

**ФАНО РОССИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

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



**XVI Всероссийский симпозиум
*с международным участием***

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

*Приоритетная проблема - нанопористые
функциональные материалы*

**Материалы симпозиума
22 -26 мая 2017 года, Москва, Россия**

Симпозиум проводится при финансовой поддержке ФАНО России

**Москва – Клязьма
2017**

**ФАНО РОССИИ
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



XVI Всероссийский симпозиум
с международным участием

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

*Приоритетная проблема - нанопористые
функциональные материалы*

**Материалы симпозиума
22 -26 мая 2017 года, Москва, Россия**

Симпозиум проводится при финансовой поддержке ФАНО

**Москва – Клязьма
2017**

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ, ПОРИСТОСТИ И АДСОРБЦИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Материалы XVI Всероссийского симпозиума с международным участием,
22-26 мая 2017 г., Москва-Клязьма, Россия

В сборнике представлены материалы XVI Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Работы посвящены последним достижениям в области теории адсорбции, исследования состояний адсорбционных систем, моделирования адсорбционных равновесий, синтеза, изучения свойств и применения новых углеродных и минеральных адсорбентов, цеолитов, силикагелей, композитных и функциональных материалов с использованием фуллеренов и нанотрубок, металлоорганических каркасных структур (MOF-структур), адсорбентов для различных отраслей промышленности, экологии и медицины.

Рассмотрены проблемы численного моделирования адсорбции в пористых материалах и на поверхности методами молекулярной динамики, Монте-Карло, кинетики и динамики адсорбции в различных условиях, неинертность адсорбентов, результаты расчетов параметров адсорбционных процессов и термодинамических характеристик адсорбции, в том числе в области высоких давлений. Обсуждаются результаты исследований термодинамики адсорбции, разработки феноменологических подходов и теоретических концепций адсорбции индивидуальных веществ и смесей, процессов самоорганизации и фазовых переходов в адсорбате. Рассмотрены методы анализа пористой структуры адсорбентов, адсорбционной деформации адсорбентов, состояния адсорбированного вещества, особенностей молекулярной диффузии в порах и на поверхности.

В сборнике представлены результаты исследований в области синтеза новых функциональных наноматериалов, включая их структуру, физико-химические свойства, применения для разработки высокоэнергетических адсорбционных систем для газовой и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности, молекулярно-ситового разделения газов, использования в медицине, при решении экологических проблем и технологиях защиты окружающей среды.

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

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

МОЛЕКУЛЯРНО – ДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ АДСОРБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ

А.М. Толмачев, К.М. Анучин, П.Е. Фоменков, М.Р. Гумеров

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

E.mail: amtolmach@yandex.ru

Сравнительный анализ возможностей физического и численного эксперимента показывает:

- Физический эксперимент требует значительных затрат рабочего времени сотрудников, специальных, достаточно сложных установок для снятия изотерм при высоких температурах и давлениях, что приводит к техническим ограничениям, не позволяющим, например, снимать изотермы таких веществ как этанол, бензол и т.п. при сверхкритических температурах.
- - В физическом эксперименте всегда определяются изотермы избыточной адсорбции, которые необходимо пересчитывать в абсолютные изотермы [1], а определение абсолютных изотерм при адсорбции бинарных смесей усложняется необходимостью аналитического определения состава равновесных фаз. Если состав паровой (газовой) фазы относительно легко определяется хроматографическими методами, то состав адсорбционной фазы рассчитывается, как правило, по разности исходного и равновесного составов паровой (газовой) фазы. Это приводит к большим ошибкам в областях малых концентраций компонентов в адсорбционной фазе.
- - В численном эксперименте (подробное описание техники расчетов приведено в работах [2,3]) затраты рабочего времени сотрудников существенно меньше, а перечисленные выше проблемы физического эксперимента практически отсутствуют. В численном эксперименте всегда рассчитываются абсолютные изотермы, однако, для количественного совпадения рассчитанных и экспериментальных изотерм необходимо выполнение ряда условий, которые подробно анализируются в настоящем докладе.

1) В численном эксперименте необходимо использовать модель щелевидной микропоры **конечных размеров** (например 5x5нм.), что позволяет рассчитывать не только равновесные заданному давлению (концентрации молекул в паровой фазе n) количества молекул в микропоре (m), но и предельное количество молекул (m_s), равновесное стандартным давлениям (P_s, P^*) или стандартным концентрациям молекул

в паровой фазе (n_s). Это позволяет сравнивать рассчитанную и экспериментальную изотермы в относительных координатах

$$\frac{m}{m_s} = \frac{a}{a_0} = f(n/n_s, P/P_s, P/P^*) \quad (1)$$

Где: a_i , a_{0i} (моль.кг.⁻¹) – равновесные и предельная адсорбции в физическом эксперименте.

Такая организация численного эксперимента дает возможность определять количество модельных микропор в одном кг. адсорбента и количественно сравнивать рассчитанные и экспериментальные изотермы.

2) Различия в энергии адсорбции на микропористых активных углях определяется шириной щелевидной микропоры. Поскольку в реальных адсорбентах наблюдается некоторое, достаточно узкое, распределение микропор по ширинам, изотермы в физическом эксперименте относят к средней эффективной (h) ширине микропор. В теории объемного заполнения был разработан метод расчета (h) на основе определенной методом углового рассеивания электронов связи между характеристической энергией адсорбции (E_0 для бензола) и шириной щели:

$$h(нм) = \frac{24(кДж.нм.)}{E_{0,бенз.}(кДж.)}, \quad \frac{E_{0,бенз.}}{E_{0,i}} = \frac{\Pi_{бенз.}}{\Pi_i} \quad (2)$$

Где Π_i – паракоры.

Характеристическая энергия адсорбции определялась при обработке экспериментальных изотерм по уравнению Дубинина – Радускевича.

В докладе при молекулярно-динамических расчетах изотерм соотношение (1) было подтверждено, поскольку совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм для температур ниже и выше критических для адсорбтивов наблюдалось при выборе ширины модельной поры в соответствии с этим соотношением.

3) Количественное совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм достигается при соблюдений условий 1,2 только, если параметры универсальных силовых полей надежно определены для данного адсорбтива.

В докладе отмечено, что для органических соединений хорошие результаты достигаются при использовании силового поля OPLS-AA, однако, для проверки надежности силового поля необходимо иметь одну экспериментальную изотерму данного адсорбтива на одном активном угле.

Количественное совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм в широком интервале температур продемонстрировано в докладе для большого числа систем, что показывает возможность замены значительного объема физического эксперимента на численный.

Литература.

1. *Толмачев А.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 136.
2. *Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 451.
3. *Толмачев А.М., Фоменков П.Е., Кузнецова Т.А., Анучин К.М., Гумеров М.Р.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. (В печати).

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

Д.А. Бограчев, Ю.М. Вольфович, А.Ю. Рычагов,

А.А. Михалин, В.Е. Сосенкин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Ленинский пр. 31, 119071, Москва,

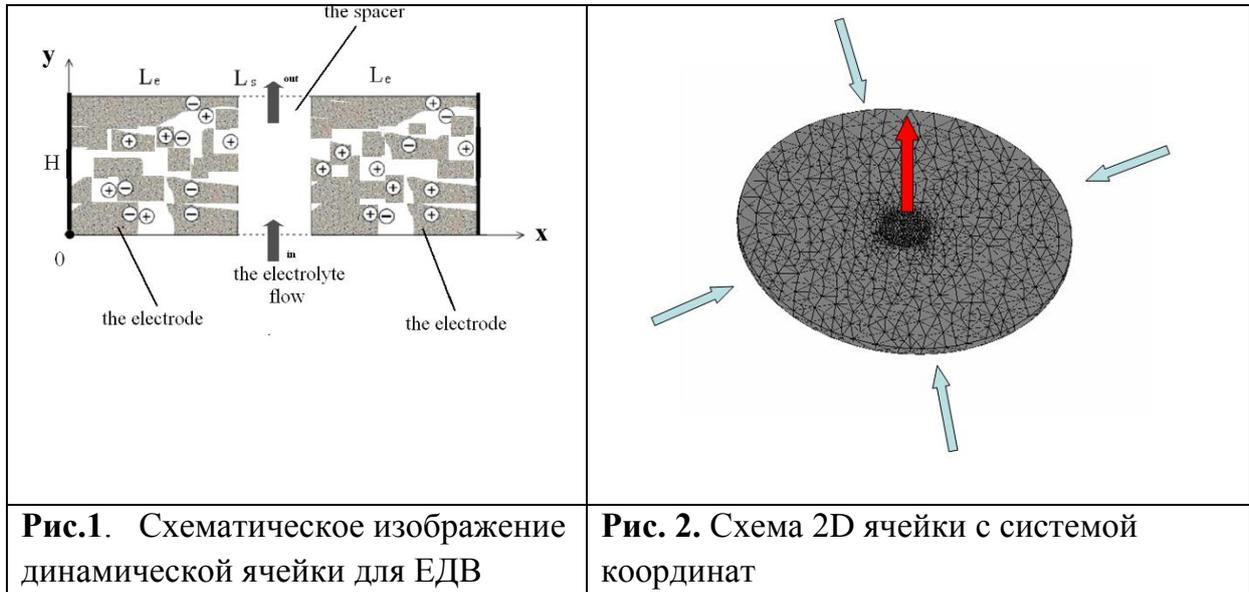
yuvolf40@mail.ru

В динамической электрохимической ячейке исследован метод емкостной деионизации воды (ЕДВ) с использованием активированных углеродных (АУ) электродов. Были использованы три различных типа АУ электродов а также водные растворы солей KCl , $CaCl_2$, $NaHCO_3$ и $MgSO_4$. Показано, что характеристики метода ЕДВ в существенной степени зависят от строения двойного электрического слоя (ДЭС). Во- первых, максимальное изменение концентрации раствора в процессе деионизации пропорционально емкости ДЭС, и во- вторых, получение очень чистой воды определяется величиной поверхностной проводимости, т.е. тангенциальной проводимости ДЭС. Развита двумерная математическая модель динамической электрохимической ячейки, учитывающая процессы переноса как по толщине пористых электродов и спейсера, так и вдоль потока раствора, а также характеристики пористой структуры электродов и спейсера. Рассчитаны поля концентрации раствора по толщине ячейки для разных времен от начала деионизации. Показано, что степень деионизации и концентрирования раствора возрастают с увеличением напряжения и с уменьшением потока раствора.

