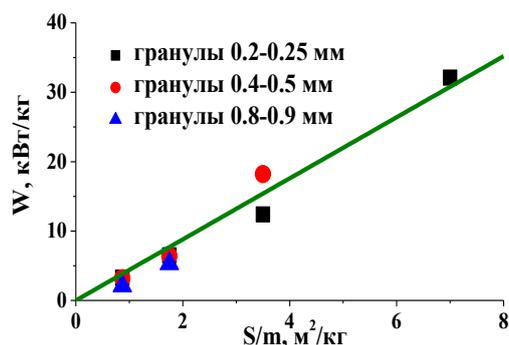


Рис. Зависимость начальной удельной мощности адсорбции  $W$  от величины  $(S/m)$ .

[1] H. Kakiuchi et al, J. of Chemical Engineering of Japan, V. 31 N. 4 (2005), P. 273-277.

[2] Yu.I. Aristov et al, Int. J. of Heat and Mass Transfer, V. 51 (2007), P. 4966-4972.

# ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ С ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ В ФОРМЕ ЛИСТОВОГО И ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛОВ

Гладышева Т.В.<sup>1</sup>, Суворова Ю.А.<sup>1</sup>, Гатапова Н.Ц.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НОЦ ФГБОУ ВПО «ТГТУ» - ОАО «Корпорация «Росхимзащита»,

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

392000 Тамбов, ул. Советская, 106

E-mail: tamaris55@mail.ru

В настоящее время интенсивно развиваются технологии создания полимерно-неорганических композиционных материалов. Данное направление открывает возможности разработки новых материалов, сочетающих свойства полимерной матрицы (гибкость, устойчивость к механическим воздействиям и др.) и неорганического наполнителя.

Для изготовления композиционных сорбционно-активных материалов диспергировали порошок поглотителя (гидроксида кальция) в раствор фторполимера. Дисперсию для получения листовых материалов наносили на полимерную основу, в качестве которой использовали различные тканые, нетканые, или пористые материалы с низкой поверхностной плотностью (спанбонд, полимерные сетки и др.). Волокнистый поглотитель формовали методом электроспиннинга.

Исследовали удельную поверхность и пористость образцов поглотителя с полимерным связующим в форме листового и волокнистого материалов, а также зарубежного листового хемосорбента ExtendAir (США) и отечественного гранулированного химического поглотителя известкового ХП-И ГОСТ 6755-88.

Значения удельной поверхности ( $S_{БЭТ}$ ) и характеристики пористой структуры (диаметр пор  $d$ ) представлены в таблице.

Удельная поверхность и пористость поглотителей на основе гидроксида кальция

№	Образец	Содержание полимерного связующего, % масс.	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм
1	Листовой	15	12,4	3,1
2	Волокнистый	20	26,7	3,3
3	ExtendAir, лист	12	8,1	25,2
4	ХП-И, гранулы	-	11,3	17,9

Композиционные хемосорбенты в форме волокнистого материала имеют площадь удельной поверхности в 2 - 3 раза больше, чем листовые и гранулированные аналоги.

Изотермы сорбции-десорбции паров азота на исследованных образцах относятся ко II структурному типу, в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для непористых или макропористых материалов.

Исследование листовых и волокнистых поглотителей в динамическом потоке воздуха с повышенным содержанием CO<sub>2</sub> (4 % об.) показало, что сорбционная емкость разработанных образцов в 1,2 – 2 раза выше, чем у известковых хемосорбентов марок ExtendAir и ХП-И. Количество поглощенного волокнистым образцом CO<sub>2</sub> в 1,6 - 3 раза больше, чем листовым.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части (ГЗ № 2014/219, проект № 995).*

# КИНЕТИКА ХЕМОСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ КО<sub>2</sub>, ОСАЖДЕННОМ НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТОЙ МАТРИЦЕ

Гладышева Т.В., Дворецкий С.И., Гладышев Н.Ф., Плотников М.Ю.  
*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»*

Для химической регенерации воздуха в замкнутых системах жизнеобеспечения и в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека широко применяется надпероксид калия КО<sub>2</sub> в виде гранул, таблеток, блоков. Авторы [1] получили новый регенеративный продукт в форме пластин, состоящих из хаотически переплетенных стеклянных волокон (стекломата), покрытых нанокристаллическим КО<sub>2</sub>. Особое внимание уделено регенерационным характеристикам в динамических условиях газовой смеси с повышенной концентрацией диоксида углерода.

Реальные условия эксплуатации средств регенерации воздуха предполагают также их использование и при отсутствии энергетики, т.е. без побудителей расхода очищаемого воздуха, поэтому представляет интерес исследование хемосорбционных свойств нового продукта в статических условиях естественной конвекции в среде повышенной концентрации СО<sub>2</sub>.

В настоящей работе исследована кинетика хемосорбции диоксида углерода и выделения кислорода в условиях естественной конвекции при температурах 20 и 5 °С, нанокристаллическим КО<sub>2</sub>, осажденном на стекловолокнистой матрице. Исследования кинетики поглощения СО<sub>2</sub> и выделения кислорода регенеративным продуктом проводили в герметичном реакторе объемом 24 м<sup>3</sup> при подаче СО<sub>2</sub> 100 дм<sup>3</sup>/ч, отборе кислорода из реактора 112 дм<sup>3</sup>/ч и температуре окружающей среды 5 и 20 °С.

Для определения кинетических параметров процесса по экспериментальным данным рассчитывали скорости выделения кислорода и поглощения диоксида углерода и степень превращения продукта по СО<sub>2</sub> и кислороду.

Скорость поглощения диоксида углерода регенеративным продуктом при температурах 20 и 5 °С хорошо описываются стенными уравнениями. Скорость выделения кислорода до степени превращения 0,6 постоянна, затем линейно снижается до нуля. Обработку данных проводили по известному «уравнению сжимающейся сферы».

По уравнению Аррениуса оценена энергия активации процессов поглощения диоксида углерода и выделения кислорода. Для реакции выделения кислорода по реакции  $2\text{КО}_2(\text{тв}) + \text{Н}_2\text{О}(\text{газ}) = 2\text{КОН}(\text{тв}) + 1,5\text{О}_2$  энергия активации составила 60 кДж/моль, для поглощения диоксида углерода по реакции  $2\text{КОН}(\text{тв}) + \text{СО}_2(\text{газ}) = \text{К}_2\text{СО}_3(\text{тв}) + \text{Н}_2\text{О}$  13 кДж/моль. Для проверки предложенной физической модели проведены расчеты концентрации диоксида углерода и кислорода при других параметрах процесса. До степени превращения 60-70% экспериментальные значения концентрации диоксида углерода хорошо совпадают с расчетом, а для концентрации кислорода расчетные и экспериментальные значения совпадают при всех значениях концентраций.

## Литература

1. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. и др. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратное оформление. М.: Изд. «Машиностроение-1», 2007. 156 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части (ГЗ № 2014/219, проект № 995).*

## ВЛИЯНИЕ ИНКОРПОРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ГЕЛЕВОГО ПОЛИМЕРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ

Вольфович Ю.М., Дзязько Ю.С. \*, Пономарева Л.Н. \*, Ильин В.Г. \*\*, Цирина В.В. \*\*, Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Беляков В.Н.\*

\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, 119071, Москва, РФ, [yuvolf40@mail.ru](mailto:yuvolf40@mail.ru)

\*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, пр. акад. Палладина 32/34, 03680, Киев, Украина, [dzyazko@gmail.com](mailto:dzyazko@gmail.com)

\*\*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, пр. Науки 31, 03028, Киев, Украина

Методами капиллярной конденсации и эталонной контактной порометрии изучена эволюция набухания полимерной составляющей органо-неорганических ионитов в воде. Исследовали материалы: (I) сильнокислотный гелевый стиролдивинилбензолный катионит (8 % ДВБ), и органо-неорганические катиониты на основе этой матрицы, содержащие: (II) нативные глобулярные наночастицы (4-20 нм) гидрофосфата циркония (ГФЦ) и их агрегаты, (III) только агрегаты. Установлено, что неагрегированные частицы, располагающиеся в транспортных порах матрицы (кластерах и каналах) можно формально рассматривать как дополнительный сшивающий агент – их введение приводит к увеличению давления набухания полимера (≈на 25 %). В то же время агрегаты в макропорах понижают давление набухания.

Для композита III уменьшение размера транспортных пор матрицы (снижение подвижности противоионов) и частичное их исключение из переноса (уменьшение концентрации носителей заряда) приводит к уменьшению электропроводности H-формы (табл.). Композит II демонстрирует увеличение электропроводности вследствие вовлечения в перенос противоионов функциональных групп ГФЦ. Такой ионит демонстрирует повышенную емкость до проскока и сорбирует преимущественно ионы Ni<sup>2+</sup> из комбинированных растворов в более широком диапазоне концентраций, чем материал, содержащий только агрегаты. Последний, несмотря на более высокое содержание фосфора и групп –ОРОЗН<sub>2</sub>, теряет преимущества перед немодифицированным ионитом при исходной концентрации Ni<sup>2+</sup> 1 моль м-3 вследствие более низкой обменной емкости и более низкой подвижности сорбированных ионов.

Таблица Электропроводность ионитов и извлечение Ni<sup>2+</sup> раствора, содержащего также Ca<sup>2+</sup> (1.3 моль м-3) и Mg<sup>2+</sup> (0.5 моль м-3)

Ионит	А	Начальная концентрация Ni <sup>2+</sup> – 0.08 моль м-3			Начальная концентрация Ni <sup>2+</sup> – 1 моль м-3		
		В	С	Д	В	С	Д
исходный	0.2	96	0.20	0.006	98	0.86	0.029
содержащий неагрегированные и агрегированные наночастицы	0.6	98	0.05	0.017	99	0.5	0.063
содержащий только агрегаты	0.1	98	0.05	0.011	98	1.1	0.030

А – электропроводность, Ом-1 м-1; В – степень извлечения Ni<sup>2+</sup>, %; С – соотношение концентраций Ni<sup>2+</sup> и ионов жесткости в растворе на выходе из колонки; Д – емкость до проскока по Ni<sup>2+</sup>, моль см-3.

## АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ АЭРОГЕЛЕМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ТЕРМООБРАБОТАННЫМ В АЗОТЕ И ВОДОРОДЕ

Гранкина Т.Ю.<sup>1</sup>, Маркова Е.Б.<sup>1,2</sup>, Красильникова О.К.<sup>1</sup>, Стерхов Н.В.<sup>1</sup>, Хозина Е.В.<sup>1</sup>

1. ФГБУН ИФХЭ им. Фрумкина РАН, Россия, Москва, e-mail: krasilnikovaok@inbox.ru

2. ФГАОУВО «Российский университет дружбы народов», Россия, Москва, М-Макляя, б. 117198. e-mail: EBMarkova@gmail.com.

Нановолокнистый (диаметр нитей 5 нм) аэрогель оксида алюминия имеет высокую удельную поверхность 259 м<sup>2</sup>/г, низкую плотность 0.004 г/см<sup>3</sup> и после высокотемпературной активации водородом является высокоэффективным и высокоселективным катализатором крекинга пропана в этилен. Ранее нами было показано, что высокотемпературная активация водородом приводит к появлению каталитической активности в результате самоорганизации аморфных нитей оксида алюминия в нанокристаллические нанотрубки η- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметром 30 нм. Высокотемпературная обработка нановолокон в атмосфере инертного газа или воздуха не приводит к появлению каталитической активности и самоупорядочению волокон. Поскольку при высокотемпературной обработке водородом происходит дегидратация поверхности волокон представляется интересным определить изменения количества полярных активных центров при самоупорядочении нитей в нанотрубки.

Для этого с помощью кварцевых пружинных весов Мак-Бена были измерены изотермы адсорбции паров воды на свежеприготовленных нановолокнистых аэрогелях в интервале от 0 до P/P<sub>s</sub> = 0.99, а также после высокотемпературной температурной обработки как в атмосфере водорода, так и в инертном газе (азот). Для определения количества первичных адсорбционных центров (ПАЦ) использовали сравнительный метод исследования изотерм адсорбции паров воды.

Сравнительные графики характерны для мезопористых адсорбентов и представляют собой прямые линии, исходящие из начала координат, количество ПАЦ определяли из тангенса угла наклона начальных участков, а далее появляется излом прямой в сторону уменьшения угла наклона с последующим линейным участком. Адсорбция паров воды на ПАЦ идет по механизму независимого кластерообразования. А так как расстояние между ПАЦ больше критического размера кластеров молекул воды адсорбированных на поверхности, то рост кластеров происходит независимо друг от друга вплоть до предельной величины адсорбции.

Таблица 1. Характеристики адсорбции паров воды на аэрогелях.

Образец	Предельная адсорбционная емкость, ммоль/г	Число ПАЦ, ммоль/г	Среднее число молекул в кластере	Удельная адсорбционная емкость, мкмоль/м <sup>2</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>исх</sub>	19,68	0,30	64	78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> 1200 К	19,33	0,38	51	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> 1150 К	16,95	0,26	65	76

Из анализа данных таблицы 1 видно, что активация током водорода способствует уменьшению количества кислородосодержащих центров, в то время как высокотемпературная обработка в инертном газе приводит к увеличению количества ПАЦ.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ефремов Е.В., Филиппов Д.В., Барбов А.В.  
 ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»  
 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7  
 e-mail: [physchem@isuct.ru](mailto:physchem@isuct.ru).

Адсорбционным методом проведены исследования структуры и физико-химических свойств палладиевых катализаторов, используемых в процессах жидкофазной гидрогенизации. В работе использовали образцы катализаторов - палладий на носителях с содержанием металла от 2.5 до 10% (масс). Катализаторы получены путем адсорбционного осаждения переходного металла из растворов хлористого палладия на поверхность носителей с последующим химическим восстановлением ионов металла формиатом натрия. В качестве носителей использовали активированный уголь (катализаторы Pd/C) и комбинированный носитель, состоящий из глинозема  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и угля (катализаторы Pd/2%С/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Пористую структуру катализаторов изучали по низкотемпературной адсорбции азота классическим объемным методом на анализаторе пористости материалов SA 3100 фирмы «Beckman Coulter». Результаты исследований позволили построить изотермы адсорбции и десорбции, а также гистограммы распределения пор по размерам. Параметры структуры рассчитаны по изотермам адсорбции согласно теории Ленгмюра, БЭТ, ТОЗМ, сравнительным t-методом. Результаты представлены в таблице.

Пористая структура палладиевых адсорбентов

Катализаторы	V, см <sup>3</sup> /г	S*, см <sup>2</sup> /г	S, см <sup>2</sup> /г	d <sub>пор</sub> , нм	t-график		
					S <sub>мезопор</sub> , см <sup>2</sup> /г	S <sub>микропор</sub> , см <sup>2</sup> /г	V <sub>м</sub> , см <sup>3</sup> /г
10%Pd/C	0.326	656.7	606.7	1.29	279.1	327.5	0.143
7.5%Pd/C	0.404	734.4	710.0	1.36	407.1	302.1	0.130
5%Pd/C	0.437	757.6	757.6	1.36	425.1	315.5	0.134
2.5%Pd/C	0.428	818.8	752.2	1.36	335.6	416.6	0.183
0%Pd/C	0.416	822.8	754.8	-	334.3	416.9	0.184
7.5%Pd/2%С/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.032	15.3	15.7	-	17.5	-	-
5%Pd/2%С/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.031	14.6	14.5	-	21.5	-	-
0%Pd/2%С/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.030	5.0	6.6	-	24.8	-	-

V и V<sub>м</sub> - соответственно общий объем, занимаемый порами и объем микропор; S и S\* - соответственно величины удельной поверхности образцов, рассчитанных многоточечным методом по теории БЭТ и по модели адсорбции Ленгмюра, d<sub>пор</sub> – усредненный диаметр пор; S<sub>мезопор</sub> и S<sub>микропор</sub> – соответственно удельная поверхность мезопор и микропор.

Установлено, что характеристики структуры адсорбентов зависят от количества нанесенного активного металла и природы носителя. Для образцов Pd/C в структуре преобладали микропоры, доля которых составляла от 43 до 44%. Величины их удельной поверхности составляют 606-755 см<sup>2</sup>/г. Катализаторы Pd/2%С/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являются адсорбентами с непористой структурой и удельной поверхностью около 15 см<sup>2</sup>/г. При незначительном содержании металла в катализаторе его структура практически не отличалась от исходного адсорбента. С ростом концентрации каталитически активного металла наблюдается уменьшение поверхности адсорбента и общего объема пор.

## АДСОРБЦИЯ CO<sub>2</sub> НА КАРКАСНЫХ КОБАЛЬТ И НИКЕЛЬ-ЦИРКОНИЙ ФОСФАТАХ С ОБРАБОТКАМИ В ВЧ-ПЛАЗМЕ H<sub>2</sub> И Ar

Данилова М.Н., Касаткин Е.М., Пылинина А.И., Ягодский В.Д., Михаленко И.И.  
 Российский университет дружбы народов, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6  
[pylinina@list.ru](mailto:pylinina@list.ru)

Состав сложных ортофосфатов циркония, изоструктурных двойному фосфату NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> /NZP/, легко варьировать, замещая полностью или частично ионы Na<sup>+</sup> и Zr<sup>4+</sup>. Соединения семейства NZP, относящиеся к твердым электролитам NASICON, проявляют каталитическую активность в реакциях кислотного и окислительно-восстановительного типа. Двойные фосфаты с Ni и Co были получены нами золь-гель методом с последующими обработками при высоких температурах для стабилизации структуры NASICON (данные РФА).

Цель работы – оценить влияние обработок в высокочастотной (ВЧ) плазме водорода и аргона на адсорбционные характеристики двойных фосфатов Ni<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Co<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в отношении диоксида углерода.