3.1. Описание модели

На рис. 1 и 2 показана схема функционирования динамической ячейки. Модель была основана на следующих основных допущениях: 1) Гидродинамическая скорость имеет место только в направлении радиуса ячейки на рис. 2; 2) эффективные коэффициенты диффузии и электропроводности электролита вычисляются по закону Арчи $D = D_0 \varepsilon^m$; $\kappa = \kappa_1(c) \varepsilon^m$, где ε - пористость; 3) Полная проводимость электролита есть сумма проводимости электролита и

поверхностной проводимости; 4) емкость электрода принятой постоянной, не зависящей от потенциала.



Для описания массопереноса в пористых средах была применена теория бинарного электролита и теория разбавленных растворов:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{C_s}{Fz_+} A_E \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (1)$$

где A_E - адсорбционный электрический коэффициент, φ - электрический потенциал электролита, C_s - удельная емкость электрода, которая становится равной нулю для сепаратора. Перенос заряда в электролите описывается следующим уравнением:

$$C_s \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\kappa_E (t_+ - t_-)}{f} \frac{\partial \log c}{\partial x} \right), \quad (2)$$

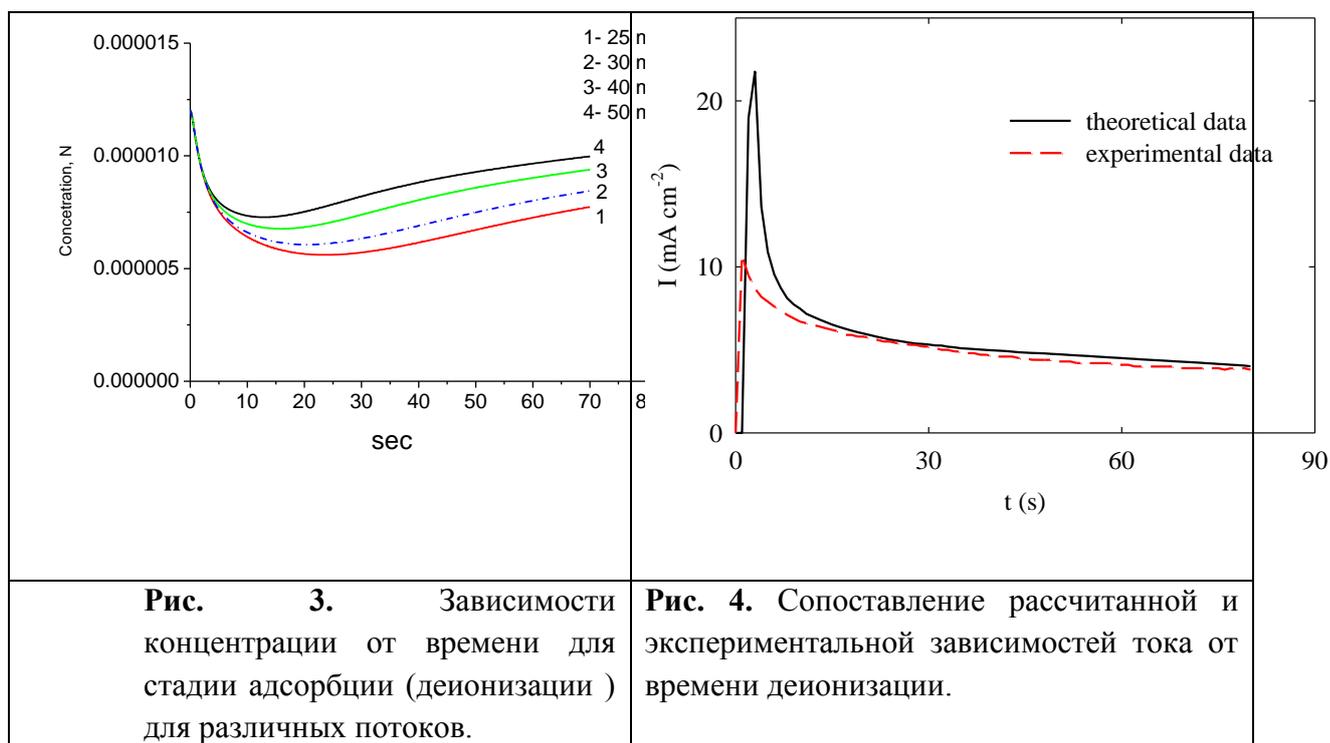
где t_+ и t_- являются числами переноса катионов и анионов, κ_{eff} - эффективная электропроводность, $\kappa_{eff} = \varepsilon^m \kappa_0 \frac{c}{c_0} + \kappa_s$, κ_E - коэффициент, принятый равным нулю, (c_0 - исходная концентрация, κ_0 - электропроводность электролита при исходной концентрации, κ_s - поверхностная проводимость

Уравнения для потенциала и концентрации для трехмерных координат::

$$C_s \frac{\partial \varphi - \varphi_C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \kappa_E \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_E \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right); \quad (3)$$

$$\varepsilon_E \frac{\partial c}{\partial t} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} = D_E \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) + \frac{C_s}{z_+ F} A_E \frac{\partial \varphi - \varphi_c}{\partial t}, \quad (4)$$

Система уравнений (1)- (4) решалась с соответствующими граничными и начальными условиями. Величины C_s определялись экспериментально из зависимостей емкости от тока, полученных в статической ячейке (без потока раствора). На рис. 3 приведены зависимости концентрации раствора от времени для разных потоков. На рис. 4 приведено сопоставление рассчитанной и экспериментальной зависимостей тока от времени деионизации.



Как видно из рис. 3, с увеличением потока степени деионизации и концентрирования уменьшаются. Из рис. 4 следует близость расчетной и экспериментальной кривых, что свидетельствует о корректности разработанной математической модели. Некоторые расхождения кривых в области 0–15 сек объясняются влиянием контактных сопротивлений, учесть которые довольно сложно.

Работа была выполнена в результате выполнения проекта РФФИ № 17-03-00092

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Е.А. Устинов¹, В.Ю. Гаврилов², М.С. Мельгунов², В.В. Соколов¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26,
С.-Петербург

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 5,
Новосибирск

Низкотемпературные изотермы адсорбции газов широко используются для характеристики микропористых углеродных материалов на основе нелокальной теории функционала плотности (НЛТФП) и процедуры регуляризации. Преимущественно используется адсорбция азота при температуре его кипения ввиду относительной простоты организации такого процесса в коммерческих приборах. Однако достоверность полученной таким образом функции распределения пор по размерам (ФРПР) сомнительна по двум причинам. Во-первых, с помощью НЛТФП не удастся точно описать простейший случай адсорбции азота на поверхности графитированной сажи при 77К, которая используется в качестве относительной системы. Во-вторых, процедура регуляризации искажает истинное распределение пор, и ее влияние обычно неизвестно. Обе проблемы проистекают из-за недооцененной сложности молекулы азота и ее взаимодействия с поверхностью графита. Адекватного описания системы графит – азот при 77К удалось достичь лишь недавно [1] методом Монте-Карло при учете воздействия поверхности адсорбента на межмолекулярные потенциалы [2], анизотропии потенциала взаимодействия углерод – азот [3], квадруполь – квадрупольного взаимодействия молекул азота, кристаллизации контактного слоя азота при давлении 1кПа и образования согласованной с решеткой графита кристаллической фазы. Но самая главная проблема оказалась в ошибочном определении потенциала Леннард-Джонса (LJ) углерод – азот из-за сильно завышенного значения диаметра атома углерода, взятого из работы В. Стила [4] – 0.34 нм вместо примерно 0.26 нм [1]. Все эти особенности можно учесть при расчете адсорбции азота в модельных порах, но расчет ядра из более сотни изотерм для нахождения ФРПР потребует больших вычислительных ресурсов. Более простое решение – использование адсорбции

водорода при 77К. Он не кристаллизуется при этой температуре, а его молекулы можно с оправданной точностью принять сферическими.

На Рис. 1 показана экспериментальная изотерма адсорбции водорода на графитированной саже при 77К.

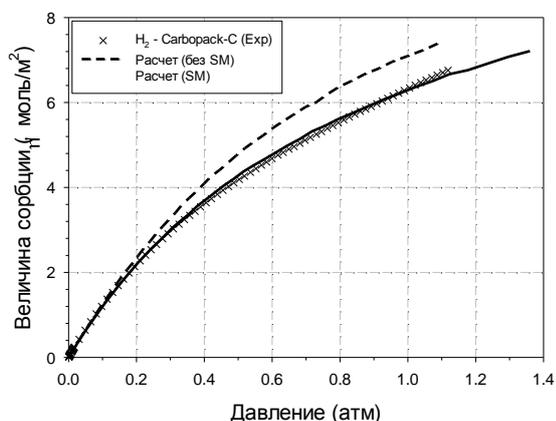


Рис. 1. Экспериментальная изотерма адсорбции H_2 на графитированной саже Carborack-C при 77К (×). Пунктирная линия – расчет без учета эффекта ослабления потенциала $H_2 - H_2$ вблизи поверхности (surface mediation – SM). Сплошная линия – с учетом SM без дополнительной настройки. Расчет методом Монте-Карло.

Из Рис. 1 видно, что экспериментальная изотерма адекватно описывается методом Монте-Карло, если учитывается влияние поверхности на межмолекулярные взаимодействия вблизи нее [2] и более резкое ослабление адсорбционного потенциала с расстоянием из-за меньшего эффективного диаметра атома углерода (0.26 нм) [1]. Это позволяет достаточно надежно рассчитать характеристики адсорбции водорода в щелевидных порах. Так, на Рис. 2 показаны изобары адсорбции как функции ширины микропоры.

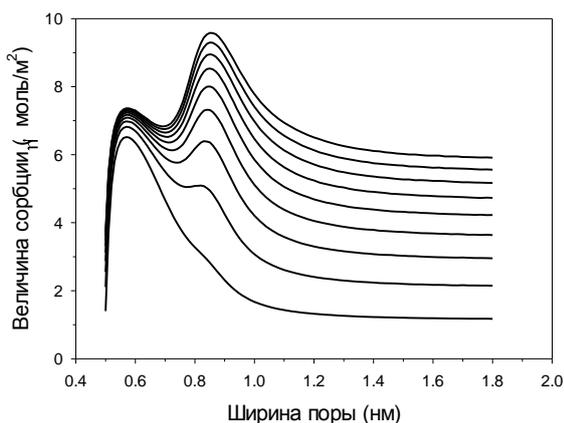


Рис. 2. Изобары адсорбции водорода при 77К в щелевидных микропорах. Давление водорода в объемной фазе изменяется снизу вверх от 0.1 до 1 атм через 0.1 атм.