Были получены изотермы адсорбции CO<sub>2</sub> в интервале температур 243–273К методом натекания газа через калиброванный капилляр, а также изучена термодесорбция CO<sub>2</sub> с использованием вакуумной установки. Адсорбция CO<sub>2</sub> на исходной поверхности и после обработки ВЧ-плазмой H<sub>2</sub> возрастает с ростом температуры, т.е. носит активированный характер, что можно объяснить диффузией молекул адсорбата в каналы проводимости фосфата. После обработки в ВЧ-плазме Ar происходит перестройка поверхностного слоя с разрыхлением и «расширением» каналов трехмерной структуры M-NZP, что облегчает доступность центров адсорбции, поэтому адсорбция снижается с ростом температуры, а количество адсорбированного CO<sub>2</sub> (N<sub>max</sub>) при 273 К в случае Ni-NZP увеличивается в 7 раз. Энергия активации термодесорбции с поверхности Ni-NZP не удаляемых откачкой молекул CO<sub>2</sub> уменьшается после обработок фосфата высокочастотной плазмой. Из табл. видны различные и общие проявления эффекта ВЧ-плазмы в H<sub>2</sub> и Ar для адсорбции CO<sub>2</sub> на M-NZP.

**Таблица.** Характеристики адсорбции и десорбции CO<sub>2</sub> на Me<sub>0,5</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Образец	Ni <sub>0,5</sub> Zr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			Co <sub>0,5</sub> Zr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		
	исходный	ВЧ – H <sub>2</sub>	ВЧ – Ar	исходный	ВЧ – H <sub>2</sub>	ВЧ – Ar
N <sub>max</sub> × 10 <sup>-16</sup> , молекул/г	1,5	1,6	10	11	15	6,8
Тепловой эффект, кДж/моль	-11,6	-14,9	+11,1	-30,3	-25,0	+16,5
E <sub>а(десорбции)</sub> , кДж/моль	50	22	13	23	10	24

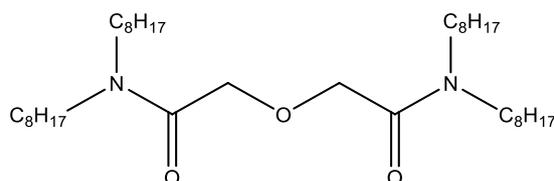
По данным адсорбции CO<sub>2</sub> установлено, что замена иона-модификатора Ni<sup>2+</sup> на ион большего радиуса Co<sup>2+</sup> оказывает существенное влияние на характеристики адсорбции как на исходной, так и модифицированной плазмой поверхности. Наибольшее влияние на адсорбционную способность кобальт-цирконий фосфата оказывает аргоновая ВЧ-плазма: после обработки образца в плазме аргона происходит перестройка структуры поверхности фосфата, появляются центры с низкой теплотой адсорбции, а общее количество адсорбированного CO<sub>2</sub> многократно увеличивается. В случае кобальт-цирконий фосфата наибольшее влияние на адсорбционные характеристики поверхности оказывает ВЧ-плазма водорода: общее количество адсорбированного CO<sub>2</sub> возрастает в 1,5 раза, энергия активации десорбции уменьшается в 2 раза.

## СОРБЦИЯ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И АКТИНОИДОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАОКТИГЛИКОЛЬАМИДА

Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский пр., 31, к. 4, [vmilyutin@mail.ru](mailto:vmilyutin@mail.ru)*

В настоящее время в процессах экстракции радиоактивных редкоземельных (РЗЭ) и актиноидов широко используются экстрагенты на основе диамидов дигликолевой кислоты. Признано, что наилучшими экстракционными свойствами среди них обладает N, N, N', N' – тетра-*n*-октилдигликольамид (TODGA, ДГА), структурная формула которого приведена ниже:



Сорбенты на основе ДГА получают, как правило, путем импрегнирования полимерной матрицы органическим экстрагентом. Так, компанией «Triskem International» (Франция) выпускается сорбент, полученный путем импрегнирования матрицы стиролдивинилбензольного сополимера жидким ДГА (сорбент марки DGA Resin). Указанный сорбент используется в аналитических целях для выделения и разделения РЗЭ и ТПЭ, пар Sr/Y, Ra/Ac и других радиохимических задач.

В настоящее время на рынке появились образцы сорбентов на основе тетра-*n*-октилдигликольамида (ДГА) российского производства: ВАУ-1М (ООО «Сорбент-Технологии», г. Москва) и AXIONIT MND (ЗАО «Аксион-РДМ», г. Пермь) с различным содержанием ДГА.

Экспериментально было определено, что сорбенты на основе ДГА российских производителей обладают высокой сорбционной емкостью по ионам  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  в широком диапазоне концентраций азотной кислоты (до 6,0 моль/дм<sup>3</sup>) и по сорбционным характеристикам не уступают зарубежному аналогу. Показано, что статическая емкость сорбентов увеличивается с ростом содержания ДГА в твердой фазе, а также с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе. Различное поведение ионов РЗЭ и актиноидов в растворах азотной кислоты различных концентраций позволяет проводить эффективное разделение пар ионов РЗЭ<sup>3+</sup>/ $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{Th}^{4+}$ / $\text{UO}_2^{2+}$ . Определены условия десорбции РЗЭ (европия) разбавленными растворами  $\text{HNO}_3$  или комплексонов (ДТПА). Установлено, что сорбенты обладают стабильными сорбционными характеристиками при использовании в многоциклическом режиме «сорбция-десорбция». Показано, что сорбент на основе ДГА, полученный путем совместной сополимеризации стирола, дивинилбензола и ДГА (ТВЭКС марки AXIONIT MND 40Т), обладает лучшими сорбционными и кинетическими характеристиками, по сравнению с сорбентами, полученными методом импрегнирования готовой полимерной матрицы (ВАУ-1М, AXIONIT MND). Экспериментами на модельных и реальных растворах показана возможность использования российских сорбентов на основе ДГА для извлечения америция из технологических продуктов радиохимического производства сложного солевого состава.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОСВОЕННЫХ К ПРОМЫШЛЕННОМУ ВЫПУСКУ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖРО

<sup>1</sup>Маслова М.В., <sup>1</sup>Герасимова Л.Г., <sup>2</sup>Чугунов А.С.

<sup>1</sup>ФГБУ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.  
И.В. Тананаева, 184200 Апатиты, Мурманской обл., Ферсмана 26а, академгородок,  
e-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический  
университет), 190013 Санкт-Петербург, Московский проспект 26а,  
e-mail: tchuginov@mail.ru

В общем случае жидкие радиоактивные отходы являются сложными растворами, содержащими ионы щелочных и щелочноземельных металлов, поступающих в ЖРО с технической водой и реагентами и ионы 3d-металлов, являющиеся продуктами коррозии конструкционных материалов и растворения поверхностей оборудования при проведении его дезактивации. Основные радионуклиды, определяющие биологическую опасность этого типа техногенных вод, – продукты деления ядерного топлива <sup>90</sup>Sr и <sup>134,137</sup>Cs, активированные продукты коррозии <sup>54</sup>Mn и <sup>60</sup>Co, присутствуют в ЖРО в несоизмеримо меньших количествах, чем их химические аналоги. В процессе дезактивации технологических растворов первыми в фазу ионита переходят преимущественно макрокомпоненты, значительное превалирование концентрации которых обеспечивает высокую скорость их перехода в матрицу сорбента и, следовательно, конкурентное преимущество в борьбе за сорбционные центры. Поддержание концентрации ионов цветных и тяжелых металлов в растворах сложного и нерегулярного состава на уровне 0,1-1,0 мкг/дм<sup>3</sup> способны обеспечить только системы сорбционной очистки, использующие в качестве фильтрующей загрузки материалы, проявляющие селективность к целевым компонентам. К таким сорбентам относятся фосфаты титана, высокая селективность которых обусловлена возможностью ионогенных групп образовывать достаточно прочные комплексные соединения с подлежащими извлечению ионами. Различия в константах устойчивости ионов металлов в фазе сорбента формируют порядок их проявления в фильтрате. Не способные к образованию прочных комплексных форм, ионы s-металлов первыми проявляются в фильтрате. Такое поведение характерно для фронтальной хроматографии, обусловленное первоначальным накоплением всех сорбируемых компонентов с последующим вытеснением слабосвязанных металлами, образующими более прочные соединения с функциональными группами. Использование предвключенного регенерируемого фильтра позволяет надежно удалять из поступающего на дезактивацию технологического раствора ионы поливалентных металлов. Вместе с тем, испытания показали, что выделение радионуклидов коррозионного происхождения <sup>54</sup>Mn, <sup>60</sup>Co при высоких значениях концентраций электролита на фосфатах титана происходит достаточно эффективно, что обусловлено фиксацией ионов цветных металлов в фазе сорбента преимущественно в виде малодиссоциированных комплексных форм. Перераспределение ионов между различными формами в сорбенте приводит к уменьшению доли ионной формы сорбируемых ионов по отношению к равновесному значению, способствуя увеличению динамической обменной емкости по сравнению с ионами s-металлов. Именно это обстоятельство делает неорганические фосфорнокислотные катиониты достаточно универсальными материалами для организации очистки ЖРО нерегулярного состава.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В ГЕРМЕТИЧНЫХ ОБИТАЕМЫХ ОБЪЕКТАХ

Дворецкий С.И., Плотников М.Ю., Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф.  
*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»  
392000 Тамбов, ул. Советская, 106  
E-mail: topt@topt.tstu.ru*

Регенерация воздуха в герметичных обитаемых объектах представляет собой сложный физико-химический процесс, включающий хемосорбцию надпероксидом калия диоксида углерода, выделяемого при дыхании людей, и поддержание концентрации кислорода в газодыхательной смеси на комфортном для дыхания человека уровне (не менее 19 об. % по кислороду и не более 1 % по диоксиду углерода).

В качестве хемосорбента использовали регенеративный продукт в форме пластин, состоящих из нанокристаллического  $\text{KO}_2$ , осажденного на стекловолоконистой матрице (стекломате). В состав регенеративного продукта входят:  $\text{KO}_2$  – 63 % вес.,  $\text{KOH}$  – 25,2 % вес.,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 1,8 % вес., остальное – пористая стекловолоконистая матрица.

Пластины регенеративного продукта (по 2-3 шт.) последовательно соединяли в ленты и размещали в хемосорбционном реакторе из фторопластовой пленки.

Исследования процесса хемосорбции надпероксидом калия диоксида водорода и выделения кислорода проводили на экспериментальном стенде с использованием нового реактора при различных значениях температуры (от 5 до 40 °С) и влажности газовой смеси (от 64 до 88 %), площади поверхности (3 м<sup>2</sup> и 4 м<sup>2</sup>) регенеративного продукта в хемосорбционном реакторе, скорости подачи и отбора диоксида углерода и кислорода в объем и из объема герметичной камеры, имитирующей дыхание группы людей, находящихся в герметично замкнутом объеме. Расход газовой смеси через реактор устанавливался равным 20 м<sup>3</sup>/ч.

В ходе проведенных исследований установлена сорбционная емкость хемосорбента, которая в зависимости от условий окружающей среды составила от 90 дм<sup>3</sup>/кг до 230 дм<sup>3</sup>/кг. Определено практическое значение максимальной сорбционной емкости регенеративного продукта по диоксиду углерода. Показано, что процесс поглощения диоксида углерода лимитируется процессом внешнего массообмена, а на скорости процессов поглощения диоксида углерода и выделения кислорода в значительной мере оказывают влияние влажность и температура газовой смеси.

Разработаны и исследованы различные конструкции хемосорбционного реактора (с различным числом регенеративных пластин) и блока химической регенерации воздуха, которые надежно обеспечивают благоприятную атмосферу в герметичном обитаемом объекте при создаваемой нагрузке на реактор (четыре человека), соответствующей поглощению 100 дм<sup>3</sup>/ч диоксида углерода и выделению 112 дм<sup>3</sup>/ч кислорода в течение пяти часов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части (ГЗ № 2014/219, проект № 995).*

## ИНДИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ДЭС В АДГЕЗИОННОМ КОНТАКТЕ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

Бардышев И.И., Гольданский А.В., Котенев А.В., Цивадзе А.Ю.  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. E-mail: bardyshev@phychel.ac.ru

При установлении адгезионного контакта "металл-полимер" на границе раздела фаз происходит перераспределение заряда, приводящее к возникновению в контакте двойного электрического слоя (ДЭС). Однако обнаружение электрического заряда требует предварительного разрушения адгезионного контакта. Недостатком метода термостимулируемой деполяризации (ТСД) является нежелательная процедура нагрева образца, что может приводить к деструкции полимера. В данной работе предложен принципиально новый неразрушающий метод контроля, основанный на прохождении потока позитронов через зону контакта и измерении параметров угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов (УКАИ). В настоящей работе развит подход, позволяющий изучить параметры ДЭС на границе раздела (сталь-3)- высокоомный диэлектрик (полимер  $\rho=10^{14}$  ом·см) в отсутствие приложенного внешнего электрического поля. Использовали образцы в виде пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом толщиной 20 мкм, нанесенные на массивную подложку из стали-3. В качестве источника позитронов использовался изотоп Na-22 со средней энергией испускаемых частиц 0,3 МэВ. Толщина пленки полимера составляла 20 мкм. При такой толщине около половины потока позитронов из источника поглощается в пленке, а остальные пройдут сквозь пленку и аннигилируют в массивной подложке. Экспериментальная кривая УКАИ  $S(\theta)$  представляет собой сумму кривых для материала пленки ( $C_f$ ) и подложки ( $C_s$ ):  $S(\theta) = P_f C_f + (1 - P_f) C_s$ , где  $P_f$  - доля позитронов, аннигилирующих в пленке. Величину  $P_f$  можно рассчитать, используя известный массовый коэффициент поглощения позитронов  $\alpha=39\text{см}^2\text{г}^{-1}$ . Если на границе раздела "пленка-подложка" присутствует электрическое поле, обусловленное ДЭС, и вектор напряженности поля  $E$  в зоне контакта направлен против движения потока позитронов (пленка заряжена отрицательно, подложка положительно), часть позитронов, имеющих энергию меньшую, чем разность потенциалов, затормозится и будет отражена в пленку. При этом доля позитронов, аннигилирующих в пленке  $I_f$ , окажется больше расчетной. Экспериментально измеренная доля позитронов, аннигилирующих в покрытии,  $I_f$  определяется из суммарной кривой УКАИ для системы "пленка-подложка" и кривых УКАИ для полимера  $C_f$  и металла  $C_s$ , измеренных отдельно, путем оптимизации параметра  $P_f$ . Экспериментальный вклад был сопоставлен с теоретически рассчитанным, исходя из толщины пленки и известным массовыми коэффициентами поглощения позитронов в полимере. Для исследуемой адгезионной системы экспериментальная доля позитронов, аннигилирующих в полимерной пленке оказалась равной  $I_f(\text{эксп.})=0.42 \pm 0.01$ , в то время как теоретическое значение для данной толщины пленки  $I_f(\text{теор.})=0.30$ . Это однозначно свидетельствует о присутствии в пленке отрицательного объемного заряда. Полученные данные соответствуют информации о знаке контактного заряжения этих же образцов, полученной с помощью метода ТСД, и подтверждают наличие ДЭС в адгезионном контакте "металл-полимер". Была определена величина потенциала ДЭС в данной системе  $U_a=45 \pm 10$  кВ. Эта величина близка к значению пробивных напряжений, соответствующих адгезионным соединениям данного типа и данных, полученных ранее методом ТСД. Таким образом, метод позитронного зонда неразрушающим способом, а также оценить ряд его энергетических параметров, которые правильно отражают величину вклада электростатической компоненты в адгезионное взаимодействие.

## ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ПЛАЗМОНЫ С УГЛОВЫМ МОМЕНТОМ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Куклин Р.Н., Емец В.В.

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

Химическая активность металлов по отношению к адсорбционным и химическим процессам на их поверхности является следствием многообразия различных физических степеней свободы электронного газа. Элементарные акты указанных явлений сопровождаются частичным или полным электронным обменом взаимодействующего с поверхностью микрообъекта (иона, атома или молекулы), которым сопутствует диссипация энергии в окружающую среду с возбуждением плазмонов, поляронов, экситонов и др. Возмущения, производимые квазичастицами, затрагивают ограниченную область пространства, прилегающего к поверхности, отражая принцип близкодействия отклика ферми-жидкостных систем. Исследование свойств локальных возбуждений имеет фундаментальное значение для адекватной физической интерпретации результатов измерений и понимания сущности процессов, представляющих значительный научный и практический интерес. [1].

В настоящей работе исследуются свойства локализованных поверхностных плазмонов с угловыми моментами. Нам представляется фундаментальной роль, которую они играют для объяснения как характера распределения электрического заряда на поверхности электрода (квантования поверхностного избыточного заряда), так и интерпретации физических механизмов короткодействующих взаимодействий при адсорбции ионов и молекул на поверхности металлов. Эти физические объекты привлекли в последнее время внимание исследователей [2] в связи с изучением действия мощного лазерного излучения на металлы, доказавшим реальность их существования.

В работе проанализирован характер решений уравнения плазменных колебаний электронной плотности вблизи металлической поверхности. Аксиальная симметрия задачи допускает разделение переменных и представление решений в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит от одной из цилиндрических координат: осевой, радиальной и угловой. Квантование плазмонных состояний осуществляется естественным образом (энергия поверхностного плазмона и дискретный угловой момент).

В качестве примера рассмотрено взаимодействие плазмона с избыточным электроном. Показана полная аналогия со случаем их взаимодействия в объеме [3]. Это позволило получить выражение энергии связанного состояния электрона с плазмоном: поверхностного плазморона. В отличие от плазморона в объеме плазморон на поверхности является устойчивым образованием.

Полученные результаты представляют интерес в связи с развитием теоретических моделей механизмов химического связывания атомно-молекулярных объектов с металлической поверхностью.

Литература:

1. Куклин Р.Н., Емец В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. (2015). Т. 51. №3.
2. Khan S.A., Ali S., Mendonca J.T. J. // Plasma Phys. (2013). V. 79. P. 973.
3. Дюгаев А.М. // Письма в ЖЭТФ. (1992). Т. 55. С. 271.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Малкин А.И., Савенко В.И., Чернышев В.В., Ключев В.А., Лознецова Н.Н., Топоров Ю.П.  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
РФ, 19071, Москва, Ленинский пр., 31, к. 4. e-mail: [yupt@rambler.ru](mailto:yupt@rambler.ru)

Эффект адсорбционного понижения прочности твердых тел под действием поверхностно-активных веществ (Эффект Ребиндера) давно известен [1] и широко используется на практике [2].

В работе [3] предложен механизм возможного влияния ПАВ на величину внутренних остаточных напряжений в кристаллах после механического воздействия. Однако экспериментальные исследования влияния ПАВ на изменение микроструктуры порошков при механоактивации до настоящего времени не проводились. В данной работе на примере порошкообразного вольфрама было изучено влияние ПАВ и граничных условий на характеристики микроструктуры порошковых микрочастиц при различных режимах их механоактивации. Исследовались порошки вольфрама марки ПВН-1 со средним размером частиц 3-4 мкм. Механическая активация порошковых образцов проводилась в планетарном активаторе (шаровой мельнице) типа АГО-2У с вертикальными барабанами емкостью 200 мл каждый. Шаровая загрузка барабана – 100 стальных шаров диаметром 6 мм. Масса обрабатываемого материала составляла 10-20 г. Время обработки варьировали в интервале 3-50 мин. Для предотвращения нагрева материала при активации барабаны охлаждались проточной водой. При исследовании влияния ПАВ частицы порошка покрывались (эпиламинировались) слоем полиэфиркарбоневой кислоты при ее адсорбции из раствора в хладоне. Методами рентгеноструктурного анализа (РСА) было изучено изменение микроструктуры материала порошков при их обработке в механическом активаторе (планетарной мельнице). РС-анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра марки Empruеan (Cu K $\alpha$  - излучение). При расчетах дифрактограмм учитывались две волны -1,5406 и 1,5444 Å, съемки дифрактограмм проводили в диапазоне углов отражения 5-120 $^{\circ}$ . По полученным дифрактограммам с помощью стандартной методики и уточнения результатов методом Ритвельда, определены значения параметров кубической элементарной ячейки (a) в материале частиц вольфрама, как исходного, так и подвергнутого механической активации разной продолжительности в инертной среде и в условиях покрытия частиц поверхностно-активным веществом. Результаты измерения параметров решетки при различных временах механоактивации вольфрамовых порошков приведены в таблице

Таблица. Влияние среды на зависимость параметра кристаллической решетки *a* вольфрама от времени механоактивации.

Время активации, мин	Активация всухую, <i>a</i> (Å)	Активация в гексане, <i>a</i> (Å)	Активация в ПАВ, <i>a</i> (Å)
0	3,1625(3)	3,1636(3)	3,1644(2)
5	3,1623	3,1630	3,1649(2)
10	3,1630	3,1621	3,1650
15	3,1629	3,1620	3,16,51
20	3,1627	3,1622	3,1655
50	3,1592	3,1621	

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что механическая активация порошка в инертной среде сопровождается уменьшением величины параметра *a* элементарной ячейки, т.е. происходит однородное и всестороннее сжатие элементарной ячейки вольфрама. Это означает, что в объеме порошкового материала в этом случае возникают остаточные напряжения сжатия (1-го рода). В то же время наличие на поверхности механоактивируемого порошка пленки поверхностно-активного вещества кардинально изменяет характер структурных изменений в материале частиц. В частности, наблюдается увеличение параметра ячейки кристаллической решетки. Иными словами, в последнем случае происходит растяжение материала порошинок. При этом, естественно, меняется знак остаточных напряжений 1-го рода.

Литература: 1. П.А. Ребиндер. Избранные труды. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1978, 371 с.

2. В.И. Лихтман, Е.Д. Шукин, П.А. Ребиндер. Физико-химическая механика металлов. М.: АН СССР, 1962, 304 с.

3. В.И. Савенко, Е.Д. Шукин. Новые приложения эффекта Ребиндера в трибологии//Трение и износ. 1992, т.13, № 6, с.1095-1107

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ОСАДКА В ПОРАХ РАЗНЫХ РАЗМЕРОВ

Вольфович Ю.М.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, 119071, Москва, [yuvolf40@mail.ru](mailto:yuvolf40@mail.ru)

Существует ряд химических, электрохимических и физических процессов, протекающих в пористых катализаторах, адсорбентах, электродах, почвах и корнях растений, в результате которых образуются твердофазные вещества, осаждающиеся в порах. При изучении методом эталонной контактной порометрии [ 1] изменения пористой структуры высокодисперсных углеродных электродов нескольких химических источников тока (ХИТ) нами было установлено, что в процессе разряда в одних случаях нерастворимые продукты реакции (НПР) вначале осаждаются в наиболее крупных порах, а затем в процессе разряда фронт забивки пор перемещается во все более мелкие поры, а во втором случае, наоборот, НПР вначале осаждаются в наиболее мелких порах, а затем в процессе разряда фронт забивки пор перемещается во все более крупные поры. Первый случай был установлен для литий- тионилхлоридного ХИТ с электролитом 1М LiAlCl<sub>4</sub> в SOCl<sub>2</sub>, в котором протекает реакция:  $2 \text{SOCl}_2 + 4\text{Li} \rightarrow 4\text{LiCl} \downarrow + \text{SO}_2 + \text{S} \downarrow$  [2]. При этом в сажевом катоде осаждаются НПР: LiCl и S, начиная с самых крупных макропор. Второй случай был установлен для литий - воздушного аккумулятора с электролитом 0.5 М LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в диметилформамиде, в котором протекает реакция  $2\text{Li} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 \downarrow$  [3]. При этом в сажевом катоде осаждается Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, начиная с мелких мезопор. Для описания процесса осаждения новой твердой фазы в порах мы использовали модифицированное нами термодинамическое уравнение Кельвина для системы твердый осадок в порах – стенки пор – жидкость для степени пересыщения осадка в порах с различными радиусами:

$$\ln\left(\frac{C_{\text{Lim, осад}}}{C_{0, \text{Lim, осад}}}\right) = \frac{2\gamma V_{M, \text{осад}}}{r_{\text{max}} RT}, \quad (1)$$

где  $C_{0, \text{Lim, осад}}$  – растворимость осадка в свободном электролите,  $C_{\text{Lim, осад}}$  - концентрация растворенного осадка в порах с радиусом  $r_{\text{max}}$ ,  $\gamma$  - эффективный коэффициент поверхностного натяжения в среде М,  $V_{M, \text{осад}}$  - молярный объем осадка. Следует иметь ввиду, что в классическом уравнении Кельвина для мениска жидкость – газ в порах величина  $\gamma$  записана как произведение  $\gamma = \sigma \cos\theta$ , где  $\sigma$  - поверхностное натяжение на границе жидкость – газ,  $\theta$  - контактный угол на трехфазной границе. Это произведение имеет положительный знак в случае смачивания жидкостью стенок пор ( $\cos\theta > 0$ ) и отрицательный знак в случае отсутствия такого смачивания ( $\cos\theta < 0$ ). В уравнении (1) величина  $\gamma$  характеризует энергию адгезии осадка к стенкам пор; причем при  $\gamma > 0$  отсутствует адгезия осадка к стенкам пор (например, отсутствует адгезия LiCl и S к поверхности углерода), а при  $\gamma < 0$  имеет место адгезия осадка к стенкам пор (например, имеет место адгезия Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> к углероду). В первом случае ( $\gamma > 0$ ) осаждение начинается с крупных пор [2], а во втором случае ( $\gamma < 0$ ) осаждение начинается с мелких пор [3]. Уравнение (1) описывает также распределение замерзшей воды в почве и корнях растений и многие другие процессы.

### Литература

1. Yu. Volfkovich, V. S. Bagotzky, Journal of Power Sources, 48 (1994) 327, 339.
2. V.S. Bagotzky, Yu.M. Volfkovich, L.S. Kanevsky, A.M. Skundin, M. Broussely, P. Chenebault, T. Caillaud. Power Sources 15. Ed. By A. Attewell and T. Keily. Crowborough: Int. Power Sources Symp. Comm., 1995. P.359.
3. V.Y. Nimon, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, Yu.M. Volfkovich, D. A. Bograchev. ECS Electrochemical Letters 2: A33- A35.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ГАЗОДИФФУЗНЫХ КАТОДОВ

Давыдова Е.С.<sup>1,2</sup>, Атаманюк И.Н.<sup>2</sup>, Антонова Н.Н.<sup>2</sup>, Школьников Е.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31, к. 4, [elena.s.davydova@yandex.ru](mailto:elena.s.davydova@yandex.ru)

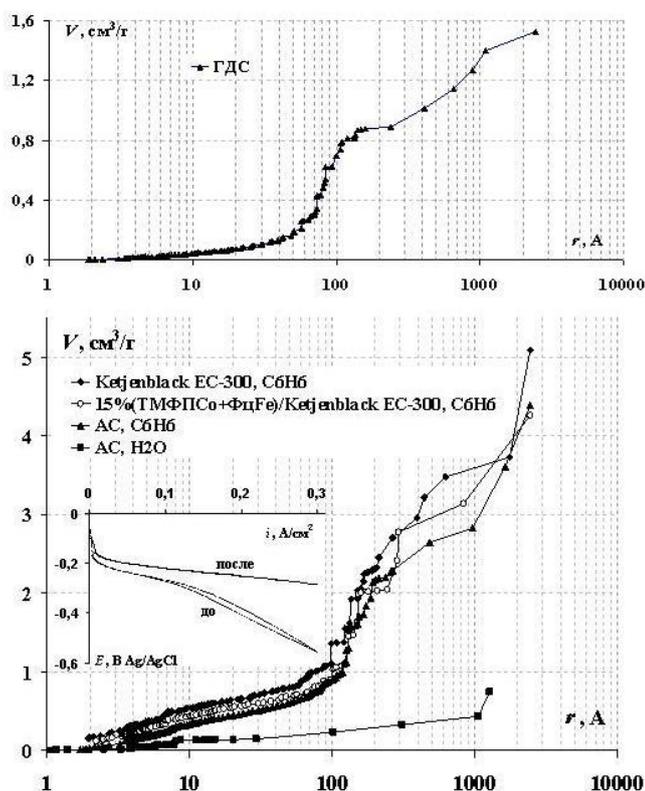
<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2

Пористость, наряду с гидрофильно-гидрофобными свойствами, является **ключевым** параметром, определяющим токовые характеристики газодиффузионных электродов. Поэтому изучение влияния способа изготовления электродов и природы используемых материалов на пористость электрода и, как следствие, на скорость электрохимического процесса, является **важнейшей** задачей.

В данной работе исследованы адсорбционные и электрокаталитические свойства газодиффузионных катодов для элемента Al-воздух, состоящих из активного (АС) и газодиффузионного (ГДС) слоев. АС и ГДС изготавливаются прокаткой смеси углеродного материала и фторопласта. Высокогидрофобный ГДС обеспечивает диффузию воздуха к АС, где протекает электровосстановление  $O_2$ ; а АС, благодаря сочетанию гидрофильно-гидрофобных свойств, обеспечивает одновременную диффузию газа и электролита. Для изготовления АС применяются разрабатываемые нами катализаторы восстановления  $O_2$  на основе пиррополимеров N-содержащих органических соединений,

нанесенных на сажу.

На рисунке представлены кривые распределения удельного объема от радиуса пор, определенных методом лимитированного испарения. Показано, что при постоянном составе и методе изготовления ГДС обладают воспроизводимой пористой структурой. Сравнение кривых показало, что тип пористой структуры АС определяется пористостью сажи, использованной в роли носителя катализатора. Посадка пиррополимеров на поверхность сажи приводит к снижению объема микро- и мезопор, а введение фторопласта - к росту относительного содержания мезопор. Измерения десорбции воды показали, что АС являются высокогидрофобными и не могут обеспечить высокую скорость электровосстановления  $O_2$ . Однако



активация электрода, заключающаяся в многократном анодно-катодном циклировании электрода в области потенциалов  $-1 \div 0$  В  $Ag/AgCl$  в рабочем электролите 8 М  $NaOH$  при  $60^\circ C$  позволяет резко увеличить характеристики электрода вследствие гидрофилизации поверхности, как видно из рисунка.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект 14-50-00124).

## АДСОРБЦИЯ ВИРУСОВ ГРИППА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА КОМПОЗИТАХ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИПИРРОЛА С СЕРЕБРОМ

Иванов В.Ф.<sup>1</sup>, Гарина Е.О.<sup>2</sup>, Сапурина И.Ю.<sup>3</sup>, Бурцева Е.И.<sup>2</sup>, Иванова В.Т.<sup>2</sup>

1. *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва*

2. *ФГБУ «ФНИЦЭМ им. почетного академика Н. Ф. Гамалеи» Минздрава России г. Москва*

3. *Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург.*

В современных условиях индустриализации и высокой плотности населения, когда ресурсы чистой воды ограничены, крайне важна разработка методов деконтаминации воды от химических и микробиологических загрязнений. Наиболее эффективным методом очистки воды является использование сорбентов. Настоящее исследование направлено на создание эффективных сорбентов вирусов на основе электропроводящих полимеров полианилина (PANI) и полипиррола (PPy). Оба полимера имеют полисопряженную структуру цепей, и содержат в основной цепи гетероатом азота, который отличается высокой способностью к хемосорбции за счет донорно-акцепторных взаимодействий. Полимеры имеют развитую поверхность с высоким содержанием пор и гидрофильную, проницаемую для водных сред структуру. В то же время PANI и PPy, термостабильны, нерастворимы, не деградируют даже в условиях агрессивных кислых и щелочных сред, а также нетоксичны, поэтому безопасны при использовании в качестве сорбентов. Показано, что полимеры обладают адсорбционными свойствами по отношению к микропатогенам (вирусам), водный путь передачи которых является одним из основных. Установлена сорбция вирусов полиомиелита тип 1 на мембраны, покрытые PPy, (патент US 6156202), а также вирусов гриппа человека и птиц, вируса полиомиелита типа 1 и бактериофагов на PANI и его композиты (патент RU 2372951). Однако эффективность сорбции вирусов полимерами может быть повышена. В работе представлены результаты исследования PANI и PPy модифицированных наночастицами серебра (Ag-PANI и Ag-PPy) в качестве сорбентов вирусов гриппа A(H1N1, H3N2, H5N2), наиболее широко распространённых среди людей, млекопитающих и птиц. В присутствии Ag-PANI гемагглютинирующие титры вирусов A(H1N1, H3N2) в водных растворах уменьшались от 16 до 256 раз, а использование Ag-PPy показало падение титра A(H1N1, H3N2, H5N2) от 32 до 1024 раз, что выше, чем в случае собственно полимеров. Адсорбцию проводили при концентрации сорбентов 10-20 мг/мл. Увеличение концентрации сорбента в диапазоне 5 - 40 мг/мл приводило к увеличению сорбции вируса из раствора. Эффективное взаимодействие наблюдалось при контакте вируса с сорбентами в течение 15 мин, при температуре раствора в диапазоне от 4 до 37°C. Сорбция вирусов гриппа происходит за счет взаимодействия сорбентов с белком наружной оболочки вириона - гемагглютинином, отвечающего за прикрепление вируса к клеточным рецепторам для последующего инициирования инфекционного процесса. На основании данных по составу аминокислот, расположенных на вершине молекулы гемагглютинина, и химическому составу полимера, можно полагать, что природа взаимодействия Ag-PANI и Ag-PPy сорбентов с вирусом обусловлена образованием различных связей (кислотно-основных, донорно-акцепторных, водородных, полярных и др.). Помимо взаимодействия с вирусами полимеры обладают высокой сорбционной способностью к тяжелым металлам, таким как кадмий, хром, свинец и ртуть. Таким образом, свойства электропроводящих полимеров и их композитов (Ag-PANI и Ag-PPy), открывают широкие возможности их применения в качестве химических и противовирусных сорбентов, а также для создания диагностических тест-систем в различных отраслях, включая пищевую промышленность, медицину, ветеринарию, биологию.

## ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ХЛОРИД-ИОНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Ситников Л.В., Закирьянова И. Д., Кириллова Е.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Академическая, д. 20, e-mail: [e.kirillova@ihte.uran.ru](mailto:e.kirillova@ihte.uran.ru)

Исследование обратимой хемосорбции галогенид-ионов при наложении электрического потенциала, помимо электрохимических методов изучения свойств поверхности, требует прямого наблюдения за формированием адсорбционного слоя в условиях электрической поляризации. С этой целью была разработана методика регистрации спектров поверхностно-усиленного (гигантского) комбинационного рассеяния (ГКР) на металлическом электроде в водных растворах хлоридов щелочных металлов, которую в перспективе можно было бы применить к высокотемпературным системам, в первую очередь к солевым расплавам.

Регистрацию ГКР проводили с помощью оптоволоконного спектрометрического комплекса Ava-Raman (Avantes, Нидерланды). Использовали электродную ячейку оригинальной конструкции, позволяющую получать спектры на участке электрода с равномерным распределением токовых линий по исследуемой поверхности.

Спектры наблюдали при сдвиге потенциала в анодную сторону до 0,8 В и более (кривые 1–3 на рис. 1). Соединение идентифицировано как  $\text{AuCl}_2^-$ . При меньшей анодной поляризации или при снятии поляризации колебательные полосы адсорбированных анионов не обнаружены (кривая 4 на рис. 1). Получена хорошая воспроизводимость результатов в серии экспериментов. Получены прямые доказательства существования обратимо адсорбированного комплекса  $\text{AuCl}_2^-$  на поверхности золота в условиях анодной поляризации.