Как видно из рисунка, на изобарах видны максимумы при ширине микропоры 0.58 и 0.85 нм, что соответствует формированию одного и двух молекулярных слоев между стенками микропор, соответственно. Увеличение ширины поры свыше 1.8 нм не приводит к изменению величины сорбции водорода в расчете на единицу поверхности стенок поры из-за исчезновения эффекта наложения потенциалов противоположных стенок и

слабого взаимодействия молекулярных слоев, адсорбированных на противоположных стенках. Поэтому при анализе изотерм водорода, измеренных до 1 атмосферы, можно достоверно определить функцию распределения только в области микропор. Повысить диапазон определяемых пор можно измерением адсорбции в области более высоких давлений или уменьшением температуры адсорбции, но поверхность всех групп пор определяется надежно.

Было рассчитано 140 модельных изотерм в щелевидных микропорах шириной от 0.5 до 1.8 нм, которые использовались для нахождения ФРПР. Был выбран минимальный коэффициент регуляризации, поскольку мы не преследовали цель получения сглаженных функций распределения. Мы исследовали несколько образцов Norit, полученных от корпорации Cabot, микропористые угли, полученные хлорированием карбидов металлов и другие активные угли широко известных марок. В качестве примера на Рис. 3 приведены изотермы адсорбции водорода на активном угле Norit и найденная по ней функция распределения.

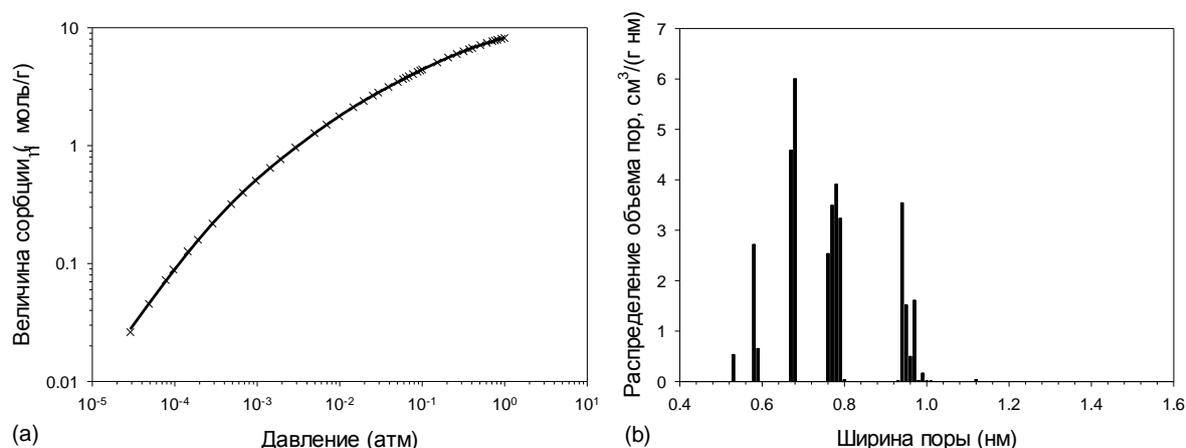


Рис. 3. Экспериментальная изотерма адсорбции водорода при 77К (×) на угле Norit GCN-1240 из скорлупы кокосового ореха (а) и соответствующая функция распределения микропор по размерам (б). Сплошная линия на изотерме – обратный расчет по найденной ФРПР.

Для всех изученных образцов распределение объема микропор по размерам дискретно, причем почти всегда, за исключением углей, полученных из карбидов металлов, обнаруживалась популяция микропор шириной 0.67 нм. Очень вероятно, что эти поры образованы выгоранием одного графена из решетки графита, т.е. 2Δ – два межслоевых расстояния. Другие микропоры

группируются около устойчивых значений их ширины. Это дает повод для более детального рассмотрения структуры активных углей.

Литература

- [1] Ustinov E.A. Carbon 100, 52 (2016).
- [2] McLachlan AD. Mol. Phys. 7, 381 (1964).
- [3] Carlos E., Cole M.W. Surf. Sci. 91, 339 (1980).
- [4] Seele W.A. The physical interaction of gases with crystalline solids: I. Gas – solid energies of isolated adsorbed atoms. Surf. Sci. 36, 317-352 (1973).

ОСНОВЫ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ ОГРАНИЧЕННОСТИ ОБЪЕМА СИСТЕМЫ НА ЕЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Ю.К. Товбин

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им.Л.Я Карпова", 105064 Москва, ул. Воронцово Поле, д.10; tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Рассмотрены особенности системы, имеющей конечный объем, на ее термодинамическое состояние по сравнению с описанием малых тел в макроскопических фазах. Термодинамические функции адсорбата описываются в рамках дискретно – континуальной модели с квазихимическим приближением учета межчастичных взаимодействий. Уравнения на унарные и парные функции распределения получаются с помощью разностных производных от дискретной статистической суммы. Обсуждаются: структура уравнения для свободной энергии системы, состоящей из ансамбля ограниченных по объему областей разного размера, и полная система уравнений, описывающих полидисперсную макроскопическую систему. Уравнения применимы для адсорбции молекул на малых гранях микрокристаллов, в связанных и изолированных порах полидисперсного материала, а также для описания спиноподобного распада флюида на малых временах при больших пересыщениях объемной фазы, когда каждая локальная область работает в среднем одинаково. Показано, как по мере уменьшения размера системы должны вводиться поправки на учет конечности объема системы и на флуктуации унарных и парных функции распределения.

Молекулярная теория обеспечивает описание двухфазного состояния паро – жидкостной системы адсорбата в порах разной ширины. Исследовано влияние величины ограниченности объема системы на термодинамические характеристики границы пар – жидкость: фазовые состояния вещества и поверхностное натяжение. Для упрощения расчетов анализируется поведение молекулярных характеристик сферической границы раздела капли внутри сферической области пара, имеющих единственный размерный параметр – радиус системы. Получено, что при уменьшении радиуса системы понижаются критическая температура, а внутреннее давление, величина химического потенциала и поверхностное натяжение увеличиваются.

При анализе свойств ансамбля пор близко размера, по мере уменьшения характерного размера пор исчезает возможность адсорбата быть в двухфазном состоянии, и он имеет возможность монотонного заполнения поры. С уменьшением

размера одиночной поры (или малого ансамбля пор) двухфазность адсорбата исчезает при больших величинах радиуса пор.

Обсуждается корректность использования макроскопического правила фаз Гиббса в микронеоднородных системах. Вид фазовых диаграмм адсорбционных систем определяется поверхностным потенциалом, зависящим от состава и строения неоднородных поверхностей, характеризуется множественностью фазовых переходов первого рода. Термодинамический подход к гетерогенным системам загроуляет описание реального межфазного распределения молекул на микроуровне, и все квазитермодинамические теории являются недостаточно точными для описания малых систем (адсорбционных систем и границ раздела фаз).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проект 15-03-00587а).

ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ГАЗОВ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

А.М. Толмачев, П.Е. Фоменков, Т.А. Кузнецова, К.М. Анучин, М.Р. Гумеров
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова. Химический факультет 199992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3
E-mail: amtolmach@yandex.ru

Современные адсорбционные технологии часто требуют использования высоких температур и давлений. Для разработки соответствующих процессов необходимы данные об абсолютных изотермах адсорбции газов. Если в случае микропористых адсорбентов имеются как экспериментальные изотермы, так и уравнения для их количественного описания, то в случае макропористых адсорбентов экспериментальных избыточных изотерм при температурах выше критических, требующих использования высоких давлений, немного, а их пересчет в абсолютные изотермы не проводился. Соответственно уравнений для их описания, позволяющих получать характеристики соответствующих адсорбционных систем, практически нет. В этой связи разработка численных методов получения экспериментальных изотерм и методов их описания является важной задачей. В настоящей работе рассмотрены метод получения абсолютных изотерм адсорбции газов на основе молекулярно-динамического эксперимента и показана возможность их количественного описания уравнениями решеточной модели и теории объемного заполнения микропор.

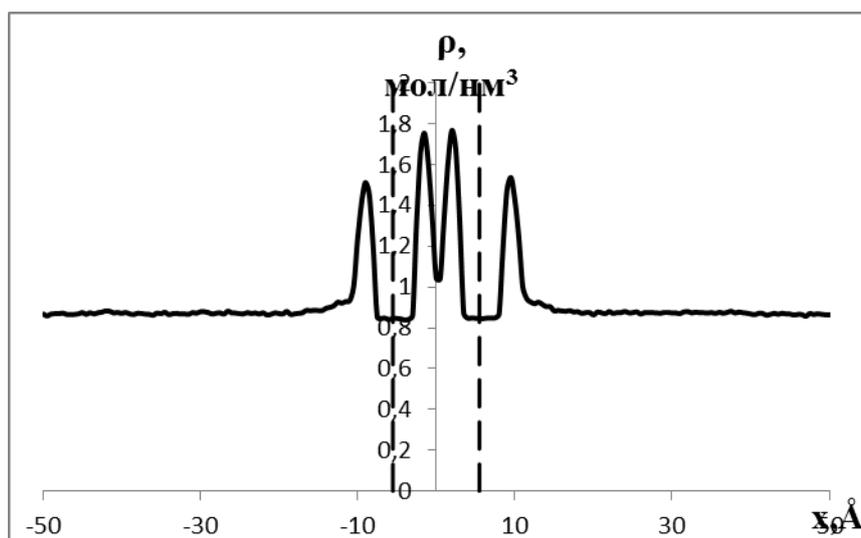


Рис. 1. Распределение плотности молекул метана (ρ) при 303К по координате (x) ячейки с порой (углеродные поверхности поры отмечены пунктирными линиями).

При расчетах выше критических температур для адсорбтивов (подробное описание методики расчетов приведено в работах [1]) распределение плотностей в ячейке с баростатом для одной поры представлено на рис. 1.

Из рисунка видно, что двухслойная адсорбция метана в поре сопровождается мономолекулярной адсорбцией на двух внешних поверхностях поры. Как и следовало ожидать, второго и последующих слоев не образуется.

На основании этих данных получали равновесные значения чисел молекул в микропорах и на внешней поверхности поры $m(P)$ и соответствующие равновесные давления, т.е. изотермы адсорбции в микропорах и на углеродной поверхности.