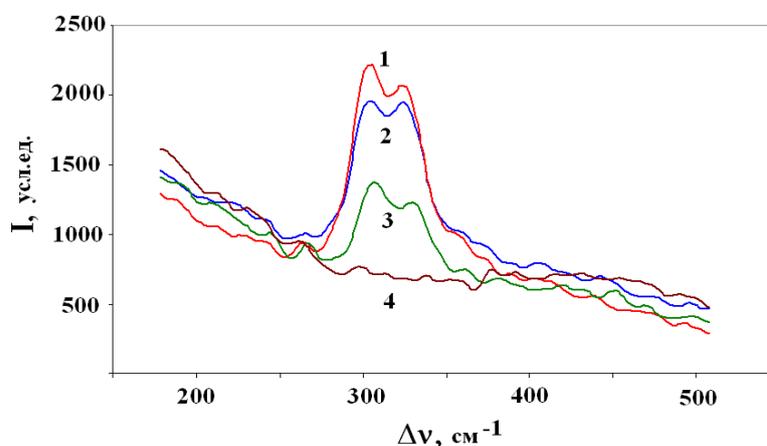


Рис. 1. ГКР спектры на золотом электроде в 0,2 М растворе CsCl при потенциалах:  
1 – 1,1 В; 2 – 1 В; 3 – 0,8 В; 4 – 0,6 В. Значения потенциала приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-03-02712 А.

## СОРБЕНТЫ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В СОСТАВЕ (НАНО)ЧИПОВ ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН

*Светлой памяти проф. Рубана И.Н. посвящается*

Воропаева Н.Л. \*, Мухин В.М. \*\*, Ткачев А.А. \*\*\*, Гусев А.А. \*\*\*\*,  
Чеснокова Л.Д. \*, Савенков В.П. \*, Карпачев В.В. \*, Фиговский О.Л. \*\*\*\*\*  
\*ФГБНУ ВНИИ рапса, 398037, г. Липецк, Боевой проезд, д.26, E-mail: [bionanotex\\_1@mail.ru](mailto:bionanotex_1@mail.ru);  
\*\*-ОАО «ЭНПО «Неорганика»;  
\*\*\* - ФГБОУ ВПО ТГТУ, \*\*\*\*- ФГБОУ ВПО ТГУ имени Г.Р. Державина;  
\*\*\*\*\*-<sup>4</sup>PolymateLtd.-INRC, MigdalHaEmek, Israel

Разработка и использование сорбентов различной природы для решения огромного числа общечеловеческих самых разнообразных производственных проблем (в том числе сельскохозяйственных) было и остается одним из актуальнейших направлений современной науки и практики. Целью данных исследований является разработка новых сорбционноемких (нано)чипов для сельскохозяйственного производства на основе сорбентов различной природы с включением в их состав экологически безопасных средств защиты растений и микроэлементов питания для их направленной доставки и выявления эффективности.

Изучены структурные и физико-химические особенности матриц-носителей на основе сорбционноемких (нано)материалов и (нано)чипов различного состава. Выявлено, что сорбция углеродсодержащих сорбентов изменяется от 27,1 до 97.9%, модифицированных минералов – от 10.8 до 62.3%, производных водорастворимых природных полимеров – от 16.9 до 51.5%. Усложнение рельефа поверхности обеспечивает возникновение множества гетерогенных зон на границе раздела фаз («твердая»-«жидкая»). Возникающие в данных зонах поверхностные силы и широкий набор межмолекулярных взаимодействий структурируют и связывают воду, а также физиологически активные действующие вещества в (нано)чипах, что способствует пролонгации их выделения и воздействия на семена, а также растения. Сорбционноемкие (нано)чипы для предпосевной обработки семян получены апробированы в полевых опытах согласно патента [1]. Полевые исследования показали, что предпосевная обработка семян рапса разработанными пористыми (нано)материалами на основе активных углей, полученных из различных растительных сельскохозяйственных отходов, нанотрубок, графена, модифицированных природных минералов с включением в их состав микроэлементов питания, а также препаратов, обладающих фунгицидными, бактерицидными и элиситорными свойствами, способствовала резкой активизации процесса прорастания семян, увеличению энергии прорастания, лабораторной и полевой всхожести, длины проростков, накоплению их сырой массы по сравнению с контролем (семена не обработаны), что, в конечном итоге, привело к увеличению урожайности. При этом прибавка урожая при использовании (нано)чипов, в которых введены в качестве матриц-носителей нанотрубки, составила 14,4%-74,0% в зависимости от их структуры; графен – 22.0%; активные угли РАУ, полученные переработкой соломы рапса, рыжика, и Агросорб – 16.1%, 55.8% 49.2% соответственно; производные минералов – 5.7%-14.8% в зависимости от их состава; водорастворимые полимеры – 8.0%-12,0% в зависимости от их природы. Таким образом, разработанные сорбционноемкие (нано)чипы могут быть эффективно использованы в качестве вектора переноса средств защиты растений и микроэлементов их питания в АПК.

Литература

1. Ruban, N. Voropaeva et. al. Biologically active multifunctional nanochips and method application thereof for production of high-quality seed // Патент USA, 2012, №12459518.
2. О.К. Красильникова, С.Д. Артамонова, А.М. Волошук и др. В кн. Материалы VIII Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах», Москва-Клязьма, 2003, -с.47.

Работа выполнена в рамках заданий №0634-2014-0013, №0634-2014-0003 и 16.711.2014/К.

## СОРБЦИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ

Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.

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

E-mail: [a.eltekov@gmail.com](mailto:a.eltekov@gmail.com)

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) занимают одно из первых мест среди загрязнителей природных вод. Успехи химии ПАВ в последние годы позволили синтезировать менее токсичные неионогенные ПАВ на основе алкил-глюкозидов общей формулы  $C_nG_m$ . Актуальность изучения процессов сорбции ПАВ связана с решением задач по их извлечению с целью очистки природных вод.

Во многих исследованиях жидкофазной адсорбции было обнаружено, что изотермы адсорбции неионогенных поверхностно активных веществ (ПАВ) из водных растворов на гидрофильных поверхностях твердых тел имеют S-образную (сигмоидную) форму: в области низких равновесных концентраций изотерма адсорбции практически линейна или немного вогнута к оси абсцисс, при высоких равновесных концентрациях наблюдается резкий подъем с последующим почти горизонтальным участком («плато»), характеризующим постоянство величины адсорбции ПАВ («насыщение» адсорбционного пространства молекула ПАВ). Предполагается, что в большинстве случаев образование мицелл из адсорбируемых молекул ПАВ на поверхности твердых тел происходит при равновесных концентрациях ниже критической концентрации мицеллообразования для объемного раствора ПАВ.

В представленной работе методами фронтальной, циркуляционной и проявительной хроматографии измерены изотермы адсорбции из бинарных водных растворов четырех неионогенных ПАВ - н-октил-тетраэтилен гликоля, н-децил-пентаэтилен гликоля, н-октил-глюкозида и н-децил-мальтозида на адсорбенте СБА-15 при двух температурах. Результаты показали что, в начальной области равновесных концентраций ПАВ изотермы адсорбции практически линейны. С ростом равновесных концентраций ПАВ величины адсорбции резко возрастают. Этот рост величины адсорбции ПАВ приписан образованию на внутренних стенках пор адсорбента слоя адсорбированных мицелл.

Рассмотрена модель структуры адсорбционного монослоя ПАВ. Рассчитаны приближенные толщины адсорбционных слоев ПАВ. Обсуждено влияние длины цепи молекулы ПАВ и температуры опыта на физико-химические параметры (размер, плотность упаковки мономеров) адсорбированных мицелл.

### Литература

1. Eltekov A.Y., Findenegg G.H., Adsorption isotherms of nonionic surfactants in SBA-15 measured by micro-column chromatography // *J. Chrom. A.* 2007, V. 1150, P. 236-240.
2. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Возможности ВЭЖХ при исследовании растворов полимеров. тез. докл. VI Всерос. Каргинская конф., Москва 2014. С. 656.
3. Эльтеков А.Ю., Особенности взаимодействия алкилглюкозидов с поверхностью СБА-15 // *Физикохим. поверхн. защита матер.* 2015 в печати.

## УРАВНЕНИЕ АДсорбЦИИ ИЗ БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,  
119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4,  
E-mail: [a.eltekov@gmail.com](mailto:a.eltekov@gmail.com)

В настоящем сообщении для описания концентрационной зависимости параметров удерживания от состава подвижной фазы было предложено уравнение теории высокоэффективной жидкостной хроматографии для модели вытеснительной адсорбции. В рамках предложенной модели реализовано предположение о равновесном режиме протекания хроматографического процесса и постоянстве стехиометрических коэффициентов уравнения квазихимической реакции, описывающей обменный процесс на поверхности раздела жидкость - твердое тело. В модели также предполагается неизменность химического потенциала твердого тела в хроматографическом процессе.

Предложенное уравнение было использовано для описания концентрационной зависимости удерживания молекул бициклических азотсодержащих соединений (бензидина, дипиридина и дифениламина) в хроматографических колонках, упакованных углеродным сорбентом - Гиперкарбом и мидифицированным кремнеземом - Сепароном CN, соответственно. Элюентом служили смеси ацетонитрила и воды в различных соотношениях. В ходе эксперимента были определены времена удерживания, удерживаемый объем и коэффициенты распределения молекул бициклических азотсодержащих соединений между подвижной и неподвижной фазами.

Проведена оценка применимости предложенного уравнения для хроматографических систем и достоверность вычисленных термодинамических параметров удерживания. Обсужден механизм удерживания молекул бициклических азотсодержащих соединений, влияние химии поверхности кремнеземного и углеродного сорбентов и химического строения молекул бициклических азотсодержащих соединений на их поведение на границе раздела фаз жидкость - твердое тело.

### Литература

1. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Особенности жидкостной хроматографии при отрицательных значениях коэффициентов емкости // Журн. физ. химии. 1994. Т. 70. С. 532-537.
2. Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю. Сравнение характеристик отрицательной сорбции и ситовой хроматографии декстранов на нанопористых кремнеземах // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1506-1511.
3. Сорокин А.А., Гарькин В.П., Елисеева Е.В., Редькин Н.А., Буряк А.К., Сорбция дииарилтеллуросидов из водно-ацетонитрильных растворов в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии // Сорбц. хромат. проц. 2014, Т. 14. С. 555-562.

## РЕАКЦИИ САМОСБОРКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Кибальникова О.В.

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.  
410054 Саратов, Политехническая 77, e-mail: kib.o@list.ru*

В статье исследовались реакции самосборки газов, протекающие на нанокпозиционном сорбенте с образованием молекулярных комплексов. В качестве сорбатов использовали бензол, толуол, пиридин. Расчет межмолекулярного взаимодействия в образующихся химических соединениях проводили с помощью метода Монте-Карло и потенциала Борна-Майера-Хаггинса:

$$V_{ij}^{sh}(r) = \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j}\right) b_{ij} \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{0,5(\rho_i z_i^2 + \rho_j z_j^2) e^2}{r^4} - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \quad (1)$$

Здесь  $n_i, n_j$  – числа электронов на внешних оболочках;  $\rho_i, \rho_j$  – электронные поляризуемости ионов;  $b_{ij}, \rho_{ij}, C_{ij}$  и  $D_{ij}$  – постоянные. Первый член в уравнении (1) описывает энергию отталкивания за счет перекрывания электронных оболочек, второй – энергию поляризации; третий – энергию притяжения за счет Ван-дер-ваальсового взаимодействия (диполь-дипольное взаимодействие), четвертый – энергию притяжения за счет диполь-квадрупольного взаимодействия. Следует заметить, что потенциал (2) для разноименно заряженных пар убывает на малых расстояниях (второй  $\rightarrow \infty$  при  $r \rightarrow 0$ , в то время как первый – стремится к постоянной величине). Поэтому надо внимательно следить за тем, чтобы не произошло неограниченное сближение частиц (коллапс). Результаты расчетов для бензола, толуола и пиридина представлены в табл.1,2,3.

Таблица 1. Потенциал Борна-Майера-Хаггинса для бензола. [ $\text{Cr}^- \text{H}^+ (\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ;  $s=0$ ]

$T_{\text{кул.}}$	$\left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j}\right) b_{ij} \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho_{ij}}\right)$ , Дж/моль	$\frac{C_{ij}}{r^6}$ , Дж/моль	$\frac{D_{ij}}{r^8}$ , Дж/моль	U, Дж/моль
80	$-1,87 \cdot 10^5$	58,39	$18,059 \cdot 10^3$	$-169,89 \cdot 10^3$
90	$-1,95 \cdot 10^7$	0,56	$195,06 \cdot 10^5$	$-1,94 \cdot 10^5$
100	$-2,86 \cdot 10^7$	9,68	$283,97 \cdot 10^5$	$-2,03 \cdot 10^5$
110	$-2,0 \cdot 10^8$	61,98	$198 \cdot 10^5$	$-1,99 \cdot 10^5$
160	$-9,18 \cdot 10^4$	$5,97 \cdot 10^{-4}$	0	$-91,8 \cdot 10^3$

где  $s$  – суммарный спин молекулярного соединения.

Таблица 2. Потенциал Борна-Майера-Хаггинса для пиридина [ $\text{Cr}^- \text{H}^+ (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ ;  $s=0$ ]

$T_{\text{кул.}}$	$\left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j}\right) b_{ij} \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho_{ij}}\right)$ , Дж/моль	$\frac{C_{ij}}{r^6}$ , Дж/моль	$\frac{D_{ij}}{r^8}$ , Дж/моль	U, Дж/моль
120	$-1,74 \cdot 10^5$	15,9	-15,9	$-1,74 \cdot 10^5$
130	$-0,17 \cdot 10^5$	16,69	$3,47 \cdot 10^5$	$-3,64 \cdot 10^5$
140	$-4,09 \cdot 10^5$	16,3	-16,3	$-4,09 \cdot 10^5$
150	$-2,5 \cdot 10^5$	15,49	$2,5 \cdot 10^5$	$-2,54 \cdot 10^5$
160	$-0,26 \cdot 10^5$	-7,93	-7,93	$-2,62 \cdot 10^5$
170	$-7,36 \cdot 10^5$	13,91	$-5,41 \cdot 10^5$	$-1,95 \cdot 10^5$
180	$-55,74 \cdot 10^4$	$0,14 \cdot 10^2$	-14,0	$-5,57 \cdot 10^5$

Таблица 3. Потенциал Борна-Майера-Хаггинса для толуола [ $\text{Cr}^- \text{H}^+ (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ ]

$T_{\text{кул.}}$	$\left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j}\right) b_{ij} \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho_{ij}}\right)$ , Дж/моль	$\frac{C_{ij}}{r^6}$ , Дж/моль	$\frac{D_{ij}}{r^8}$ , Дж/моль	U, Дж/моль	s
90	$6,99 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	-0,010074	$7,0 \cdot 10^5$	0
110	$0,39 \cdot 10^{13}$	$0,38 \cdot 10^{-5}$	$-39 \cdot 10^{11}$	$6,3 \cdot 10^5$	0
120	$-1,68 \cdot 10^4$	$2,44 \cdot 10^{-7}$	$-6,79 \cdot 10^4$	$5,11 \cdot 10^4$	1
130	$0,47 \cdot 10^4$	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$-7,8 \cdot 10^4$	$8,27 \cdot 10^4$	0
140	$2,72 \cdot 10^5$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$-1,33 \cdot 10^5$	$4,05 \cdot 10^5$	0
150	$4,6 \cdot 10^5$	$-4,0 \cdot 10^5$	$-48,2 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^4$	0
160	$-5,42 \cdot 10^5$	$6,42 \cdot 10^{-4}$	$-60,07 \cdot 10^4$	$5,87 \cdot 10^4$	1
170	-128,3	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$-10,193 \cdot 10^3$	$10,18 \cdot 10^4$	1
180	$-95,12 \cdot 10^2$	$3,18 \cdot 10^{-6}$	$-107,3 \cdot 10^3$	$9,78 \cdot 10^4$	1
190	$0,39 \cdot 10^6$	$-9,99 \cdot 10^4$	$-20,39 \cdot 10^4$	$1,04 \cdot 10^5$	0

По результатам моделирования рассчитаны константы скорости переноса энергии в мицеллах по обменному и диполь-квадрупольному механизмам. Процесс сорбции рассматривали как процесс солюбилизации в мицеллах с последующей реакцией самосборки.

## ВЛИЯНИЕ pH НА ХАРАКТЕР АДСОРБЦИИ МАТРИКСНОГО ВИРУСНОГО БЕЛКА M1 НА ЛИПИДНОМ БИСЛОЕ

Бревнов В.В.<sup>1,2</sup>, Федорова Н.В.<sup>3</sup>, Инденбом А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, стр. 4;

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., 9

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 40;

электронная почта: [brevnov.v.v@gmail.com](mailto:brevnov.v.v@gmail.com)

Матриксный белок M1 вируса гриппа формирует его внутреннюю оболочку, плотно примыкая к внешней липидной мембране. На свойства белкового слоя большое влияние оказывает кислотность среды. В нейтральной среде M1 формирует плотный каркас вирусной частицы и играет защитную роль. Напротив, при понижении pH белковый каркас распадается, обеспечивая выход в цитоплазму клетки генетического материала вируса [1].

Методом поверхностного плазмонного резонанса (ППР) при различных pH исследована адсорбция белка M1 на липидных бислоях из смеси отрицательно заряженного дифитаноилфосфатидилсерина (DPhPS) и нейтрального дифитаноилфосфатидилхолина (DPhPC), моделирующих мембрану вируса гриппа.

Обнаружено, что в нейтральной среде адсорбция белка M1 на заряженном липидном бислое значительно возрастает с увеличением концентрации белка в растворе. Однако, после промывки системы буферным раствором и частичной десорбции M1 (по-видимому, обусловленной распадом его агрегатов) оставшаяся необратимо связанная часть белка во всех случаях практически совпадала. С увеличением доли заряженного липида возрастали скорость адсорбции и итоговое количество белка, необратимо связанного с бислоем. Видимо, заряд липидов способствует адсорбции M1 на бислое, однако не является причиной ее необратимости.

В кислой среде (pH 4) количество адсорбированного M1 уже практически не зависело от состава липидного бислоя и концентрации белка. Адсорбция была практически необратимой (константа десорбции составляла около  $10^{-9}$  M), а ее уровень был близок к наблюдаемому в нейтральной среде на незаряженном бислое. По-видимому, этот уровень соответствует полному мономолекулярному заполнению поверхности белком.