Ранее было показано [2], что для количественного описания экспериментальных изотерм на микропористых активных углях при температурах выше критических для адсорбтива можно использовать уравнения теории объемного заполнения микропор и систему уравнений абсолютной адсорбции Толмачева-Арановича, полученных в рамках решеточной модели, с заменой давления насыщенных паров адсорбтивов (P_s), используемых в качестве стандартных давлений при температурах ниже критических, на стандартные давления (P^*), которые находятся линейной экстраполяцией зависимостей логарифма давления насыщенного пара адсорбтива от обратной температуры в закритическую область температур.

Таблица. Изотермы адсорбции метана при адсорбции в микропорах (2 слоя) и на двух внешних поверхностях и относительные ошибки их описания ($D\%$) уравнениями Дубинина – Радушкевича.

$P_k Pa$	$m_{пора}, (мол.)$	$m_{пов.}, (мол.)$	$D(пора)$	$D(пов.)$
500	59.43	34.16	9.6	8.7
1000	83.08	60.38	-1.9	-2.2
2000	138.74	97.85	-2.3	-2.1
3500	169.23	131.53	-0.8	-1.3
7000	205.07	166.79	0.1	0.4
10000	216.21	184.18	0.1	0.1
14000	227.40	203.71	-0.14	0.3
18000	233.45	220.45	0.3	0.2
20000	237.02	226.50	1.1	0.8
25000	242.12	231.62	0.55	1.1
34200	247.00	233.39	-0.5	-0.4

В докладе показано, что эти уравнения количественно описывают изотермы монослойной поверхностной адсорбции.

Как видно из таблицы изотермы адсорбции на поверхности идут немного ниже по сравнению с изотермами в микропорах, что свидетельствует, как и данные рис. 1, о более низкой плотности молекул на поверхности при одинаковых равновесных давлениях. Ошибки описания изотерм невелики и близки в обоих случаях. Наблюдается и удовлетворительное соответствие параметров уравнений, а более пологий ход изотерм на поверхности связан с отсутствием взаимодействия со второй стенкой, а в случае уравнения Дубинина - Радускевича изменение характера взаимодействия адсорбат-адсорбент проявляется в уменьшении значений характеристической энергии E_0 . Аналогичные результаты получены и для ксенона.

Этот впервые полученный нами результат означает, что механизмы заполнения монослоя на поверхности и микропоры аналогичны. Необходимы, конечно, дополнительные сравнительные исследования соответствующих систем.

Литература.

1. Толмачев А.М., Фоменков П.Е., Кузнецова Т.А., Анучин К.М., Гумеров М.Р.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. (В печати).
2. Толмачев А.М., Анучин К.М., Бибин А.В., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А.// Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 6. С. 769.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В МОФ- СТРУКТУРАХ

А.А. Фомкин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Ленинский проспект, 31, корп. 4. Москва, Россия, fomkinaa@mail.ru*

Металлорганические каркасные структуры (МОФ-структуры) в последние годы рассматриваются как перспективные адсорбенты для систем хранения энергетически важных газов, таких как метан, водород кислород и др. Адсорбционная активность таких адсорбентов существенно зависит от химического состава поверхности, структурных и энергетических характеристик адсорбента.

В работе исследована адсорбция метана при давлениях до 40 МПа и температурах 303-333 в МОФ-структурах с ионами меди (С-300-1), алюминия (А-520-1), цинка (Z-205-1), синтезированных по методикам, описанным в работе [M. Eddaoudi, J. Kim, N.L. Rosi *et al.* //Science, 295(2002)469-473].

Структурно - энергетические характеристики полученных адсорбентов определяли по стандартному пару бензолу с применением ТОЗМ. $S_{БЭТ}$ определяли по азоту при 77 К. Полученные данные представлены в Таблице

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г
С-300-1	0.75	29.7	0.40	1660
А-520-1	0.49	19.8	0.62	1033
Z-205-1	2.74	11.3	1.06	5400

Удельная объемная плотность метана в МОФ-структурах существенно различается в зависимости от p, T –параметров адсорбционной системы. При 10 МПа и 313 К наибольшая объемная плотность метана 155 м³(нТД)/м³ получена на структуре С-300-1. Для структур А-520-1 и Z-205-1 объемные плотности метана близки и составляют около 100 м³(нТД)/м³. Проведен термодинамический анализ адсорбции метана на МОФ- структурах.

Работа выполнена в рамках договора с ПАО «Газпром» № 4003-0800-14-5

**НОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ АДсорбЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ, СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ
СЕТКАХ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СШИВАНИЯ
И ГРАФИТОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Б.Р. Сайфутдинов

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: sayf_br@mail.ru

В докладе будет обсуждаться обнаруженный нами ранее ряд неизвестных в адсорбции и хроматографии физико-химических закономерностей, требующих дальнейшего осмысления и глубокого понимания. Так, при жидкофазной адсорбции различных органических соединений на микропористых сверхсшитых полистирольных сетках с предельными степенями сшивания от 100 до 500 % и на мезопористом графитированном углероде HyperCarb мы наблюдали нетривиальные зависимости «среда – свойство» для таких термодинамических характеристик адсорбции, как изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при адсорбции. Помимо этого, при изучении жидкофазной адсорбции серии органических соединений на микропористой металлоорганической каркасной структуре MIL-53(Al) в результате прецизионных измерений изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при адсорбции обнаружено, что переход молекул из объемной фазы ассоциированных растворителей в адсорбированное состояние является энтропийно-контролируемым процессом, так как сопровождается положительными значениями изменений энтальпии и энтропии. Эти ранее неизвестные физико-химические закономерности не описываются в рамках сложившихся в жидкофазной адсорбции и молекулярной жидкостной хроматографии представлений о механизмах взаимодействия молекул-адсорбатов с поверхностными слоями твердых тел. Следовательно, необходимо расширение нашего понимания механизмов процессов, сопровождающих переход молекул органических соединений из жидких фаз в адсорбированные фазы исследованных адсорбентов. Для объяснения наблюдаемых нами аномалий

мы выдвинули ряд гипотез о механизмах адсорбции, требующих доказательства в результате дальнейших исследований. Обоснование выдвинутых механизмов, стоящих за наблюдаемыми аномалиями в физико-химических закономерностях адсорбции на металлоорганических каркасах, сверхшитых полистиролах и пористом графитированном углероде, внесет большой вклад в наши представления о механизмах адсорбционных процессов на новых адсорбционных материалах в жидкой фазе и о механизмах удерживания в жидкостной хроматографии на неклассических высокоселективных неподвижных фазах.

Работа поддержана РФФИ (проект № 17-03-01308-а), а также Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания (проект № 4.7150.2017/БЧ) и стипендии Президента России молодым ученым и аспирантам (проект № СП-134.2015.1).

АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ НА МАКРО - И МИКРОПОРИСТЫХ АДсорбЕНТАХ

А.М. Толмачев, Д.А. Фирсов, Н.Г. Крюченкова

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

E.mail: amtolmach@yandex.ru

При экспериментальном изучении адсорбции растворов получают изотермы избыточной адсорбции. Пересчет этих изотерм в абсолютные изотермы адсорбции компонентов растворов может быть проведен на основании соотношений [1]:

$$c_1 = \frac{\Gamma_1^x + x_1 c_1^0}{1 - x_1(1 - c_2^0/c_1^0)} \quad c_2 = \frac{-\Gamma_1^x + x_1 c_1^0}{1 - 2(1 - c_1^0/c_2^0)}$$

В работах [2,3] было показано, что исходные избыточные изотермы на микро- и макропористых адсорбентах количественно описываются уравнениями решеточной модели с физически достоверными значениями параметров. В настоящем докладе впервые показано, что абсолютные изотермы компонентов растворов также количественно описываются уравнениями этой модели.

Уравнения избыточной адсорбции на микро и макропористых адсорбентах (1,2) и абсолютной адсорбции компонентов растворов (1,3) имеют вид:

$$\ln X_1(1-Y_1)/Y_1(1-X_1) - B + \Delta/kT(AX_1 - 12Y_1) = 0 \quad (1)$$

$$Y_1 = X_1 - \Gamma/Na_{1m} \quad (2) \quad X_1 = a/Na_{1m} \quad (3)$$

Где: A=6, N=1 и A=9, N=2 для адсорбции на макро- и микропористых адсорбентах, X, Y - мольные доли компонентов в адсорбционной фазе и в растворе, a_{1m} -емкость монослоя, B, Δ/kT – энергетические константы.

Для нахождения параметров системы уравнений (1,2) и (1,3) при численном моделировании изотерм адсорбции был использован нелинейный вариант метода наименьших квадратов (МНК).

В соответствии с литературными данными расчеты проводились для АУ, в щелевидных порах которых могли разместиться два слоя молекул адсорбатов, а в случае макропористых адсорбентов адсорбционная фаза рассматривалась как монослойная [4].

На рис.1а представлено описание избыточной изотермы адсорбции раствора этанол-изооктан на активном угле ($\Gamma(\text{моль.кг.}^{-1})=f(X_1)$), а на рис. 1б соответствующее описание

абсолютных изотерм в координатах $a(\text{моль.кг.}^{-1})=f(X_1)$. Экспериментальные изотермы – сплошные кривые, рассчитанные по уравнениям – квадратики.

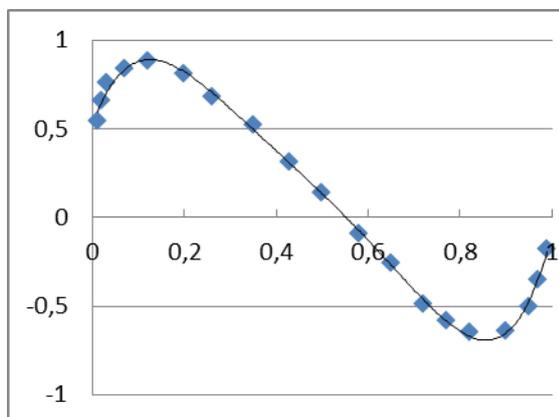


Рис. 1а

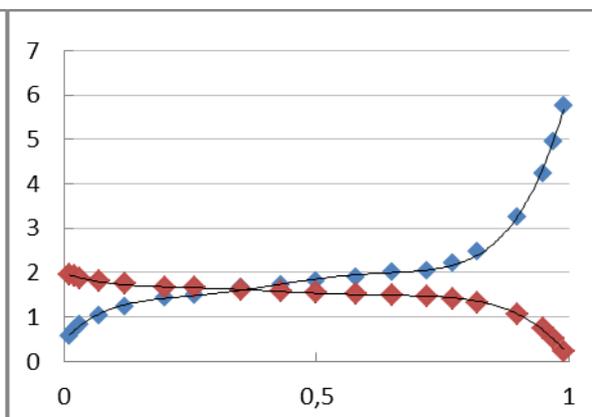
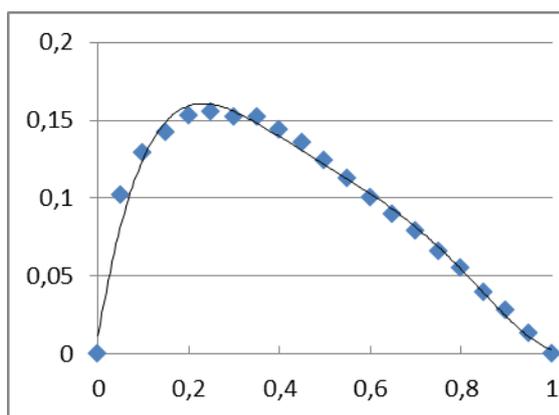
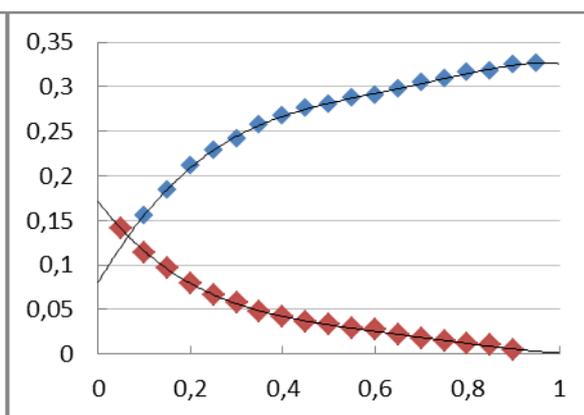


Рис. 1б

На рис. 2а и 2б аналогичны образом представлены избыточная (а) и абсолютные (б) изотермы, полученные при адсорбции раствора бензол-четырёххлористый углерод на крупнопористом силикагеле КСК-2



а



б

Аналогичные данные получены и для других систем.

Видно, что избыточные и абсолютные изотермы разного вида количественно описываются уравнениями решеточной модели.

Таблица. Параметры уравнений избыточных и абсолютных изотерм. Для микропористых адсорбентов приведены значения $2 a_{1m}$.

Парам.	1 изб.	1абс.	2 изб.	2абс.	3 изб.	3абс	4 изб.	4абс	5 изб.	5абс
$a_{1m}/2 a_{1m}$	6.3	6.4	4.5	4.3	4.3	4.3	0.8	0.9	0.3	0.4
Δ/kT	1.5	1.5	1.9	1.8	1.3	1.2	1.7	1.8	1.9	1.8
B	3.8	3.8	2.6	2.5	3.8	3.9	2.6	2.5	2.6	2.5

В таблице приведены полученные константы уравнений для систем: 1- C_2H_5OH -i- C_8H_{18} -АУ, 2- C_6H_6 - C_2H_5OH -АУ, 3- C_6H_6 -i- C_8H_{18} ,-АУ, 4 - C_6H_6 - CCl_4 -КСК-2, 5- C_2H_5OH - $C_2H_5OCOSCH_3$ –силикагель.

Из приведенных данных видно, что, как и следовало ожидать, параметры для абсолютных и избыточных изотерм удовлетворительно согласуются, что свидетельствует об адекватности решеточной модели.

Литература.

1. Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2010, Т. 46, № 2, С. 136.
2. Толмачев А.М., Е.М. Еременко, О.И. Трубников, Н.А. Окишева// Журн. физич. химии, 1996. Т. 70. № 11. С. 2044.
3. Толмачев А.М., Бородулина М.В., Арзамасцева А.Б., Крюченкова Н.Г., Рябухова Т.О.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2, Химия, Т. 42, 2001, №4, С.244.
4. Толмачев А.М., Трубников О.И., Бородулина М.В.// Журн. физич. химии, 2000, Т. 74, № 2, С. 357.

О ТЕРМИЧЕСКОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ АДсорБЦИИ

А.А. Прибылов, К.О. Мурдмаа

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Российская Федерация, Москва, 119071, Ленинский пр. д. 31, корп. 4

E-mail: pribylov_34@mail.ru

Для определения термического коэффициента предельной адсорбции α в ¹ при адсорбции различных паров на пористых адсорбентах при температурах ниже критической было предложено выражение

$$\alpha = - \left(\frac{d \ln a_o(T)}{dT} \right) = - \frac{1}{a_o} \left(\frac{\Delta a_o(T)}{\Delta T} \right) \quad (1)$$

Здесь $a_o(T) = a_o(T, P_s)$ – предельные значения величин адсорбции как полного содержания при $P(T) = P_s(T)$. Если считать, что адсорбционный объем W не зависит от температуры ², то $a_o(T)$ в (1) можно выразить через $\rho_a(T) = a_o(T)/W$. Тогда

$$\alpha = - \frac{1}{\rho_{a_o}(T)} \left(\frac{\Delta \rho_o(T)}{\Delta T} \right), \quad (2)$$

причем $\rho_{a_o}(T) = \rho_a^b(T)$, где $\rho_a^b(T)$ – плотность жидкого адсорбтива при нормальной температуре кипения.

Изотермы избыточной адсорбции газов $\Gamma(P, T)$ (т.е. при $T > T_c$), измеренные на объемно-весовой установке ³, при некотором значении $P = const$ при температурах T_1 и T_2 пересекаются.

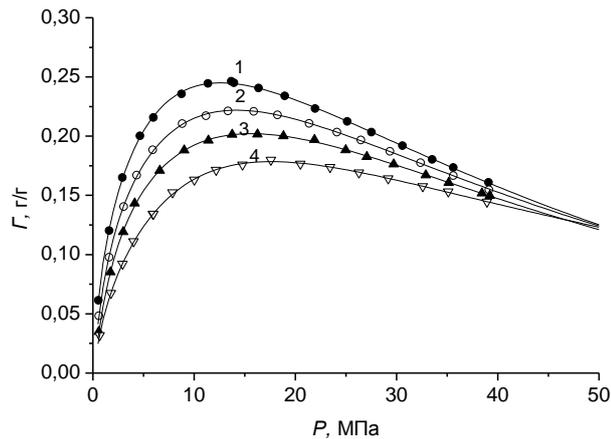


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции метана на активном угле ФАС3 при температурах T , К : 1 – 303, 2 – 322, 3 – 338, 4 – 363.

В точке пересечения $\Gamma_1(T_1) = \Gamma_2(T_2)$. По определению

$$a(P, T) = W\rho_a(P, T) = \Gamma(P, T) + \rho_g(P, T) W, \quad (3)$$

где ρ_a – плотность адсорбата, ρ_g – плотность адсорбтива. Вычтем выражение (3) для T_2 из выражения (3) для T_1 :

$$W\rho_a(T_1) - W\rho_a(T_2) = W\rho_s(T_1) - W\rho_s(T_2), \quad \text{откуда}$$

$$\Delta\rho_a(T_1, T_2) = \Delta\rho_g(T_1, T_2). \quad (4)$$

$\Delta\rho_g(T_1, T_2)$ определяются по PVT данным для точки пересечения $P = const$.

Так как $\rho_a = \Gamma/W + \rho_g$ при $\Gamma \rightarrow 0$ плотности адсорбата и адсорбтива равны, и, по аналогии с адсорбцией пара, значения $\rho_{ao}^*(T)$ при адсорбции газов можно определить по изотерме избыточной адсорбции считая, что давление, при котором $\Gamma(P)=0$, является аналогом давления насыщенного пара « P_s ». Тогда $\rho_a(T, \langle P_s \rangle) = \rho_g(T, \langle P_s \rangle) = \rho_{ao}^*(T, \langle P_s \rangle)$. Зная величины $\Delta\rho_a(T)$ из пересечения изотерм при соответствующем ΔT и значение $\rho_{ao}^*(T, \langle P_s \rangle)$, получаем выражение для термического коэффициента адсорбции α при адсорбции газов, эквивалентное уравнению (2) для адсорбции паров:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho_{ao}^*(T)} \left(\frac{\Delta\rho_a(T)}{\Delta T} \right)_P. \quad (5)$$

Рассмотрим определение значений $\rho_{ao}^*(T)$ и « P_s » на примере адсорбции метана на активном угле АУК при $T = 303$ К. Поскольку $\rho_a(P, T) = a(P, T)/W$, воспользуемся изотермой адсорбции полного содержания и значением W . Построим график изотермы $\rho_a(P)$ (см. рисунок 2) и на этот же рисунок нанесем зависимость $\rho_g(P)$. Аппроксимируем обе эти зависимости уравнением типа

$$\rho = K_0 \frac{PK_1 + 2P^2K_2 + \dots + nP^nK_n}{1 + PK_1 + P^2K_2 + \dots + P^nK_n} \quad (6)$$

(где n и K_i параметры уравнения) и экстраполируем их до пересечения. В точке пересечения $\rho_{ao}^*(P) = \rho_g(P)$. Для системы $\text{CH}_4 - \text{АУК}$ получается, что $\rho_{ao}^* = \rho_{gas} = 0.34 \text{ г/см}^3$ и $P = \langle P_s \rangle = 103 \text{ МПа}$.

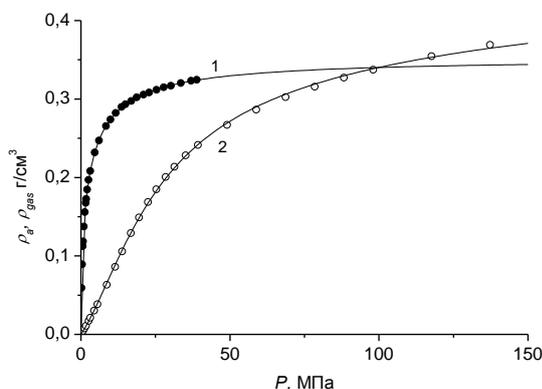


Рис. 2

По рассмотренной схеме были определены термические коэффициенты адсорбции α для N_2 , Ar и CH_4 в трех углеродных адсорбентах при четырех температурах 303 ± 373 К. Средние значения α приведены в таблице:

Газы	CH_4	Ar	N_2
α, K^{-1}	0.0024	0.0021	0.0023

Литература

1. Б.П. Беринг, Е.Г. Жуковская, Б.Х. Рахмуков, В.В. Серпинский. // *Изв. АН СССР. Серия химич.* 1967. №8. С. 1656.
2. М.М. Дубинин. *Адсорбция и пористость*. М.: Изд-во ВАХЗ. 1972. 128 с. 3. А.А. Прибылов, С.М. Калашников, В.В. Серпинский. // *Изв. АН СССР, Серия химич.* 1990. С. 1233.
3. А.А. Прибылов, К.О. Мурдмаа. // *Изв. АН. Серия химич.* 2017. №5 (в печати).