Было проведено моделирование pH-индуцированного разрушения белкового каркаса вириона гриппа. После формирования мономолекулярного адсорбционного слоя M1 в нейтральной среде и последующего понижения значения pH до 4 десорбция M1 достигала 30%. Подобное явление мы наблюдали ранее на слое молекул меркаптогексадекановой кислоты, моделирующем отрицательно заряженный липидный бислоем [2]. По-видимому, оно обусловлено ростом межбелкового отталкивания в результате увеличения заряда и гидратации белковых молекул.

Данная работа частично поддержана грантом РФФИ 13-04-00290.

### Литература

1. Sha B., Luo M. 1997. Structure of a bifunctional membrane-RNA binding protein, influenza virus matrix protein M1. *Nat. Struct. Biol.* **4** (3), 239–244.
2. Бревнов В.В., Федорова Н.В., Инденбом А.В. 2015. Влияние pH на характер адсорбции матриксного вирусного белка. *Биол. мембраны.* **32** (2), 1-9.
3. Fontana J., Steven A.C. 2013. At low pH, influenza virus matrix protein M1 undergoes a conformational change prior to dissociating from the membrane. *J. Virol.* **87** (10), 5621–5628

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АДсорБЦИИ ТРИАЗОЛОВ НА МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
[kuznetsov@ipc.rssi.ru](mailto:kuznetsov@ipc.rssi.ru), [agafonkina@inbox.ru](mailto:agafonkina@inbox.ru)

Введение в структуру самого известного ингибитора коррозии меди – 1,2,3-бензотриазола (БТА) заместителя (R) с отличной от составляющих БТА элементов электроотрицательностью, повышает защитный эффект и улучшает адсорбцию БТА. В качестве ингибиторов коррозии исследованы 5-хлорБТА и 5-пентилБТА. Более гидрофильные триазолы - 3-амино-1,2,4-триазол (3-АТ) и 4-АТ являются эффективными ингибиторами для меди.

Адсорбционные и электрохимические исследования проводили в боратном буферном растворе рН 7.40.

Изотермы адсорбции исследованных триазолов получали эллипсометрическим методом. Выбор уравнения для описания экспериментальных данных проводился по F-критерию Фишера. С точностью 95% изотермы изменения эллипсометрического угла  $\Delta$  могут быть описаны в области средних заполнений уравнением Фрумкина. Определены энергии адсорбции ( $-\Delta G_a^0$ ) (Табл.) и адсорбционные константы.

Введение в структуру БТА  $R = -C_1$  и  $C_5H_{11}$  повышает его адсорбционную способность, величины свободных энергий адсорбции ( $-\Delta G_a^0$ ) = 58.7 и 70.1 кДж/моль, соответственно. Адсорбция гидрофильных триазолов - 3-АТ и 4-АТ на окисленной меди начинается даже раньше, чем БТА (Рис.). Расчет изотермы адсорбции 3-АТ и 4-АТ по уравнению Фрумкина показал, что величины ( $-\Delta G_a^0$ ) = 53.5 и 51.3 кДж/моль для 3-АТ и 4-АТ, соответственно.

На изотермах адсорбции изученных триазолов после выхода на плато наблюдается рост  $|\delta\Delta|$ . По-видимому, в этом случае на монослое триазолов на поверхности меди начинают формироваться комплексные соединения катионов меди с ингибитором.

Анализ результатов и поляризационных измерений выявил важную роль гидрофобности аниона –  $\lg P$  (Табл.) и его способности пассивировать медь.

Табл. Зависимость логарифма коэффициента распределения  $\log P$  и ( $-\Delta G_a^0$ ) от химической структуры ингибитора.

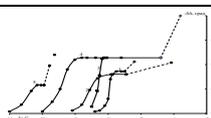


Рис. Изменение эллипсометрического угла  $\Delta$  от концентрации триазолов: БТА (1), 3-АТ (2), 4-АТ (3), 5-хлорБТА (4) и 5-пентилБТА (5) на поверхности меди при  $E = 0.0$  В. Пунктиром на кривых показаны области нестационарных значений угла  $\Delta$ .

Ингибитор	5-пентил БТА	5-хлорБТА	БТА	3-АТ	4-АТ
$\log P$	3.19	2.10	1.34	-0.87	-1.38
( $-\Delta G_a^0$ ), кДж/моль	70.1	58.7	50.5	53.5	51.3

## ИОНООБМЕННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Бондарева Л.П., Сердюкова К.С., Найдыш А.Ю.

*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,  
394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, e-mail: larbon@mail.ru*

Сложность выделения или определения тяжелых металлов в природных водах состоит не только в их малом содержании, но и в первую очередь различии их ионных форм в растворе. Большинство катионов тяжелых металлов, мигрируя в воду, находятся в ней не в растворенном, а в коллоидном состоянии. Содержание катионов может определяться концентрацией органических лигандов, с которыми ионы-комплексообразователи образуют устойчивые соединения. Поэтому выделение катионов металлов из природных вод должно основываться на процессе, позволяющем при различном исходном составе растворов привести к требуемому для идентификации и количественного определения содержанию ионов в элюате, чему отвечает метод ионообменной сорбции.

Извлечение и концентрирование катионов тяжелых металлов проводили карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4, хелатообразующими полиамфолитами аминокарбоксильным – Purolite S930 и аминофосфоновым – Purolite S950.

Состав и устойчивость ионообменных комплексов непостоянны, зависят от условий их получения и, прежде всего, от соотношения концентраций лиганда и катионов в фазе ионообменника. В связи с этим константа сорбции на комплексообразующих ионообменниках также не является постоянной величиной. Расчет констант устойчивости ионитных комплексов проведен с использованием метода Бьеррума, изотерм сорбции и данных потенциометрического титрования. Концентрация ионогенных групп, не входящих в состав комплекса, но находящихся в координационно-активной форме, определена из уравнения константы диссоциации ионообменника. В фазе полиамфолитов формируются более устойчивые, чем на катионообменниках координационные соединения, что приводит к увеличению коэффициентов распределения ионов переходных металлов.

Карбоксильные катионообменники целесообразно применять для концентрирования катионов тяжелых металлов, не связанных в исследуемой воде органическими лигандами, без предварительной обработки воды (из растворов с  $\text{pH} > 7,5$ ). Purolite S930 является селективным сорбентом для концентрирования катионов переходных металлов, в том числе меди и никеля из кислых растворов, то есть с предварительным разрушением комплексов металлов с органическими лигандами, содержащимися в воде. Полученные данные позволили рассчитать константы селективности катионов металлов к Purolite S950, который может успешно применяться для концентрирования катионов токсичных металлов ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) при низких значениях  $\text{pH}$ , при более высоких значениях  $\text{pH}$  могут также концентрироваться катионы токсичных металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ). Благодаря тому, что указанные катионы образуют устойчивые комплексы с аминофосфоновым ионообменником, они могут выделяться из связанного с органическими лигандами состояния.

*Работа выполнена в рамках Госзадания № 4.2186.2014/К от 17.07.2014*

## ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ФОРМЫ АМИНОКИСЛОТЫ НА СОРБЦИЮ МОНО- И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ИОНООБМЕННИКАМИ В МЕДНОЙ ФОРМЕ

Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,

394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, e-mail: larbon@mail.ru

Для установления возможности разделения аминокислот и ионов металлов на карбоксильных ионообменниках необходимо выяснить конкурентоспособность функциональных групп сорбентов по отношению к ионам аминокислот. Сорбционным, спектроскопическими и калориметрическим методами в работе изучено взаимодействие ионов метионина с карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4 и иминодиацетатным полиамфолитом АНКБ-35 в медных формах. Бифункциональный ионообменник в отличие от монофункционального связывает ионы металлов в устойчивые ионитные комплексы, что снижает возможность вытеснения катионов металлов низкомолекулярным лигандом.

Получены изотермы сорбции аминокислоты медными формами моно- и бифункционального ионообменников из водных растворов с рН 2,0, 5,5 и 11,0; ИК-спектры ионообменников в медной и насыщенных метионином формах в различных средах и энтальпии сорбции при 298 К. Рассчитаны предельные емкости сорбентов и коэффициенты распределения метионина между карбоксильными смолами и растворами различной кислотности.

Установлено некоторое различие в характере взаимодействия ионов метионина с моно- и бифункциональными карбоксильными ионообменниками. Из ионообменника АНКБ-35 происходит выделение катионов меди (II) в раствор при взаимодействии с катионами метионина. При взаимодействии анионов метионина с АНКБ-35( $\text{Cu}^{+2}$ ) ионы меди (II) выделяются в раствор в следовых количествах. Установлено, что водородный показатель среды играет определяющую роль в изменении природы взаимодействия между раствором метионина и ионообменником в медной форме. При рН 2,0 и 5,5 происходит разрушение ионитного комплекса по ионообменному механизму с элюированием катионов меди(II) в раствор. При рН 11,0 при наличии координационно-ненасыщенной формы ионообменника формируются смешаннолигандные комплексы в фазе сорбентов: КБ-2 и КБ-4 при низких концентрациях метионина, АНКБ-35 – в широком интервале степеней заполнения. Коэффициент распределения аминокислоты между карбоксильным катионообменником и водным раствором имеет максимальное значение при рН 10. При этом коэффициенты распределения в 2,0 раза больше на КБ-2, чем на КБ-4. Изменение кислотности равновесного раствора и рН внутри зерна ионообменника может влиять на природу образующихся комплексов меди с метионином, поскольку при сорбции ионов меди (II) на КБ-2 наблюдается изменение строения образующихся комплексов металла в фазе сорбента. Следовательно, при взаимодействии медных форм КБ-2 и КБ-4 с метионином наиболее вероятно образование координационного соединения между карбоксильной группой катионообменника и ионом меди (II) при рН выше изоэлектрической точки аминокислоты. Расположение функциональных групп ионообменника оказывает влияние на сорбцию метионина из-за большого размера его молекулы. Изменение типа сорбционных равновесий метионина с медными формами катионообменников подтверждается энтальпиями взаимодействий. Взаимодействие катионов и биполярных ионов сопровождается слабым тепловыделением, а анионы поглощаются с более высоким значением теплового эффекта.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ, ОЧИЩЕННОЙ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

Самченко Н.А.<sup>1,2</sup>, Самонина О.И.<sup>2</sup>, Васильева И.А.<sup>2</sup>, Самонин В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., дом 26

<sup>1</sup>Центр исследования и контроля воды

195009, Россия, Санкт-Петербург, пр. Комсомола, дом 9

[n\\_rogova@mail.ru](mailto:n_rogova@mail.ru), [samonin@lti-gti.ru](mailto:samonin@lti-gti.ru)

Актуальность темы заключается в разработке методики, позволяющей оценить остаточные количества органических веществ в воде, после ее тонкой очистки с использованием высокоэффективных сорбционных методов.

Разработана методика хроматографического определения микроконцентраций органических соединений в воде с содержанием примесей на уровне 1 мкг/л.

Для извлечения примесей органических веществ в методике используется метод динамической газовой экстракции. Оптимизация условий процесса экстракции и подготовки пробы к анализу позволила повысить чувствительность и воспроизводимость результатов измерений.

Первичные исследования водных сред до и после сорбционной очистки на активированном угле показали значительное снижение (в 10 – 100 раз) содержания органических соединений: 1,2-дихлорэтана, хлороформа, хлорбензола, нафталина, бензола, толуола, этилбензола и других органических соединений.

Достижение содержания примесей в воде ниже уровне нормативов, установленных СанПиН, и их инструментальный контроль способствует достижению высокого качества питьевой воды будущего.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПУТЕМ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Филатова Е.Г., Дударев В.И., Трезубов К.А.  
*Иркутский государственный технический университет,*  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
[efila@list.ru](mailto:efila@list.ru)

Основными загрязняющими веществами, содержащимися в сточных водах машиностроительных предприятий, предприятиях цветной металлургии, приборостроения, являются ионы тяжелых металлов. Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах. Прежде всего, представляют интерес те металлы, которые в наибольшей степени загрязняют природу, ввиду использования их в значительных объемах в производственной деятельности, и в результате накопления во внешней среде представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. К таким металлам можно отнести никель, хром, цинк, медь, кадмий и др.

Среди современных методов, обеспечивающих эффективную очистку сточных вод от различных загрязняющих веществ, в том числе и ионов тяжелых металлов, особая роль принадлежит физико-химическим технологиям.

По мере накопления и совершенствования арсенала средств физико-химической обработки воды, расширения круга решаемых задач выявлена возможность создания комплексных технологических процессов с функциональной специализацией их отдельных звеньев. В настоящее время физико-химические технологии распространены в области очистки природных и сточных вод, обладая неоспоримыми преимуществами при решении многих задач обеспечения чистоты окружающей среды.

Целью работы явилось разработка эффективной электрохимической технологии очистки сточных вод, основанной на интенсификации физико-химических процессов.

При электрохимической обработке сточных вод в качестве электродов использовали алюминий марка АД 31. Электролиз проводили в течение 10-15 минут при рН 7,6 и плотности тока 9–16 А/м<sup>2</sup>.

На основании результатов рентгенофазового анализа установлено, что гидроксид алюминия, полученный электрохимическим путем, при указанных условиях, имеет  $\gamma$ -модификацию (гиббсита). Только, что образовавшийся электрохимическим путем гидроксид имеет аморфное состояние и сетчатую структуру [1]. Активность такого электрогенерируемого коагулянта оказывается значительно выше, чем у аналога полученного реагентным путем [2]. Максимальная величина адсорбции электрогенерируемым гиббситом ионов Fe (III) составила 470 мг/г (при рН = 6), ионов Ni (II) – 410 мг/г, ионов Zn (II) – 360 мг/г, ионов Cu (II) – 150 мг/г (при рН = 7,6) [3].

Литература:

1. Бабенков Е.Д. Воду очищают коагулянты. – М. : Знание, 1983. – 64 с.
2. Филатова Е. Г. Исследование адсорбционных свойств свежобразованного гидроксида алюминия // Второй Съезд аналитиков России-2013. – Москва. – С. 443.
3. Филатова Е.Г., Дударев В.И. Оптимизация электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванических производств. – Иркутск : ИрГТУ, 2013. – 140 с.

## ДЕМАНГАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Минаева Л.А., Дударев В.И., Филатова Е.Г.

*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет 664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83*

[lminaeva@istu.edu](mailto:lminaeva@istu.edu)

Стремительный рост потребления природных ресурсов сопровождается мощным антропогенным воздействием на окружающую среду, и особое место здесь занимают горно-обогатительные комбинаты (ГОКи). Отходы ГОКов, сконцентрированные в отвалах, хвостохранилищах и складах, являются источниками загрязнения, как почв, так и водоемов. По объемам и концентрациям тяжелых и цветных металлов техногенные водоемы горноперерабатывающих предприятий можно классифицировать как техногенное гидроминеральное сырье. Переработка отходов предприятий позволит с одной стороны более эффективно использовать природные минеральные ресурсы, а с другой стороны – существенно снизить экологическую нагрузку.

На сегодняшний день технологии переработки техногенных вод горно-обогатительных комбинатов не предусматривают специальную очистку воды и тем более целевое извлечение марганца в виде кондиционного сырья. Для извлечения марганца из водных растворов на практике применяются методы окислительного осаждения с последующим отделением образующейся дисперсной фазы от дисперсионной среды методами фильтрации или флотации.

К перспективным методам демангации техногенных вод следует отнести методы электрохимической обработки, а также более широкое применение сорбционных методов, то есть методы, к достоинствам которых относят: универсальность, очистка до ПДК, возможность совместной утилизации различных по природе примесных компонентов, отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод

возможность возврата очищенной воды после корректировки рН. Данный способ очистки техногенных вод уничтожает бактерии, повышает степень очистки по сравнению с существующими безреагентными и химическими способами. Он основан на применение технологии электрокоагуляционной очистки в комплексе с сорбционной технологией без использования химических реагентов, обеспечивая глубокую очистку и дезинфекцию вод, и ее активацию.

На основе экспериментальных данных, полученных при электрокоагуляционной технологии очистки промышленных вод разработана математическая модель, которая предоставляет возможность для определения оптимальных условий очистки от ионов марганца (II) промышленных сточных вод, ввиду простоты аналитических преобразований можно прогнозировать основные параметры процесса: соотношение концентраций железа и марганца; кислотность среды; плотность тока и время.

Новое решение технологии очистки от ионов марганца промышленных сточных вод позволит провести электрокоагуляционную очистку с одновременной переработкой электрокоагуляционного шлама в товарные продукты в виде смешанного коагулянта и оксида марганца (IV). Экономический эффект от внедрения указанной технологии на Коршуновском ГОКе может составить порядка 842 тыс. руб. в ценах 2014 года. Срок окупаемости капитальных затрат не более 4 лет, эксплуатационные затраты сократятся почти вдвое. Ожидаемый годовой эколого-экономический эффект за счет снижения платы за загрязнение окружающей среды составит более 500 тыс. руб.

## ГУМИНО-ГЛИНИСТАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПРОТИВ ВРЕДИТЕЛЕЙ РАСТЕНИЙ

Ломтадзе О.Г., Эбралидзе К.Г., Шалвашили Н.И., Ломтадзе Н.О.  
Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили,  
Институт физической и органической химии, 0186, Грузия, г. Тбилиси, ул.  
А.Политковская

Важнейшим показателем эффективности акарицидных препаратов является длительный защитный эффект, достаточной для перекрытия периода продолжительности цикла развития вредителя. Наиболее широко применяемые акарицидные препараты выпускаются в форме эмульсионных концентратов обеспечивающие защиту растений от вредителей в течении 12-15 дней. Продление периода активности акарицидных препаратов достигается капсулированием или введением в рецептуру препарата масла и высокомолекулярных, высоковязких органических соединений. Такие акарицидные препараты значительно дороже, чем препараты в форме эмульсионных концентратов.