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЩЕЛЕВИДНОЙ ГРАФЕНОВОЙ МИКРОПОРЕ

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

Адсорбированные в микропорах вещества, имеют особое фазовое состояние, а 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 численных методов моделирования позволило обойти существующие экспериментальные трудности. В работе проведено исследование бензола, адсорбированного в модельной щелевидной микропоре углеродного адсорбента эффективной шириной 11.4 Å, численным методом молекулярной динамики. Как было показано в [Анучин К.М., Фомкин А.А., Коротыч А.М. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. V. 50. С. 156-160.], в порах эффективной шириной 11...12 Å наблюдается максимум плотности аккумулированного метана, ввиду чего представляется интересным исследование структуры и свойств стандартного пара бензола, по которому проводится анализ структурно-энергетических характеристик адсорбента в таких порах.

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. В ячейку моделирования 10×10×1.14 нм, помещали молекулы бензола в количестве, 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 зависимости изменения полной энергии во времени. Оно составляло не более 200 пс. В работе анализировали 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, а также возникновение ассоциатов молекул бензола.

Показано, что в области малых и средних заполнений, плоские молекулы бензола (3.5Ах6.6А) располагаются нормально к поверхности графенов, образующим модельную пору, преимущественно в два слоя. В области высоких заполнений, когда количество молекул в поре близко к предельному, о чем свидетельствует выход на плато зависимости количества молекул в поре от количества молекул в системе моделирования, часть молекул бензола приобретает планарную ориентацию в близи поверхности графенов, в то время как, остальные молекулы смещаются ближе к центру поры и отклоняются на угол до 20 град относительно оси перпендикулярной поверхности графенов. Количество ассоциатов бензола в поре в области малых и средних заполнений невелико и плавно увеличивается с ростом заполнения. В области высоких заполнений микропор молекулы бензола в основном находятся в ассоциированном состоянии.

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

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КАПЛИ НА ПОЛИСЛОЙНУЮ АДсорбЦИЮ МОЛЕКУЛ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ

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

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", 105064 Москва,

ул. Воронцово Поле, д.10;

tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Для описания полислойной адсорбции широко применяются формулы БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) и ФХХ (Френкеля-Хелси-Хилла) ввиду их простоты [1,2]. Однако хорошо известно, что формула БЭТ дает плохое описание изотерм при больших давлениях, а формулы ФХХ не обоснованы при заполнениях, меньших трех слоев [1,2].

В настоящей работе для оценки величины адсорбции используется дискретно-континуальная молекулярная теория на базе модели решеточного газа в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц адсорбент-адсорбат и адсорбат-адсорбат описывается парным потенциалом типа Леннард – Джонса.

В работе исследуется полислойная адсорбция частиц из газовой фазы в переходной области шероховатой металлической капли и вокруг нее. Капля расплава формируется при высоких температурах и резко охлаждается. Температура формирования капли и температура ее закалки определяют характер и плотность распределения частиц адсорбента в переходной области, создающие адсорбционные центры для последующей адсорбции частиц из газовой фазы. Процедура расчет свойств шероховатых поверхностей раздела фаз описана в [3]. Строение шероховатой границы раздела фазы адсорбента в переходной области также определяется размерными параметрами, такими как радиус капли адсорбента, a , в общем случае, и размером ограниченного объема, содержащего каплю.

В данной работе исследовано, как изменяются адсорбционные характеристики твердой капли в зависимости от характера распределения адсорбента в переходной области капли, т.е. от температуры формирования и ее размера. Были построены изотермы адсорбции и проанализирован их вид в зависимости от характера неоднородностей капли. Была установлена связь между точкой перегиба и величиной монослойного заполнения поверхности. Увеличение степени шероховатости поверхности капли смещает точку перегиба на изотерме адсорбции в область меньших значений удельной поверхности.

Результаты моделирования сопоставлены с ранними подходами по анализу удельных поверхностей на жестких неперестраивающихся адсорбентах [3,4].

Предложенный подход может быть обобщен и использован для анализа влияния размера поверхностей с другой макроскопической симметрии (плоских, вогнутых, цилиндрических, и т.д.) с целью предсказания, как способ формирования малых равновесных тел влияет на адсорбционные характеристики адсорбента.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-03-00587а).

Литература

1. Грег К., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1982.
2. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. – М.: Физматлит, 2012. – 624 с.
3. Товбин Ю.К. Теория физико - химических процессов на границе газ - твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
4. Товбин Ю.К., Петрова Т. В. // ЖФХ. 1994. Т. 68. С. 1467.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЕНТА С ГРАФИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ АКУМУЛИРОВАНИЯ НЕОНА

В.Ю. Яковлев*, А.В. Школин, Е.В.Хозина, А.А. Фомкин

** ФГБУН Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН
115191, г. Москва, Большая Тульская ул., д. 52.*

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

Данная работа посвящена моделированию адсорбции неона на углеродном адсорбенте. Для решения поставленной задачи использовали микропористые углеродные структуры с щелевидными порами (эффективная ширина пор $X_0 = 0,5 - 2,5$ нм). Образование микропор моделировалось как процесс термохимического выгорания углерода гексагональных плоскостей в графите. Последовательное выгорание слоев гексагонального углерода при активации углеродного адсорбента приводит к образованию щелевидных микропор разной ширины. Моделирование последовательного извлечения гексагональных слоев из графитоподобной структуры может дать прогноз наиболее эффективной микропористой структуры адсорбентов. В качестве исходной информации для моделирования было использовано: расстояние между гексагональными слоями углерода в графите, отсчитанное по центрам атомов $c = 0,3354$ нм; плотность графита $\rho_{gr} = 2,267$ г·см⁻³; поверхностная плотность атомов углерода в гексагональном слое графита $\rho_{ac} = 0,3818$ атом·Å⁻², ковалентный радиус атома углерода $R_{ac} = 0,7$ Å. Исследовали микропоры разделенные однослойной, двухслойной и трехслойной углеродными стенками.

Для оценки разработанной модели была рассчитана зависимость плотности характеристической энергии адсорбции $\rho = E_0 / W_0$ от объема микропор W_0 (рис.1).

Сплошные линии на рис. 1 – характеристики модельных адсорбентов. Кривая А – адсорбенты, микропоры которых разделены однослойными углеродными стенками. Кривая В – адсорбенты, микропоры которых разделены двухслойными углеродными стенками. Кривая С – адсорбенты, микропоры которых разделены трехслойными углеродными стенками. Символами на рис.1

указаны плотности стандартной характеристической энергии адсорбции от удельного объема микропор для промышленных адсорбентов, синтезированных преимущественно из растительного сырья (скорлупа кокосового ореха, торф, каменный уголь). По данным рентгенофазового анализа эти микропористые углеродные адсорбенты включают в себя углеродные графитоподобные нанокристаллиты, в которых микропоры появляются в результате парогазовой активации.

Как следует из рис.1 показатели плотности характеристической энергии реальных промышленных углеродных адсорбентов группируются в основном в областях, соответствующих микропористым модельным адсорбентам с двухслойными, трехслойными и более, углеродными стенками.

Так же было определено, что для промышленных адсорбентов характерны микропоры, соответствующие модельным порам, полученным путем последовательного выгорания 1 – 3-х слоев углерода.

Для целей аккумуляции неона наиболее перспективны адсорбенты с однослойными стенками микропор, имеющие высокий объем микропор до 1.0-1.2 см³/г и характеристическую энергию адсорбции по бензолу с плотностью $\rho \sim 20$ кДж*г/(моль*см³), а ширина микропоры, согласно [1] должна соответствовать наибольшей плотности упаковки молекул неона. Наибольшая плотность упаковки неона в микропоре достигается при двухслойном размещении адсорбата [1]. Полагая диаметр молекулы неона $d_{Ne} = 3.2 \text{ \AA}$, двухслойная упаковка достигается при ширине микропоры $X_0 \approx 8 \text{ \AA}$. Из выше сказанного следует, что наилучшим адсорбентом для аккумуляции неона может служить модельный адсорбент с однослойными стенками микропор и шириной поры $X_0 \approx 8 \text{ \AA}$.

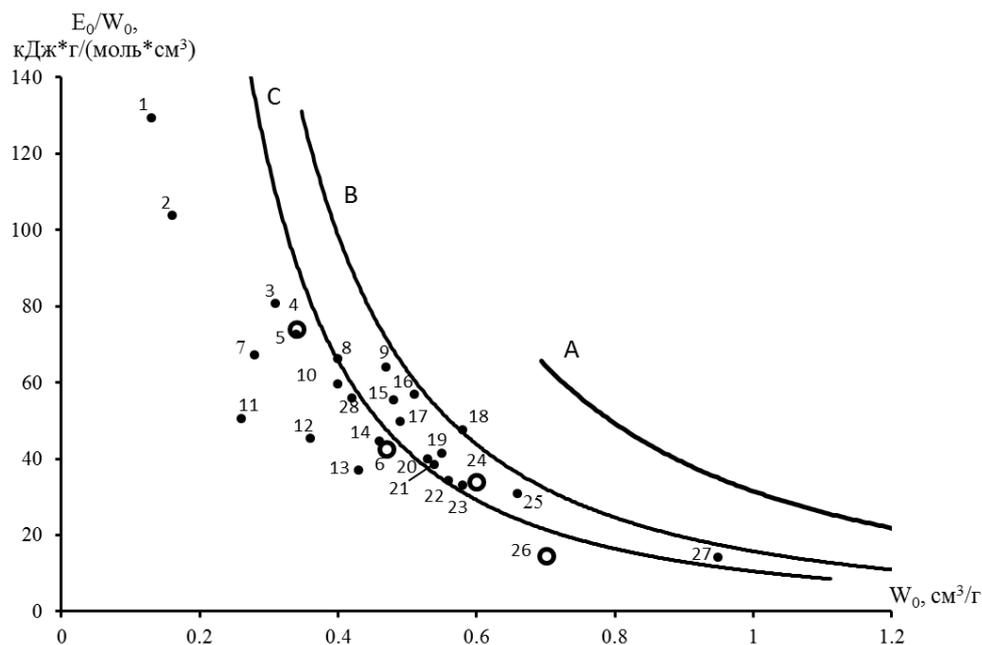


Рис.1 Зависимости плотности характеристической энергии адсорбции от удельного объема микропор. Сплошные линии - зависимости для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы: А – однослойными, В – двухслойными, С – трехслойными углеродными стенками. Точками отмечены характеристики для промышленных углеродных адсорбентов: 1 – АГ-95; 2 – GNC; 3 – МеКС; 4 – R03515; 5 – РНО 6x12; 6 – АРТ-1; 7 – ДАС; 8 – Sorbonorit В4; 9 – ПАУ-10; 10 – 207С; 11 – АР-В; 12 – GCN620С; 13 - Sorbonorit KB4; 14 – СКТ-4; 15 – Sorbonorit 4; 16 – АУК; 17 – Norit RX-3 Extra; 18 – 607С; 19 – Norit R3 Extra; 20 – ФАС; 21 – ФАД; 22 - Norit R1 spezial; 23 – AR2; 24 – СКТ-6; 25 – RX-1.5; 26 – CNR115; 27 – ФАС-300; 28 – СКТ-3.

Литература

1. К. М. Anuchin, А. А. Fomkin, А. Р. Korotych, and А. М. Tolmachev // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. P.1.

НОВЫЙ ПОДХОД В ИЗМЕРЕНИИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ

М.С. Мельгунов, А.Б. Аюпов, Е.А. Мельгунова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090,
e-mail: max@catalysis.ru*

Несмотря на ряд существенных недостатков, метод БЭТ по-прежнему широко используется для измерения удельной поверхности, $a_s(\text{БЭТ})$, адсорбентов и катализаторов. Одна из основных проблем метода БЭТ, как и других «классических» методов исследования текстуры – существенная неопределённость при подборе интервала давлений, внутри которого адсорбционная модель удовлетворительно описывает эксперимент. Касательно БЭТ, значительным прогрессом в этом вопросе стали рекомендации IUPAC, сформулированные на основе многолетних исследований в 2015 году. Суть рекомендаций IUPAC заключается в особом свойстве уравнения БЭТ, $n_{\text{БЭТ}}(p/p^\circ)$: изотерма БЭТ, перестроенная в виде $n_{\text{БЭТ}}(p/p^\circ) \cdot (1 - p/p^\circ)$, является гладкой возрастающей функцией p/p° при любом $C_{\text{БЭТ}} > 1$. Типичные экспериментальные данные $n_{\text{Эксп.}}(p/p^\circ) \cdot (1 - p/p^\circ)$ показывают по крайней мере один максимум, поэтому точки на изотерме адсорбции, соответствующие снижению $n_{\text{Эксп.}}(p/p^\circ) \cdot (1 - p/p^\circ)$ с ростом p/p° , не должны включаться в искомый диапазон. Таким образом, IUPAC определяет правую границу, p/p°_r , диапазона БЭТ. Особенных критериев к выбору левой границы IUPAC не формулирует, за исключением требования неотрицательности коэффициента $C_{\text{БЭТ}}$. В докладе будет показано, что в ряде случаев такой подход не работает.

В своей работе [1] мы развили идею нормировки изотерм адсорбции, и рассматриваем зависимости $n(p/p^\circ) \cdot (1 - p/p^\circ)^k$, где $k > 1$. При любом k , такие зависимости имеют максимум, положение которого можно достаточно точно определить непосредственно из эксперимента. Особый интерес представляет случай $k=2$, когда, как легко показать аналитически, абсцисса точки максимума строго соответствует положению так называемой Точки Б на изотерме адсорбции БЭТ. Т.е. максимуму зависимости $n(p/p^\circ) \cdot (1 - p/p^\circ)^2$ соответствует

давление, при котором количество адсорбированного газа численно равно ёмкости адсорбированного монослоя в модели БЭТ. В результате отпадает необходимость подбора интервала давлений и, соответственно, существенно снижается неопределённость $a_s(\text{БЭТ})$. Используемый подход позволяет автоматизировать расчёт $a_s(\text{БЭТ})$ из экспериментальных данных, что особенно важно, поскольку адсорбционная порометрия активно используется во всём мире, в том числе исследователями не специализирующимися в области адсорбционных явлений. В докладе рассмотрен ряд примеров, раскрывающих возможности предложенного способа определения параметров БЭТ. Особое внимание уделено случаям существенного перекрытия диапазонов полислойной адсорбции и капиллярной конденсации. Разобраны случаи адсорбции на стандартных образцах удельной поверхности, объёма и размера мезопор (например, ГСО 10586-2015), мезопористых металл-органических каркасных полимерах, и др. Рассчитываемые в соответствии с описанным подходом значения $a_s(\text{БЭТ})$ удовлетворительно согласуются с независимыми данными [1,2] по удельной поверхности.

В литературе часто адсорбцию на непористых материалах при субмонослойных покрытиях описывают в терминах энергетической неоднородности поверхности [3]. Количественно поверхностную неоднородность характеризуют распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции, $f(E)$, которые рассчитывают по интегральным уравнениям адсорбции

$$n(p/p^\circ) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(E) \cdot \theta(p/p^\circ; E) dE, \quad (1)$$

где $\theta(p/p^\circ; E)$ - набор модельных изотерм адсорбции на адсорбционных центрах, различающихся значением E . В качестве $\theta(p/p^\circ; E)$ может быть выбрана, например, изотерма адсорбции БЭТ, в которой $C_{\text{БЭТ}} = C_0 \cdot \exp(E/RT)$. В качестве иллюстрации на Рисунке приведены изотермы адсорбции на непористых силикагеле Lichrospher Si-1000 [4] и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5] для которых проведено решение

интеграла (1). В соответствие с определением $\theta(p/p^\circ; E)$, $n_{\text{AED}} = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(E) dE$ равен

числу поверхностных адсорбционных центров, т.е. ёмкости адсорбционного

монослоя азота. По нашим данным оба материала показывают значения n_{AED} и значения ёмкости монослоя, определённые описываемым методом, и в соответствие с рекомендациями IUPAC, совпадающие в пределах нескольких %.

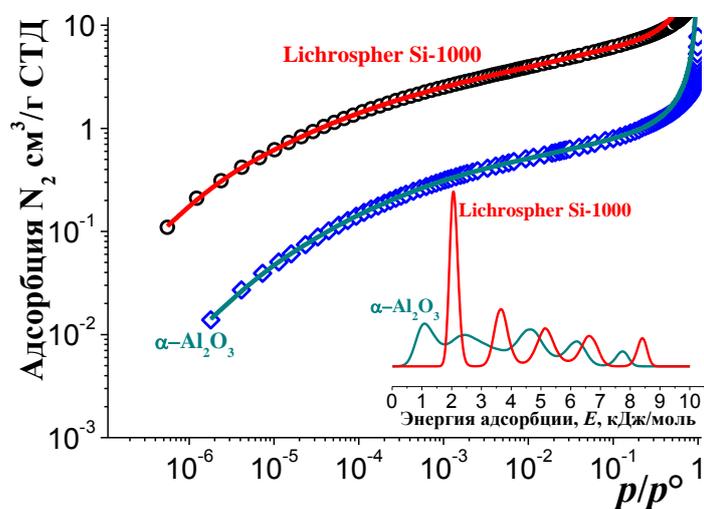


Рисунок. Изотермы адсорбции N_2 (77К) на непористых силикагеле Lichrospher Si-1000 и $\alpha-Al_2O_3$ и результаты анализа неоднородности его поверхности (см. текст).

Работа выполняется в рамках базового бюджетного финансирования (проект РАН и ФАНО №0303-2016-0002).

Литература

1. Mel'gunov M.S., Ayupov A.B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. Vol. 243. P. 147–153.
2. Furukawa H. et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks // *Science.* 2010. Vol. 329, № 5990. P. 424–428.
3. Rudzinski W., Everett D.H. Chapter 10 - Multilayer Adsorption on Heterogeneous Surfaces // *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces* / London: Academic Press, 1992. P. 351–419.
4. Jaroniec M., Kruk M., Olivier J.P. Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas // *Langmuir.* 1999. Vol. 15, № 16. P. 5410–5413.
5. Jaroniec M., Fulvio P.F. Standard nitrogen adsorption data for α -alumina and their use for characterization of mesoporous alumina-based materials // *Adsorption.* 2013. Vol. 19, № 2–4. P. 475–481.

АДСОРБЦИЯ АНИЛИНА И БЕНЗОНИТРИЛА НА ГРАФИТЕ: РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

С.Ю. Кудряшов, М.Р. Сафин

ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва», 443086, Россия, Самара, Московское шоссе, д. 34.

E-mail: kstasu@mail.ru

В работе представлены результаты компьютерного моделирования адсорбции азотсодержащих соединений из газовой фазы на базисной грани полубесконечного кристалла графита в области Генри (при предельно малом заполнении поверхности молекулами адсорбата). Для расчета констант Генри адсорбции был использован метод Монте-Карло в «гиббсовском» ансамбле (Gibbs Ensemble Monte Carlo, GEMC) в атом-атомном приближении для энергии взаимодействия «адсорбат – адсорбент». Ранее [1] было показано, что данный подход позволяет проводить расчеты как для квазижестких, так и нежестких (с внутренним вращением) многоатомных молекул. В данной работе решались задачи определения параметров атом-атомного потенциала атома азота (анилин, бензонитрил) и адаптации алгоритма для случая нежесткой молекулы с внутренним вращением и способностью к структурной инверсии (анилин). Геометрические параметры молекул адсорбатов, а также параметры потенциальных функций внутреннего вращения и инверсии для молекулы анилина были взяты из литературы [2 – 4].

Полученные в работе результаты показывают, что для атома азота как в NH_2 -, так и в CN -группе можно использовать параметры ААП, приведенные в работе [5]. Кроме того, приближенно можно считать, как и ранее в случае молекул, имеющих только степени свободы внутреннего вращения, что при переходе молекулы анилина из объемной газовой фазы на поверхность кристалла графита параметры потенциальных функций внутреннего вращения и инверсии не изменяются, но изменение соответствующих углов влияет на потенциальную энергию адсорбированной молекулы. При расчете констант Генри и термодинамических характеристик адсорбции бензонитрила было также учтено, что атом углерода в CN -группе находится в состоянии sp -гибридизации.