Намы получены акарицидные препараты с увеличенным периодом акарицидного действия использованием монтмориллонитовой глиной месторождений с. Аскана (Озургетский район, Грузия) и гумата калия полученного из торфа месторождений пос. Малтаква (г. Поты, Грузия). Пролонгированное действие разработанных препаратов обеспечивается благодаря постепенному выделению адсорбированного синтетического пиретроида из межплоскостного пространства глинистого минерала. Наличие гумата калия способствует, как стабилизацию водной суспензии глины (поскольку является структурообразующим агентом), так и надежную фиксацию рабочего раствора, в виде 1%-ной водной суспензии, на поверхности листьев при внекорневой обработке растений. Акарицидная активность разработанной препаративной формы была изучена в полевых условиях против тлей персиков. В качестве эталона сравнения был взят акарицид «Актара» производства Швейцарской фирмы «Singeta» в качестве контроля неопрысканные деревья. Эффективность испытанных препаратов оценивали с учетом смертности тлей через 2, 5, 8 и 14 дней после опрыскивания. Результаты опыта приведены в таблице.

В дни учета	использованные препараты							
	Агумитно-глинистый препарат				ААктара			
	живые	мертвые	всего	смертность, %	живые	мертвые	всего	смертность, %
II	23	38	61	62.2	16	37	53	69.8
V	11	50	61	82.2	7	46	53	86.7
VIII	6	55	61	91.1	4	49	53	92.4
XIV	4	57	61	93.4	2	51	53	96.2

Стоимость разработанного гумино-глинистого препарата на 30-35%-ов ниже чем традиционных акарицидных препаратов в форме эмульсионных концентратов. Из за увеличения периода акарицидной активности суспензионного препарата (20-22 дней). уменьшится кратность необходимой обработки растений. Следовательно экономические затраты для проведенной защитной обработки растений (разработанным препаратом) ориентировочно 2,5 раза ниже. Эти показатели является предпосылкой их широкого внедрения для защиты животных от вредителей.

## ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА НА ЕГО АДСОРБЦИОННЫЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исакова А.А.<sup>а)</sup>, Спицын Б.В.<sup>а)</sup>, Афонина Л.П.<sup>а)</sup>, Галушко Т.Б.<sup>а)</sup>,  
Крысанов Е.Ю.<sup>б)</sup>, Иванова М.В.<sup>б)</sup>, Носик Н.Н.<sup>б)</sup> Гарина Е.О.<sup>б)</sup>

*а) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН  
119071 Москва, Ленинский проспект д. 31, корп. 4*

*б) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем экологии и эволюции им.А.Н. Северцова РАН  
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 33*

*в) Федеральное государственное бюджетное учреждение  
Федеральный Научно-исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии  
им. почетного академика Н.Ф.Гамалеи  
Министерства здравоохранения Российской Федерации,  
123098, Москва, ул. Гамалеи, д. 16  
Isakova\_Aleks@list.ru, Valivanova1946@mail.ru*

Наноалмаз детонационного синтеза является уникальным материалом. Наличие на поверхности наноалмаза различных функциональных групп позволяет направленно модифицировать его поверхность и изменять его физико-химические свойств, в том числе способность к сорбции вирусов. Нами были использованы наноалмазы марки УДА-СП (фирма «Синта», г. Минск, Беларусь). Было показано, что наноалмазы, графитированные при температурах 800-1000 °С в атмосфере аргона, гидрированные при 900 °С, хлорированные при 450 °С в атмосфере  $CCl_4$  и аминированные (путем нагрева предварительно хлорированного УДА в атмосфере аммиака при 300 °С) эффективно связывают вирусы гриппа в растворах. Так, наибольшее падение титра вируса наблюдалось в случае хлорированного и аминированного наноалмаза. Иное влияние состава и структуры поверхности УДА на поглощение вирусов полиомиелита. Установлено, что графитирование поверхности наноалмаза приводит к более эффективно связыванию вирусов полиомиелита. В настоящей работе обсуждаются вопросы модифицирования поверхности наноалмаза и его физико-химических свойств (рКа, гидрофобность/гидрофильность, дзетта-потенциал) с целью объяснения различий в связывании вирусов с поверхностью наноалмаза. Были проведены исследования дзетта-потенциала для всех модифицированных образцов наноалмаза. Так, показано, что для хлорированного образца при рН 3-12 дзетта-потенциал изменяется от -2 до -50 мВ. В то же время в диапазоне рН 3-12 вирусы гриппа демонстрируют отрицательные значения дзета-потенциала. Однако это не оказывает большого влияния на сорбцию вирусов на хлорированных образцах наноалмаза. Также в работе обсуждаются результаты исследования по оценке острой токсичности образцов модифицированного наноалмаза на икре рыб Данио Рерио. Установлено, что модифицированные наноалмазы не обладают острой токсичностью в исследованном диапазоне концентраций в диапазоне концентраций от 0.1-1000 мг/л. Полученные данные позволяют рассматривать модифицированные наноалмазы в качестве перспективных материалов, предназначенных для сорбции вирусов и создания новых композиционных материалов на основе наноалмаза для фильтрации и дезактивации биологических частиц.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- |                   |                             |                            |                             |
|-------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Абдурахмонов Э.Б. | 100                         | Будтова Т.В.               | 127                         |
| Абусева М.Г.      | 74                          | Бунин И.Ж.                 | <b>89</b>                   |
| Аверин А.А.       | 22, 23, 147                 | Булгакова Р.А.             | 145                         |
| Агафонкина М.О.   | 180                         | Бусыгин К.Н.               | 126                         |
| Акулинин Е.И.     | 10, 28                      | Бураков А.Е.               | 45, 65                      |
| Александров А.В.  | 139                         | Бурджанадзе М.Н.           | 90, 92                      |
| Алехина М.Б.      | 94                          | Бурцева Е.И.               | 173                         |
| Андреева Н.П.     | 180                         | Буряк А.К.                 | 42, 43, 81, 83, 115,<br>176 |
| Анкудинов В.Е.    | 21                          | Буханов В.Д.               | 119                         |
| Антонова А.С.     | 21                          | Ванин А.А.                 | 14                          |
| Антонова Н.Н.     | 172                         | Васильева И.А.             | 183                         |
| Анучин К.М.       | 9                           | Везенцев А.И.              | 119                         |
| Антонова Н.Н.     | 172                         | Вервикишко Д.              | 50, 61                      |
| Аристов Ю.И.      | 15, 138, 158                | Власенко Е.В.              | 157                         |
| Артамонова С.Д.   | 132, 133                    | Власов Д.А.                | 134                         |
| Артемьева А.О.    | 84                          | Воищева О.В.               | 110                         |
| Архилин М.А.      | 125                         | Волощук А.М.               | 22, 23                      |
| Архипова Е.В.     | 65                          | Вольперт А.                | 50, 60, 61                  |
| Асламазова Т.Р.   | 148                         | Вольфович Ю.М.             | 67, 77, 79, 161, 171        |
| Асташкина О.В.    | 57                          | Воронцов К.Б.              | 32                          |
| Атаманюк И.Н.     | 61, 172                     | Воронцов П.С.              | 8                           |
| Афинеевский А.В.  | 152                         | Воропаева Н.Л.             | 52, 53, 54, 76, 175         |
| Афолина Л.П.      | 187                         | Высоцкий В.В.              | 147                         |
| Афолина Т.Ю.      | 20                          |                            |                             |
| Аюпов А.Б.        | 19                          |                            |                             |
|                   |                             | Габуня В.М.                | 90                          |
| Бабкин А.В.       | 45, 62                      | Галушко Т.Б.               | 187                         |
| Бадогина А.И.     | 35                          | Галчанская А.А.            | 81, 82                      |
| Базилин А.В.      | 129, 130                    | Гарина Е.О.                | 173, 187                    |
| Баных А.А.        | 157                         | Гаспарян М.Д.              | 154, 155, 156               |
| Барбов А.В.       | 163                         | Гатапова Н.Ц.              | 159                         |
| Бардышев И.И.     | 22, 23, 147, 149, 168       | Гевара Агирре Хуан<br>Хосе | 119                         |
| Батракова М.К.    | 141                         | <b>Гелис В.М.</b>          | 165                         |
| Белецкая М.Г.     | 49                          | Герасимова Л.Г.            | 166                         |
| Бельчинская Л.И.  | 110                         | Гиматдинов Т.В.            | 29                          |
| Беляков В.Н.      | 161                         | Гирник И.С.                | 158                         |
| Беспалов А.В.     | 154, 155, 156               | Гладышев Н.Ф.              | 160, 167                    |
| Блинникова З.К.   | 120                         | Гладышева Т.В.,            | 159, 160, 167               |
| Богданова Е.А.    | 137                         | Годовиков И.А.             | 5                           |
| Богданович Н.И.   | 32, 35, 49, 59, 124,<br>125 | Гольданский А.В.           | 168                         |
| Бограчев Д.А.     | 67                          | Гончарова И.С.             | 42, 43                      |
| Бондарева Л.П.    | 181, 182                    | Горбунов А.М.              | 22, 23                      |
| Бондаренко А.В.   | 116                         | Горлова Е.А.               | 116                         |
| Борисов С.В.,     | 137                         | Горшунова В.П.             | 84                          |
| Бревнов В.В.      | 179                         | Гранкина Т.Ю.              | 127, 162                    |
| Бродская Е.Н.     | 6, 14                       | Гребенников С.Ф.           | 126                         |
| Бубнова А.И.      | 124                         | Григорьева Л.В.            | 112                         |

Гроховская Ю.А.	142	Иванов В.Ф.	173
Грунский В.Н.	154, 155, 156	Иванова В.Т.	173
Гуляева Т.И.	46	Иванова Е.Н.	94
Гурьянов В.В.	29, 30, 31	Иванова М.В.	187
Гусев А.А.	175	Иващенко О.В.	46, 48
Гутников С.И.	34	Измайлова М.Ю.	79
Гутникова М.А.	34	Ильин В.Г.	161
Даванков В.А.	120	Инденбом А.В.	179
Давыдов В.Я.	11	Исаева В.И.	139
Давыдова Е.С.,	172	Исакова А.А.	187
Далидович В.В.	112, 122, 123	Кабулов А.Т.	53
Данилова М.Н.,	164	Калинникова И.А.	55, 56
Дворецкий Д.С.	28	Карпачев В.В.	52, 53, 54, 175
Дворецкий С.И.	28, 160, 167	Касаткин Е.М.	164
Деньщиков К.К.	79	Кашевич З.К.	45
Деркачева Е.В.	84	Квернадзе Т.К.	92
Дзагания М.А.	93	Кибальникова О.В.	178
Дзязько Ю.С.	161	Киреев С.Г.	29, 31, 36, 53
Дмитриенкова А.Г.	27	Кириллова Е.В.	174
Добеле Г.В.	50, 60, 61	Кировская И.А.	143, 144
Долиев Г.А.	107	Киселев М.Р.	147
Драгунский А.В.	39	Киселева Е.А.	51
Дроздецкая М.С.	47	Кишибаев К.К.	54
Дроздов В.А.	46	Климова О.В.	37
Дударев В.И.	39, 184, 185	Клюев В.А.	170
Дударева Г.Н.	69	Кожемяк М.А.	78
Дударева О.В.	37, 66	Козлова Н.П.	142
Емец В.В.	169	Колтовая Е.М.	124
Еременко С.И.	104	Корчажнова Н.С.	63
Ерохин С.Н.	95	Конькова Т.В.	94
Ефремов Е.В.,	163	Копаничук И.В.	14
Ефремов С.А.	53, 54	Коптелова Е.Н.	35
Жидков Д.А.	33	Копытин К.А.	135
Жорин В.А.	147	Копытина Н.А.	135
Журиньш А.	50	Кордзахия Т.Г.	93
Завричко М.А.	151	Котенев В.А.	147, 148, 149, 168
Зайцев Д.С.	33, 70	Красильникова О.К.	127, 134, 162
Зайцева Е.И.	126	Кропачева Т.Н.	21
Зайцева Е.С.	4, 8	Крысанов Е.Ю.	187
Зайцева Л.А.	95	Крюченкова Н.Г.	5, 17
Закирьянова И. Д.	174	Кряжев Ю.Г.	46, 48
Заугташвили М.Г.	93	Кудряшов С.Ю.	135
Земцова М.Н.	68	Кузема П.А.	150
Зотов А.С.	114	Кузнецов Ю.И.	180
Зуб Ю.Л.	117, 136	Кузнецова Л.Н.	59, 125
Зубарева Н.А.	140	Кузнецова Т.А.	5, 17
		Кузнецова Т.Ф.	104
		Куклин Р.Н.	169
		Курбатова С.В.	68

Курилкин А.А.	30, 34, 36	Никольская Н.Ф.	161
Кустов Л.М.	96, 139	Новиков А.К.	22, 23
Кутакова Н.А.	35	Новиков Д.Г.	47
Кучерова А.Е.	45, 62	Носик Н.Н.	187
Лагунова Е.А.	59	Овсянникова Д.В.	182
Лагута И.В.	150	Ознобихин Л.М.	66
Ланин С.Н., ,	157	Окунев Б.Н.	15
Ларин А.В.	26, 27	Онучак Л.А.	135
Лебедева Н.П.	126	Орел И.Л.	150
Лихолобов В.А.	46, 47, 48	Осадчая Т.Ю.	152
Лознецова Н.Н.	170	Осипова Н.А.	92
Ломовцева Е.Е.	121		
Ломтадзе Н.О.	186	Панюшкина-	153
Ломтадзе О.Г.,	186	Жидких И.В.	
Лукин М.В.	152	Парийчук М.Ю.	135
Лысенко А.А.	57, 58	Пирцхалава Н.В.	93
		Перлова О.В.	78
Максаева Л.Б.	149	Петрунин М.А.	149
Малкин А.И.	170	Петухова Г.А.	22, 23, 42, 43
Маркова Е.Б.	141, 162	Писарев О.А.	128
Мартыненко Е.С.	48	Плотников М.Ю.,	28, 160, 167
	166	Подвязников М.Л.	64, 114
Маслова О.А.	94	Подзорова Л.И.	153
Мельгунов М.С.	18, 19	Пожидаев Ю.Н.	111
Мельник И.В.	136	Поздеева М.Г.	131
Менчук В.В.	78	Полунин К.Е.	83
Меньщиков И.Е.	71, 72	Полунина И.А.	83
Милютин В.В.	165	Полякова И.Я.	22, 23
Минаева Л.А.	185	Помазкина О.И.	111
Мионов А.П.	37	Пономарева Л.Н.	161
Михаленко И.И.	164	Попов А.С.	130
Михалин А.А.	67	Попова С.А.	121
Моргун Н.П.	73, 74	Потапов С.В.	103
Моргунов А.И.	124	Потехина Л.Н.	131
Морозова В.Ю.	63	Прибылов А.А.	55, 56, 71
Морозова Е.М.	22, 23	Прозоров Д.А.	152
Муминов С.З.	85, 86, 87	Пулин А.Л.	16, 72, 103
Мурдмаа К.О.	55, 56	Путин С.Б.	95
Мухин В.М.	29, 30, 31, 34, 35, 36, 52, 175	Пьянова Л.Г.	47
		Пылинина А.И.,	164
Назарчук Г.И.	117		
Найдыш А.Ю.	181	Рабинович А.Б.	4, 8
Наурызбаев М.К.	53, 54	Рандин О.И.	20, 66
Небольсин В.А.	84	Рандин С.С.	39, 69
Нежидова Д.В.	123	Рахматкариев Г.У.	100, 101, 102, 105, 106, 107, 108, 109
Некрасова Н.А.	68	Рахматкариева Ф.Г.	101, 102, 105, 106
Некрасова Н.А.	165	Ревина А.А.	76, 94
Нескоромная Е.А.	45, 62	Ролдугин В.И.	147
Никитин Л.Н.	127	Романенко К.А.	35, 49
Николаев С.А.	157		

Романцова И.В.	45, 62	Талипова Х.С.	85
Ростокин В.И.	24	Твардовский А.В.	70
Рощина Т.М.	96	Тегина О.Я.	96
Рубашвили И.М.	93	Терехова Е.В.	149
Русова Н.В.	57	Тимошенко Ю.С.	69
Рыбина М.Н.	118	Тихомирова А.Д.	64
Рычагов А.Ю.	67, 79	Ткачев А.А.	175
Рябина А.В.	99	Ткаченко О.П.	96
Рязанцева М.В.	89	Товбин Ю.К.	4, 8
Ряшенцева И.А.	121	Толмачев А.М.	5, 9, 17
		Толочко Б.П.	46
Сабирзянов Н.А.	137	Толстых С.Г.	28
Савенко В.И.,	170	Топоров Ю.П.	170
Савенков В.П.	175	Трезубов К.А.	184
Сазонова В.Ф.	78,	Тренихин М.В.	46
Сайфутдинов Б.Р.	139	Третьяков С.И.	35
Саклакова Е.В.	57, 58	Трунова Н.В.	116
Саламатов В.И.	66		
Саметов А.А.	61	Угрозов В.В.	13
Самонин В.В.	38, 63, 64, 88, 114, 183	Ульянов А.В.	83
Самонина О.И.	183	Ульянова М.А.	65, 121
Самченко Н.А.,	183	Уротадзе С.Л.	92
Сапурина И.Ю.	173	Учанов П.В.	31
Светлов А.А.	80, 81		
Светлов Д.А.	81, 82	Федорова Н.В.,	179
Седанова А.В.	47	Филатова Е.Г.	111, 184, 185
Седелкин В.М.	131	Фиговский О.Л.	175
Сердюкова К.С.	181	Филиппов Д.В.	163
Сизов В.В.	6	Фоменков П.Е.	9, 17
Сизова А.А.	6	Фомкин А.А.	7, 9, 12, 16, 33, 70, 71, 72, 103, 141
Симонов В.Н.	134	Фридман А.Я.	22, 23
Ситников Л.В.	174		
Скачков В.М.	137	Хабалов В.В.	73, 74
Смирнова О.В.,	117	Хабарова И.А.	89
Соколова Н.П.	22, 23, 145, 146, 147	Хандамов Д.А.	85, 87
Солдаткина Л.М.	151	Хмельницкая А.В.	73
Соловей В.Н.	38	Ходосова Н.А.	110
Соловьёв С.Н.	34	Хозина Е.В.	127, 162
Соловьева П.В.	32	Хохлова Т.Д.	140
Соловцова О.В.	127		
Солодовниченко В.С.	48	Цаплина С.А.	59, 125
Сосенкин В.Е.	67, 77, 79, 161	Цветнов М.А.	73, 74
Спиридонова Е.А.	38, 64, 114	Цивадзе А.Ю.	22, 23, 71, 141, 146, 147, 148, 149, 168
Спицын Б.В.	187		
Ставинская О.Н.	150	Цинцкаладзе Г.П.	90
Стрельникова О.Ю.	110	Цирина В.В.,	161
Стриженов Е.М.	16, 33, 72	Цицишвили В.Г.	90, 92
Суворова Ю.А.	159	Цюрупа М.П.	120
Танасюк Д.А.	76	Чайка М.Ю.	67, 77

<b>Чалакова Е.С.</b>	32	<b>Ciganda Oruezabal L.</b>	40
<b>Чекмарь Д.В.</b>	76	<b>Dubinina L.A.</b>	40
<b>Чернышев В.В.</b>	170		
<b>Чеснокова Л.Д.,</b>	175		
<b>Чечевичкин А.В.</b>	88	<b>Dolaberidze N.M.</b>	91
<b>Чирков Ю.Г.</b>	24, 25	<b>Doušova B.</b>	97
<b>Чугунов А.Д.</b>	111		
<b>Чугунов А.С.</b>	166	<b>Goncharova I.S.</b>	40, 41, 44
		<b>Karpenko S.V.</b>	98
<b>Шалвашивили Н.И.</b>	186	<b>Koloušek D.</b>	97
<b>Шарашенидзе Т.В.</b>	90	<b>Kulkova T.A.</b>	40
<b>Шарнина Ф.Ф.</b>	132, 133		
<b>Шафигулина А.Д.</b>	41, 44	<b>Mirdzveli N.A.</b>	91
<b>Шевченко А.О.</b>	33	<b>Nizharadze M.O.</b>	91
<b>Шевченко В.Г.</b>	99	<b>Novikova L.</b>	97
<b>Широкова А.Г.,</b>	137		
<b>Школин А.В.</b>	12, 16, 33, 71, 72, 103, 141	<b>Petukhova G.A.</b>	40, 41, 44
<b>Школьников Е.И.</b>	50, 51, 60, 61, 172	<b>Roessner F.</b>	41, 42, 43, 44
<b>Шония Н.К.</b>	96	<b>Ruello M.L.</b>	116
<b>Шубина В.Н.</b>	142	<b>Shafigulina A.D.</b>	41, 44
<b>Шутова А.А.</b>	124	<b>Soriano Pina A.</b>	40
<b>Шушueva Н.В.</b>	69	<b>Stroková K.</b>	97
		<b>Tsitsishvili V.G.</b>	91
<b>Шелгунова Н.С.</b>	49		
<b>Эбралидзе К.Г.</b>	186		
<b>Эльтеков А.Ю.</b>	75, 113, 115, 176, 177		
<b>Эльтеков Ю.А.</b>	113, 177		
<b>Эльтекова Н.А.</b>	75, 113, 177		
<b>Эприкашвили Л.Г.</b>	90, 93		
<b>Эргашев О.К.</b>	87		
<b>Юрасова Т.А.</b>	149		
<b>Ягодовский В.Д.</b>	164		
<b>Яковлев В.Ю.</b>	16		
<b>Яковлева А.А.</b>	118		
<b>Якубов Й. Ю.</b>	108, 109		
<b>Янилкин И.В.</b>	61		
<b>Яшкин С.Н.</b>	80, 81, 129, 130		
<b>Яшкина Е.А.</b>	81, 82		

#### AUTHOR INDEX

<b>Alelishvili M.V.</b>	91
<b>Anisimov M.</b>	97, 98
<b>Belchinskaya L.</b>	97, 98
<b>Bondarenko V.</b>	116
<b>Buryak A.K.</b>	40, 41, 44



## СОДЕРЖАНИЕ

	Ст
	р.
1 <b>Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.</b> КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ АДсорБАТА В УЗКИХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ С НЕОДНОРОДНЫМИ СТЕНКАМИ	4
2 <b>Толмачев А.М., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г.</b> ОПИСАНИЕ АДсорБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАМКАХ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ	5
3 <b>Сизова А.А., Сизов В.В., Бродская Е.Н.</b> КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорБЦИИ И ДИФфуЗИИ ФЛЮИДОВ В УГЛЕРОДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ	6
4 <b>Фомкин А.А.</b> АДсорБЦИЯ В МИКРОПОРАХ. НАНОДИСПЕРГИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА	7
5 <b>Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Воронцов П.С.</b> РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ МАЛЫХ КАПЕЛЬ В АДсорБЦИОННЫХ СИСТЕМАХ	8
6 <b>Анучин К.М., Фоменков П.Е., Толмачев А.М., Фомкин А.А.</b> АДсорБЦИОННОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ МЕТАНА. ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ АДсорБАТА ОТ ШИРИНЫ ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОР АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ И ДИАМЕТРА НАНОТРУБОК	9
7 <b>Акулинин Е.И.</b> МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АДсорБЦИИ АЗОТА НА МИКРОПОРИСТОМ АДсорБЕНТЕ	10
8 <b>Давыдов В.Я.</b> ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН АДсорБЦИИ И ТЕПЛОТЫ АДсорБЦИИ МЕТАНА НА ГРАФЕНЕ	11
9 <b>Школин А.В., Фомкин А.А.</b> К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕРМИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПРЕДЕЛЬНОЙ АДсорБЦИИ КВАНТОВЫХ ГАЗОВ	12
10 <b>Угрозов В.В.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ДИФфуЗИИ ЧЕРЕЗ ДВУХСЛОЙНУЮ НЕОДНОРОДНУЮ СРЕДУ	13
11 <b>Копаничук И.В., Ванин А.А., Бродская Е.Н.</b> ВЛИЯНИЕ КРАЕВЫХ ЭФФЕКТОВ НА АДсорБЦИЮ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ	14
12 <b>Окунев Б.Н., Аристов Ю.И.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ АДсорБЦИИ ВОДЫ СИЛИКАГЕЛЕМ FUJI RD: ОПТИМИЗАЦИЯ АДсорБЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ТЕПЛОТЫ	15
13 <b>Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю.</b> ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорБЦИИ БЕНЗОЛА В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ШИРИНЫ	16
14 <b>Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г., Фоменков П.Е., Толмачев А.М.</b> ТЕРМОДИНАМИКА АДсорБЦИИ ГАЗОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДсорБЕНТАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ БОЛЬШИХ КРИТИЧЕСКИХ	17
15 Мельгунов М.С. МОДЕЛЬ РОСТА НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МЕЗОПОРАХ	18
16 <b>Мельгунов М.С., Аюпов А.Б.</b> КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ АДсорБЦИОННЫХ	19

	ЦЕНТРОВ В Fe- и Cr-СИЛИКАТАХ С БОЛЬШИМ СООТНОШЕНИЕМ Si/МЕТАЛЛ	
17	<b>Рандин О.И., Афонина Т.Ю., Дударева О.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	20
18	<b>Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Анкудинов В.Е.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНЫХ ПРОГРАММ <i>FITEQL</i> И <i>VISUAL MINTEQ</i>	21
19	<b>Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М., Петухова Г.А., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Бардышев И.И., Аверин А.А.</b> МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА С ОКСОАЗАКРАУНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ	22
20	<b>Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М., Петухова Г.А., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Бардышев И.И., Аверин А.А.</b> КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ОКСОАЗАКРАУНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ, КАПСУЛИРОВАННОЙ СЛОЕМ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЯ С ЦИКЛАМАМИ	23
21	<b>Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.</b> ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ ДВОЙНОСЛОЙНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА, СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА АКТИВНОГО СЛОЯ С ГАБАРИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА	24
22	<b>Чирков Ю.Г.</b> ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	25
23	<b>Ларин А.В.</b> ВЛИЯНИЕ ВХОДНОГО ИМПУЛЬСА НА ФОРМУ ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ КРИВОЙ	26
24	<b>Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.</b> ВЫБОР ИНТЕРВАЛА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИЯХ МОМЕНТОВ В ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ	27
25	<b>Дворецкий С.И., Дворецкий Д.С., Акулинин Е.И., Плотников М. Ю., Толстых С.Г.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В ГЕРМЕТИЧНО ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ	28
26	<b>Мухин В.М., Гиматдинов Т.В., Гурьянов В.В., Киреев С.Г.</b> ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ УПЛОТНЁННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ	29
27	<b>Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ ДРОБЛЁНЫХ И ФОРМОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ	30
28	<b>Мухин В.М., Гурьянов В.В., Киреев С.Г., Учанов П.В.</b> АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТА	31
29	<b>Богданович Н.И., Воронцов К.Б., Чалакова Е.С., Соловьева П.В.</b> ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ШЛАМ-ЛИГНИНА	32

30	<b>Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Школин А.В., Шевченко А.О., Зайцев Д.С., Жидков Д.А.</b> ФОРМОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ AC1K и DC2	33
31	<b>Мухин В.М., Соловьёв С.Н., Гутникова М.А., Курилкин А.А., Гутников С.И.</b> МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ УПЛОТНЁННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ СОЛЯМИ МЕДИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ	34
32	<b>Третьяков С.И., Богданович Н.И., Мухин В.М., Кутакова Н.А., Коптелова Е.Н., Бадогина А.И., Романенко К.А.</b> КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ	35
33	<b>Курилкин А.А., Мухин В.М., Киреев С.Г.</b> ДИСКРЕТНЫЙ СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ В ТЕХНОЛОГИИ УСКОРЕННОГО РАЗВИТИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ	36
34	<b>Климова О.В., Миронов А.П., Дударева Ю.И.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕГЕНЕРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ	37
35	<b>Соловей В.Н., Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д.</b> ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ	38
36	<b>Драгунский А.В., Рандин С.С., Дударев В.И.</b> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАНОПОКРЫТИЕ УГЛЕРОДНОГО ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА	39
37	<b>Petukhova G.A., Kulkova T.A., Goncharova I.S., Dubinina L.A., Buryak A.K., Ciganda Oruezabal L., Soriano Pina</b> STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND ADSORPTION BEHAVIORS OF NANOSORBENT BASED ON SHUNGITE TO VARIOUS ORGANIC COMPOUNDS	40
38	<b>Shafigulina A.D., Goncharova I.S., Petukhova G.A., Buryak A.K., Roessner F.</b> ICP-MS AND ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIAGTIONS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF SHUNGITE ROCK FROM ZAZHOGINSKY DEPOSIT	41
39	<b>Шафигулина А.Д., Гончарова И.С., Roessner F., Петухова Г.А., Буряк А.К.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДАМИ ICP-MS И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	42
40	<b>Гончарова И.С., Шафигулина А.Д., Roessner F., Петухова Г.А., Буряк А.К.</b> ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ПАЛЛАДИЙ/ШУНГИТ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА	43
41	<b>Goncharova I.S., Shafigulina A.D., Roessner F., Petukhova G.A., Buryak A. K.</b> PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY INVESTGATIONS OF PALLADIUM/SHUNGITE COMPOSITE IN CYCLOHEXENE HYDROGENATION REACTION	44
42	<b>Бураков А.Е., Романцова И.В., Кучерова А.Е., Бабкин А.В., Нескоромная Е.А., Кашевич З.К.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	45

	КОМПЛЕКСНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОУГЛЕРОДОМ	
43	<b>Дроздов В.А., Тренихин М.В., Гуляева Т.И., Иващенко О.В., Кряжев Ю.Г., Толочко Б.П., Лихолобов В.А.</b> ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ АДСОРБЦИИ И ПЭМВР СТРУКТУРНЫХ, ТЕКСТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ	46
44	<b>Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Седанова А.В., Дроздецкая М.С., Новиков Д.Г.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА СОПОЛИМЕРОМ ГЛИКОЛЕВОЙ И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТ	47
45	<b>Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С., Иващенко О.В., Солодовниченко В.С., Лихолобов В.А.</b> УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ И МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С НАНОРАЗМЕРНЫМ КОМПОНЕНТОМ, ВСТРОЕННЫМ В ПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ	48
46	<b>Романенко К.А., Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Шелгунова Н.С.</b> УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА С КОН	49
47	<b>Вольперт А., Добеле Г., Журиньш А., Вервикишко Д., Школьников Е.</b> МИКРОПОРИСТЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ	50
48	<b>Киселева Е.А., Школьников Е.И.</b> СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ	51
49	<b>Мухин В.М., Гурьянов В.В., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В.</b> УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО ШЛАМА	52
50	<b>Кабулов А.Т., Воропаева Н.Л., Киреев С.Г., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К., Карпачев В.В.</b> СОРБЕНТЫ ИЗ УПЛОТНЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	53
51	<b>Кишибаев К.К., Воропаева Н.Л., Гурьянов В.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К., Карпачев В.В.</b> АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ УПЛОТНЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	54
52	<b>Прибылов А.А., <u>Калинникова И.А.</u>, Мурдмаа К.О.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ CO <sub>2</sub> НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ	55
53	<b>Прибылов А.А., <u>Калинникова И.А.</u>, Мурдмаа К.О.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ПО ИЗОТЕРМЕ АДСОРБЦИИ	56
54	<b>Русова Н.В., Саклакова Е.В., Асташкина О.В., Лысенко А.А.</b> АДСОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ	57
55	<b>Саклакова Е.В., Асташкина О.В., Лысенко А.А.</b> АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ВИСМУТА УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ	58
56	<b>Лагунова Е.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А.</b> ИЗОТЕРМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ИЗ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА	59
57	<b>Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И., Вольперт А., Добеле Г.В.</b> ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ, ДЛЯ	60

	СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ВОДНЫМ И ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ	
58	<b>Янилкин И.В., Школьников Е.И., Саметов А.А., Атаманюк И.Н., Вольперт А., Добеле Г.В.</b> ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЕМКОСТЬ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ В ВОДНОМ И ОРГАНИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ	61
59	<b>Бабкин А.В., Романцова И.В., Нескоромная Е.А., Кашевич З.К., Кучерова А.Е., Бураков А.Е.</b> НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОУПРАВЛЯЕМОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ СОРБЦИИ	62
60	<b>Корчажнова Н.С., Самонин В.В., Морозова В.Ю.</b> ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА АДСОРБЦИЮ КАТИОНОВ МЕДИ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФУЛЛЕРЕНАМИ	63
61	<b>Спиридонова Е.А., Тихомирова А.Д., Подвязников М.Л., Самонин В.В.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БАКТЕРИЦИДНЫХ АГЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОРИСТУЮ ПОВЕРХНОСТЬ	64
62	<b>Архипова Е.В., Ульянова М.А.</b> ВЫБОР СОРБЕНТА ВРЕДНЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ	65
63	<b>Рандин О.И., Ознобихин Л.М., Саламатов В.И., Дударева Ю.И.</b> ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПЛАВКИ КРЕМНИЯ	66
63	<b>Вольфкович Ю.М., Бограчев Д.А., Рычагов А.Ю., Михалин А.А., Сосенкин В.Е., Чайка М.Ю.</b> ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП В АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	67
64	<b>Некрасова Н.А., Курбатова С.В., Земцова М.Н.</b> ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1, 2, 3, 4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА НА ПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ HYPERCARB	68
65	<b>Дударева Г.Н., Шушуева Н.В., Тимошенко Ю.С., Рандин С.С.</b> ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ	69
66	<b>Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А. *, Школин А.В.</b> АДСОРБЦИЯ АЦЕТОНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ ФАС-3	70
67	<b>Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Прибылов А.А., Школин А.В.</b> КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ DC-1, DC-2, DC-3, DC-4, ФЕН, ФАС-300, АС1К	71
68	<b>Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л.</b> ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ АУ-2	72
69	<b>Цветнов М.А., Хмельницкая А.В., Моргун Н.П., Хабалов В.В.</b> СМЕШАННЫЙ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ	73

70	ПОГЛОЩЕНИЯ ТОЛУОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ <b>Цветнов М.А., Абусева М.Г., Моргун Н.П., Хабалов В.В., Васильева Е.Д.</b>	74
71	АДСОРБЦИЯ ТОЛУОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ <b>Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А.</b>	75
72	ЭКСТРАКЦИЯ МЕТИЛ-БЕНЗОЛА УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ <b>Чекмарь Д.В., Танасюк Д.А., Воропаева Н.Л., Ревина А.А.</b>	76
73	ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА АДСОРБЦИЮ НЧ СЕРЕБРА <b>Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Чайка М.Ю.</b>	77
74	ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КАЛАНДРИРОВАНИЕМ, ОТ ИХ ТОЛЩИНЫ <b>Сазонова В.Ф., Кожемяк М.А., Перлова О.В., Менчук В.В.</b>	78
75	АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫМИ БУРОУГОЛЬНЫМ И ТОРФЯНЫМ ВОСКАМИ <b>Рычагов А.Ю., Измайлова М.Ю., Сосенкин В.Е., Вольфкович Ю.М., Деньщиков К.К.</b>	79
76	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1- МЕТИЛ 3-БУТИЛИМИДОЗОЛИЙ ТЕТРАФТОРБОРАТ <b>Яшкин С.Н., Светлов А.А.</b>	80
77	ИНВЕРСИОННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НЕПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ <b>Светлов Д.А., Яшкина Е.А., Галчанская А.А., Светлов А.А., Яшкин С.Н.</b>	81
78	ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПЯТИЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ <b>Яшкина Е.А., Галчанская А.А., Светлов Д.А.</b>	82
79	АДСОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА ИЗ ВОДНО- ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ НА ГРАФИТОПОДОБНОМ АДСОРБЕНТЕ В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ <b>Полунина И.А., Ульянов А.В., Полунин К.Е., Буряк А.К.</b>	83
80	СОРБЦИЯ ГИДРАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ПРИРОДНОМ СОРБЕНТЕ ШУНГИТЕ <b>Горшунова В.П., Небольсин В.А., Артемьева А.О., Деркачева Е.В.</b>	84
81	СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХЕМОСОРБЕНТОВ АММИАКА НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ И СИЛИКАГЕЛЕЙ <b>Муминов С.З., Хандамов Д.А., Талипова Х.С.</b>	85
82	ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ПИРИДИНА НА ПОЛИГИДРОКСИАЛЮМИНИЕВЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТАХ <b>Муминов С.З.</b>	86
83	ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МИКРОПОРИСТОМ ГЛИНИСТОМ АДСОРБЕНТЕ <b>Муминов С.З., Хандамов Д.А., Эргашев О.К.</b>	87
84	АДСОРБЦИЯ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МИКРОПОРИСТЫМ ГЛИНИСТЫМ АДСОРБЕНТОМ <b>Чечевичкин А.В., Самонин В.В.</b>	88
	ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $MnO_2$ -ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КЛИНОПТИЛОЛИТА	

85	<b>Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А.</b> ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ГЕОМАТЕРИАЛОВ	89
86	<b>Цинцкаладзе Г.П., Габуния В.М., Эприкашвили Л.Г., Цицишвили В.Г., Шарашенидзе Т.В., Бурджанадзе М.Н.</b> НОВЫЙ НАНОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА	90
87	<b>Dolaberidze N.M., Tsitsishvili V.G., Mirdzveli N.A., Nizharadze M.O., Alelishvili M.V.</b> HYDROTHERMAL TRANSFORMATION OF CLINOPTILOLITE TO OBTAIN FINE-DISPERSED ZEOLITE MATERIALS	91
88	<b>Уротадзе С.Л., Осипова Н.А., Квернадзе Т.К., Цицишвили В.Г., Бурджанадзе М.Н.</b> ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА – ЛОМОНТИТА ОТНОСИТЕЛЬНО КАТИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ	92
89	<b>Рубашвили И.М., Эприкашвили Л.Г., Кордзахия Т.Г., Зауташвили М.Г., Пирцхалава Н.В., Дзагания М.А.</b> ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО МОРДЕНИТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ N-НИТРОЗОАМИНОВ ИЗ ТАБАЧНОГО ДЫМА	93
90	<b>Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ревина А.А., Маслова О.А.</b> АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ КИСЛОРОД- АРГОН	94
91	<b>Зайцева Л.А., Ерохин С.Н., Путин С.Б.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ЦЕОЛИТОВ НЦВМ И ZSM-5	95
92	<b>Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я., Ткаченко О.П., Кустов Л.М.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КРЕМНЕЗЕМА	96
93	<b>Novikova L., Belchinskaya L., Anisimov M., Doušova V., Koloušek D., Stroková K.</b> EFFECT OF PULSE MAGNETIC FIELD ON ADSORPTION OF FORMALDEHYDE BY NATURAL AND Fe <sup>2+/3+</sup> -RICH ALUMINOSILICATES	97
94	<b>Anisimov M.V., Belchinskaya L.I., Karpenko S.V.</b> COMPARISON OF THE EFFECT OF WEAK PULSED MAGNETIC FIELD ON THE ADSORPTION OF FORMALDEHYDE AND WATER ON NATURAL CLINOPTILOLITE AND ARTIFICIAL SILICA AEROSIL	98
95	<b>Рябина А.В., Шевченко В.Г.</b> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА Al-3%Y НА ЕГО СТРУКТУРНО- АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА	99
96	<b>Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариев Г.У.</b> МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NaY	100
97	<b>Рахматкариев Г.У., Рахматкариева Ф.Г.</b> ИЗОТЕРМА, ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИИ АДСОРБЦИИ COS В ЦЕОЛИТЕ CaA	101
98	<b>Рахматкариев Г.У., Рахматкариева Ф.Г.</b> АДСОРБЦИЯ СЕРООКСИДА УГЛЕРОДА ЦЕОЛИТОМ NaCaA В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ РАВНОВЕСНЫХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР	102
99	<b>Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В., Пулин А.Л.</b>	103

	ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЕЙ КСЕНОНА, И ЕЕ ОПИСАНИЕ НА ОСНОВЕ ОБОБЩЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 6-n	
100	<b>Кузнецова Т.Ф., Еременко С.И.</b> ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ АНАЛОГОВ ЦЕОЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Al/Si	104
101	<b>Рахматкариева Ф.Г., Рахматкариев Г.У.</b> ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА BaY	105
102	<b>Рахматкариева Ф.Г., Рахматкариев Г.У.</b> ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ CO <sub>2</sub> В МОЛЕКУЛЯРНОМ СИТЕ BaY	106
103	<b>Долиев Г.А., Рахматкариев Г.У.</b> ЭНЕРГЕТИКА ГИДРАТАЦИИ Na-ИЛЛИТА	107
104	<b>Якубов Й.Ю., Рахматкариев Г.У.</b> ИЗОТЕРМА, ТЕПЛОТА И ЭНТРОПИЯ АДСОРБЦИИ Н-ГЕПТАНА В ЦЕОЛИТЕ H <sub>3,25</sub> ZSM-5	108
105	<b>Якубов Й.Ю., Рахматкариев Г.У.</b> ИЗОТЕРМА, ТЕПЛОТА И ТЕРМОКИНЕТИКА АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ H <sub>3,25</sub> ZSM-5	109
106	<b>Бельчинская Л.И., Стрельникова О.Ю., Ходосова Н.А., Воищева О.В.</b> ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ	110
107	<b>Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н., Чугунов А.Д., Филатова Е.Г.</b> АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ	111
108	<b>Григорьева Л.В., Далидович В.В.</b> ФОРМОВАННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕЗОФАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	112
109	<b>Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.</b> СОРБЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В ТОНКИХ СЛОЯХ КРЕМНЕЗЕМА	113
110	<b>Зотов А.С., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В.</b> ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СИЛИКАГЕЛЯ НА СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	114
111	<b>Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.</b> ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАВ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИТАМИ	115
112	<b>Bondarenko V., Ruello M.L., Бондаренко А.В., Горлова Е.А., Трунова Н.В.</b> ИЗМЕНЕНИЕ ВО ВРЕМЕНИ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД ТИТАНА	116
113	<b>Назарчук Г.И., Смирнова О.В., Зуб Ю.Л.</b> КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ТИОМОЧЕВИННЫЕ ЛИГАНДЫ	117
114	<b>Яковлева А.А., Рыбина М.Н.</b> ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦИНКА НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТАЛЬКА	118
115	<b>Везенцев А.И., Гевара Агирре Хуан Хосе, Буханов В.Д.</b> ФИТОМИНЕРАЛОСОРБЕНТЫ	119
116	<b>Цюрупа М.П., Блиникова З.К., Даванков В.А.</b> ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СШИВКИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА	120
117	<b>Ломовцева Е.Е., Ульянова М.А., Ряшенцева И.А., Попова С.А.</b> ИЗОТЕРМА СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ	121

118	<b>Далидович В.В., Григорьева Л.В.</b> СУЛЬФОКАТИОНИТЫ ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	122
119	<b>Далидович В.В., Нежидова Д.В.</b> ПОГЛОЩЕНИЕ КАТИОНОВ МЕДИ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	123
120	<b>Бубнова А.И., Богданович Н.И., Колтовая Е.М., Моргунов А.И., Шутова А.А.</b> ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NaOH	124
121	<b>Архилин М.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А.</b> ФЕРРОМАГНИТНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ	125
122	<b>Бусыгин К.Н., Гребенников С.Ф., Лебедева Н.П., Зайцева Е.И.</b> ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ АРАМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВЫЯВЛЯЕМЫЕ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ	126
123	<b>Красильникова О.К., Гранкина Т.Ю., Будтова Т.В., Соловцова О.В., Хозина Е.В., Никитин Л.Н.</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЭРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ	127
124	<b>Писарев О.А.</b> КИНЕТИЧЕСКИ СЕЛЕКТИВНОЕ СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ	128
125	<b>Базилин А.В., Яшкин С.Н.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА И ЕГО ИЗОЛОГОВ НА ГЛИЦЕРИНЕ С ДОБАВКАМИ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА В УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	129
126	<b>Попов А.С., Базилин А.В., Светлов Д.А., Яшкина Е.А., Яшкин С.Н.</b> ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩЕМ СОРБЕНТЕ СУСЛОВОНD В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ	130
127	<b>Седелкин В.М., Поздеева М.Г., Потехина Л.Н.</b> ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНА НА ЕГО АДСОРБЦИОННО- СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	131
128	<b>Артамонова С.Д., Шарнина Ф.Ф.</b> ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ БИОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ГРИБОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ДЕТОКСИКАЦИИ ОРГАНИЗМА	132
129	<b>Артамонова С.Д., Шарнина Ф.Ф.</b> АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ХИТИНСОДЕРЖАЩИМИ БИОПОЛИМЕРАМИ	133
130	<b>Симонов В.Н., Красильникова О.К., Власов Д.А.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ВИБРОРЕОЛОГИИ ЖИДКИХ И ВЯЗКОУПРУГИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ НИЗКОЧАСТОТНОГО КВАРЦЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ	134
131	<b>Копытин К.А., Копытина Н.А., Парийчук М.Ю., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А.</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫХ	135

	ДВУМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ	
132	<b>Мельник И.В., Зуб Ю.Л.</b> МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СОРБЕНТЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ	136
133	<b>Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Борисов С.В., Сабирзянов Н.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	137
134	<b>Гордеева Л.Г., Соловьева М.В., Аристов Ю.И.</b> МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМ АДСОРБЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛА	138
135	<b>Сайфутдинов Б.Р., Исаева В.И., Александров А.В., Кустов Л.М.</b> ЖИДКОФАЗНАЯ АДСОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА «ДЫШАЩЕЙ» МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЕ MIL-53(A1)	139
136	<b>Хохлова Т.Д., Зубарева Н.А.</b> ИММОБИЛИЗАЦИЯ БЕЛКОВ НА МАГНИТНОМ СОРБЕНТЕ – ГАММА- ОКСИДЕ ЖЕЛЕЗА(III), МОДИФИЦИРОВАННОМ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ	140
137	<b>Батракова М.К., Маркова Е.Б., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю.</b> ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ MOF-199	141
138	<b>Гроховская Ю.А., Шубина В.Н., Козлова Н.П.</b> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	142
139	<b>Кировская И.А.</b> НОВЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ АДСОРБЕНТЫ	143
140	<b>Кировская И.А.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ (CdTe) <sub>x</sub> (ZnS) <sub>1-x</sub>	144
141	<b>Булгакова Р.А., Соколова Н.П.</b> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ НИКЕЛЬ	145
142	<b>Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю.</b> АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АДСОРБЕНТОВ	146
143	<b>Котенев В.А., Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Бардышев И.И., Аверин А.А., Ролдугин В.И., Цивадзе А.Ю.</b> ГЕТЕРОФАЗНОЕ АКТИВИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ГЕМАТИТА ПРИ ОКСИДИРОВАНИИ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА	147
144	<b>Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.</b> СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ФТАЛОЦИАНИНА В УСЛОВИЯХ АГРЕГАЦИИ И АДСОРБЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	148
145	<b>Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Бардышев И.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.</b> ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ АДСОРБЦИИ ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА И $\gamma$ -АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА	149

146	<b>Лагута И.В., Ставинская О.Н., Кузема П.А., Орел И.Л.</b> ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНОГО КРЕМНЕЗЕМА	150
147	<b>Солдаткина Л.М., Завричко М.А.</b> ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ КИСЛОТНОГО КРАСНОГО НА КОМПОЗИТАХ «СТЕБЛИ КУКУРУЗЫ – ПАН»	151
148	<b>Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В.</b> ПОДХОДЫ К УПРАВЛЕНИЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ НИКЕЛЬ- СКЕЛЕТНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНУЮ СВЯЗЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД И НИТРО-ГРУППУ	152
149	<b>Панюшкина-Жидких И.В., Подзорова Л.И., Михаленко И.И.</b> КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО СЕРЕБРЯМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ	153
150	<b>Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В.</b> КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПАРОВ РАДИОЦЕЗИЯ	154
151	<b>Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В.</b> КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАДИОЙОДА	155
152	<b>Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В.</b> УЛАВЛИВАНИЕ ВОДОРОДА НА КЕРАМИЧЕСКИХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ	156
153	<b>Ланин С.Н., Банных А.А., Власенко Е.В., Николаев С.А.</b> АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И ОКСИДА ЦЕРИЯ	157
154	<b>Гирник И.С., Аристов Ю.И.</b> ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ВОДЫ АЛЮМОФОСФАТОМ SAPO-34: ОПТИМИЗАЦИЯ АДСОРБЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ТЕПЛОТЫ	158
155	<b>Гладышева Т.В., Суворова Ю.А., Гатапова Н.Ц.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ С ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ В ФОРМЕ ЛИСТОВОГО И ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛОВ	159
156	<b>Гладышева Т.В., Дворецкий С.И., Гладышев Н.Ф., Плотников М.Ю.</b> КИНЕТИКА ХЕМОСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ CO <sub>2</sub> , ОСАЖДЕННОМ НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТОЙ МАТРИЦЕ	160
157	<b>Вольфкович Ю.М., Дзязько Ю.С., Пономарева Л.Н., Ильин В.Г., Цирин В.В., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Беляков В.Н.</b> ВЛИЯНИЕ ИНКОРПОРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ГЕЛЕВОГО ПОЛИМЕРА И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ	161
158	<b>Гранкина Т.Ю., Маркова Е.Б., Красильникова О.К., Стерхов Н.В., Хозина Е.В.</b> АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ АЭРОГЕЛЕМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ТЕРМООБРАБОТАННЫМ В АЗОТЕ И ВОДОРОДЕ	162
159	<b>Ефремов Е.В., Филиппов Д.В., Барбов А.В.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ	163

	КАТАЛИЗАТОРОВ	
160	<b>Данилова М.Н., Касаткин Е.М., Пылинина А.И., Ягодковский В.Д., Михаленко И.И.</b> АДСОРБЦИЯ СО <sub>2</sub> НА КАРКАСНЫХ КОБАЛЬТ И НИКЕЛЬ-ЦИРКОНИЙ ФОСФАТАХ С ОБРАБОТКАМИ В ВЧ-ПЛАЗМЕ Н <sub>2</sub> И Ar	164
161	<b>Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А.</b> СОРБЦИЯ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И АКТИНОИДОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАОКТИГЛИКОЛЬАМИДА	165
162	<b>Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Чугунов А.С.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОСВОЕННЫХ К ПРОМЫШЛЕННОМУ ВЫПУСКУ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖРО	166
163	<b>Дворецкий С.И., Плотников М.Ю., Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В ГЕРМЕТИЧНЫХ ОБИТАЕМЫХ ОБЪЕКТАХ	167
164	<b>Бардышев И.И., Гольданский А.В., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.</b> ИНДИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ДЭС В АДГЕЗИОННОМ КОНТАКТЕ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ	168
165	<b>Куклин Р.Н., Емец В.В.</b> ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ПЛАЗМОНЫ С УГЛОВЫМ МОМЕНТОМ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА	169
166	<b>Малкин А.И., Савенко В.И., Чернышев В.В., Клюев В.А., Лознецова Н.Н., Топоров Ю.П.</b> ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ	170
167	<b>Вольфович Ю.М.</b> ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ОСАДКА В ПОРАХ РАЗНЫХ РАЗМЕРОВ	171
168	<b>Давыдова Е.С., Атаманюк И.Н., Антонова Н.Н., Школьников Е.И.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ГАЗОДИФФУЗНЫХ КАТОДОВ	172
169	<b>Иванов В.Ф., Гарина Е.О., Сапурина И.Ю., Бурцева Е.И., Иванова В.Т.</b> АДСОРБЦИЯ ВИРУСОВ ГРИППА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА КОМПОЗИТАХ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИПИРРОЛА С СЕРЕБРОМ	173
170	<b>Ситников Л.В., Закирьянова И. Д., Кириллова Е.В.</b> ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ХЛОРИД-ИОНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ	174
171	<b>Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Ткачев А.А., Гусев А.А., Чеснокова Л.Д., Савенков В.П., Карпачев В.В., Фиговский О.Л.</b> СОРБЕНТЫ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В СОСТАВЕ (НАНО)ЧИПОВ ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН	175
172	<b>Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.</b> СОРБЦИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ	176
173	<b>Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.</b> УРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗ БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ	177
174	<b>Кибальникова О.В.</b> РЕАКЦИИ САМОСБОРКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ	178
175	<b>Бревнов В.В., Федорова Н.В., Инденбом А.В.</b> ВЛИЯНИЕ pH НА ХАРАКТЕР АДСОРБЦИИ МАТРИКСНОГО ВИРУСНОГО БЕЛКА M1 НА ЛИПИДНОМ БИСЛОЕ	179
176	<b>Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ ТРИАЗОЛОВ НА МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	180
177	<b>Бондарева Л.П., Сердюкова К.С., Найдыш А.Ю.</b>	181

	ИОНООБМЕННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ	
178	<b>Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В.</b> ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ФОРМЫ АМИНОКИСЛОТЫ НА СОРБЦИЮ МОНО- И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ИОНООБМЕННИКАМИ В МЕДНОЙ ФОРМЕ	182
179	<b>Самченко Н.А., Самонина О.И., Васильева И.А., Самонин В.В.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ, ОЧИЩЕННОЙ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ	183
180	<b>Филатова Е.Г., Дударев В.И., Трезубов К.А.</b> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПУТЕМ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	184
181	<b>Минаева Л.А., Дударев В.И., Филатова Е.Г.</b> ДЕМАНГАНАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД	185
182	<b>Ломтадзе О.Г., Эбралидзе К.Г., Шалвашвили Н.И., Ломтадзе Н.О.</b> ГУМИНО-ГЛИНИСТАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПРОТИВ ВРЕДИТЕЛЕЙ РАСТЕНИЙ	186
183	<b>Исакова А.А., Спицын Б.В., Афонина Л.П., Галушко Т.Б., Крысанов Е.Ю., Иванова М.В., Носик Н.Н., Гарина Е.О.</b> ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА НА ЕГО АДСОРБЦИОННЫЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	187
	<b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ</b>	188
	<b>СОДЕРЖАНИЕ</b>	192