Температурные зависимости констант Генри адсорбции рассмотренных соединений приведены на рисунке. Для их описания использовалось известное уравнение [6, 7]

$$\ln K_{1,c} = a_2/T + a_1 \ln T + a_0,$$

коэффициенты которого, определяемые методом наименьших квадратов, связаны с термодинамическими характеристиками адсорбции:

$$\bar{q}_{dif,1}(T) = R \cdot [a_2 - a_1 T], \quad \Delta \bar{S}_{1,c}^o(T) = R \cdot [a_0 + a_1 (\ln T + 1) - 1], \quad \Delta \tilde{C}_{1,v} = const = a_1.$$

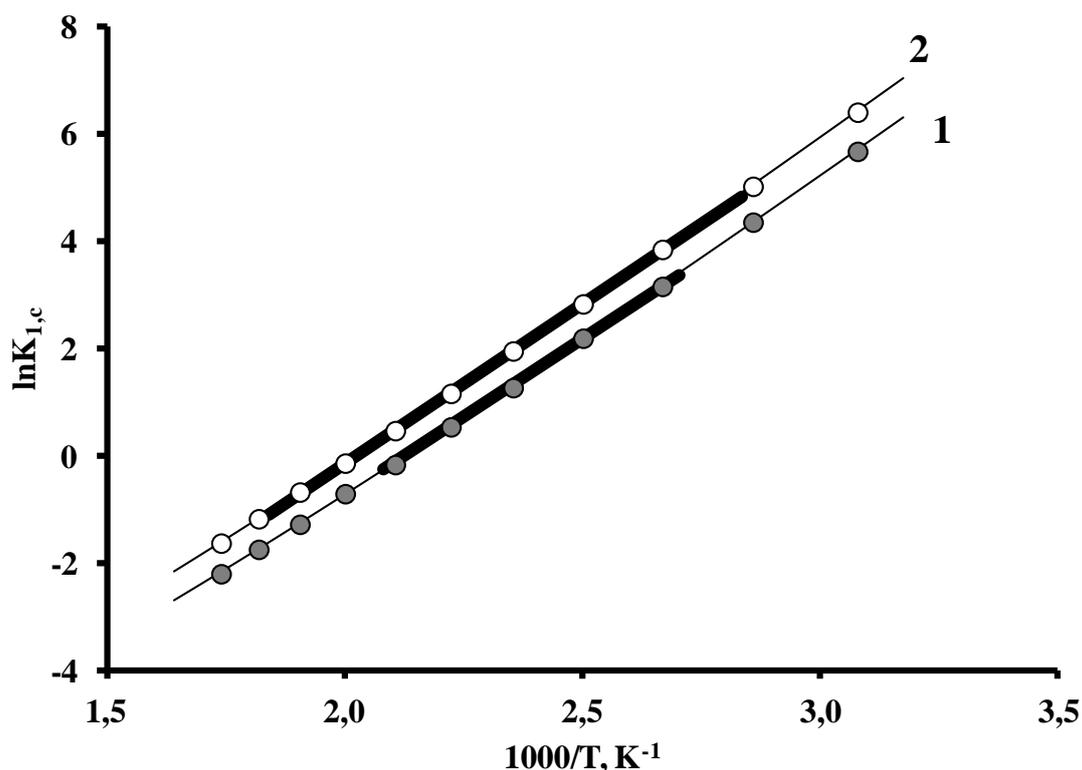


Рисунок – Температурные зависимости константы Генри адсорбции: 1 – анилин, 2 – бензонитрил; точки, тонкие линии – расчет методом Монте-Карло, жирные линии – экспериментальные данные [8].

Видно, что полученные в работе расчетные значения констант Генри адсорбции обоих соединений хорошо согласуются с экспериментальными данными А.В. Киселева с сотр. [8].

Литература

1. Кудряшов С.Ю. Расчет адсорбции многоатомных молекул на однородных плоских поверхностях в области Генри методом Монте-Карло // Тез. докл. III Всеросс. конф. с междунар. участием "Актуальные проблемы адсорбции" (к 115-

- летию академика М.М. Дубинина), Москва – Клязьма, 2016, С.29-30.
2. Lister D.G., Tyler J.K., Høg J.H., Larsen N.W. The microwave spectrum, structure and dipole moment of aniline. // J. Mol. Struct. 1974. V.23. P.253-264.
 3. Larsen N.W., Hansen E.L., Nicolaisen F.M. Far infrared investigation of aniline and 4-fluoroaniline in the vapour phase. Inversion and torsion of the amino group. // Chem. Phys. Lett. 1976. V.43. P.584-586.
 4. Casado J., Nygaard L., Sørensen G.O. Microwave spectra of isotopic benzonitriles. Refined molecular structure of benzonitrile. // J. Mol. Struct. 1971. V.8. P.211-224.
 5. Steele W.A. The interactions of nitrogen molecules adsorbed on graphite. // J. Phys. Colloques. 1977. V.38. P.C4-61-C4-68.
 6. Лопаткин А.А. Энтропия адсорбции // Росс. хим. журн. 1996. Т.40. №2. С.5-18.
 7. Рудницкая Т.А., Лопаткин А.А. Температурная зависимость термодинамических характеристик н-пентана, адсорбированного на графитированной термической саже. // Журн. физ. химии. 1997. Т.71. №3. С.535-538.
 8. Kiselev A.V., Polotnyuk E.B., Shcherbakova K.D. Gas chromatographic study of adsorption of nitrogen-containing organic compounds on graphitized thermal carbon black. // Chromatographia. 1981. V.14. P.478-483.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-03-01308-а).

МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК И МОЛЕКУЛ КООРДИНАТОРОВ НАФТАЛИНА ДЛЯ АДСОРБЦИИ ТОПЛИВНЫХ ГАЗОВ

А.В. Школин, А.А. Фомкин

Лаборатория сорбционных процессов

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

Адсорбционное аккумулирование газового топлива, в частности, водорода и метана, является актуальной задачей, способной решить проблему поиска более экологически безопасных видов топлива. В данном направлении наиболее перспективными являются технологии адсорбционного аккумулирования газов так как они не требуют создания специальных условий хранения и обладают повышенной пожаро- и взрывобезопасностью. Однако существующие микропористые материалы не способны обеспечить выдвигаемых к ним требований по количеству аккумулированного вещества. Поэтому принципиальной задачей является создание новых адсорбентов, с наиболее подходящими для данной задачи структурно-энергетическими характеристиками. Здесь, одним из наиболее перспективных направлений адсорбции является адсорбция газов массивами углеродных нанотрубок [Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50. №3. С.227-235.]: упакованными в заданной супрамолекулярной структуре.

В работе предложен подход численного моделирования методом молекулярной динамики к самоорганизации супрамолекулярных структур на основе углеродных нанотрубок и молекул координаторов - нафталина. Для моделирования выбраны открытые одностенные углеродные нанотрубки, нехиральные, диаметром ~ 10 Å и длиной ~ 50 Å. Свободные связи атомов углерода по краям нанотрубок были связаны атомами водорода. В качестве молекул координаторов в ячейке моделирования использовали 400 молекул нафталина. Температура исследованных систем 393 К. Расчеты проводились при помощи пакета TINKER с силовым полем OPLS-AA. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 1 фс, мгновенные снимки

получали каждые 1000 фс. Ячейка моделирования представляла собой куб с гранями 100 Å.

В результате численного эксперимента установлено, что в заданных условиях происходит самоорганизация нанотрубок в пучок с триангулярной упаковкой. Дальнейшее парциальное (по 50 молекул) удаление молекул координаторов из системы моделирования (до 50 молекул) приводит к образованию пористого пространства между нанотрубками и молекулами координаторами без разрушения супрамолекулярной структуры. Среднее расстояние между нанотрубками в скоординированном состоянии составило 2.2 нм (эквивалентный диаметр нанопоры 1.44 нм). Таким образом, в работе была показана возможность образования супрамолекулярных структур на основе нанотрубок и молекул координаторов нафталина. Предельная величина адсорбции метана в межтрубном пространстве такой системы, достигает 220 нм³/м³ (27.8 масс.%). Предельная величина адсорбции водорода составляет около 5 масс %.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым СП-1312.2016.1.

МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ РАСЧЕТАХ МОМЕНТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПРОЯВИТЕЛЬНЫХ КРИВЫХ

А.Г. Дмитриенкова, А.В. Ларин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук, 119071, Москва, Ленинский пр., 31., к.4. e-mail: larin@phychе.ac.ru

При вычислениях статистических моментов проявительных кривых могут возникать ошибки, связанные с завышением интервала интегрирования, когда флуктуации цифрового сигнала и дрейф базовой линии участков полученного сигнала, не относящихся собственно к экспериментальной проявительной кривой, могут значительно изменить точность вычисления. Ошибка вычисления может быть уменьшена путем минимизации интервала интегрирования. Ранее такая минимизация рассматривалась для правого от максимума участка кривой, который обычно вносит наибольшую ошибку в вычислении статистических моментов. Практические расчеты показывают, что левый от максимума участок проявительной кривой также влияет на точность вычисления моментов.

В связи с возрастанием применения метода моментов для определения адсорбционных характеристик твердых материалов увеличение точности вычисления становится актуальным. Целью работы явилась минимизация интервала интегрирования при расчете статистических моментов в проявительной динамике адсорбции (хроматографии).

Для минимизации интервала интегрирования рассматривались расчетные, т.е. идеальные проявительные кривые.

Вычисление проявительных кривых проводили по уравнению (1):

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

где $c_n(t)$ – проявительная кривая за слоем адсорбента, равного n , $n = L/L_e$ – относительная длина (эффективность) слоя адсорбента, L – абсолютная длина

слоя адсорбента, L_e – эффективная кинетическая константа модели, t – время,

c_0 – максимальная концентрация кривой в случае $n = 1$, $b = u/L_e \cdot (1 + \Gamma)$,

u – линейная скорость подвижной фазы, Γ – константа Генри.

Моделировали проявительные кривые для разных n , равных 2, 5 и 9 для осредненных условий элюции газов (азота и/или аргона) из гелия на активном угле парогазовой активации при комнатной температуре, когда $b = 0,303 \text{ с}^{-1}$.

Числовые значения (1) рассчитывались с шагом $\Delta t = 0.1 \text{ с}$.

Для каждого n рассчитывали начальные моменты (m_k)

$$m_k = \int_{T_1}^{T_2} c_n(t) t^k dt \quad (2)$$

Интервал времени T_1 соответствует левому от максимума участку проявительной кривой, а T_2 – правому, k – порядок момента.

Из полученных значений (2) методом моментов вычислялись положение центра тяжести (t_c) проявительной кривой и эффективность слоя адсорбента (n).

Относительные ошибки расчета t_c и n , связывались с величинами c/c_m или t/t_m , где c_m – концентрация и t_m – время максимума проявительной кривой, c – концентрация и t – время, которые соответствуют тому или иному интервалу интегрирования T_1 или T_2 . Пример расчета для разных n представлен на рисунке.

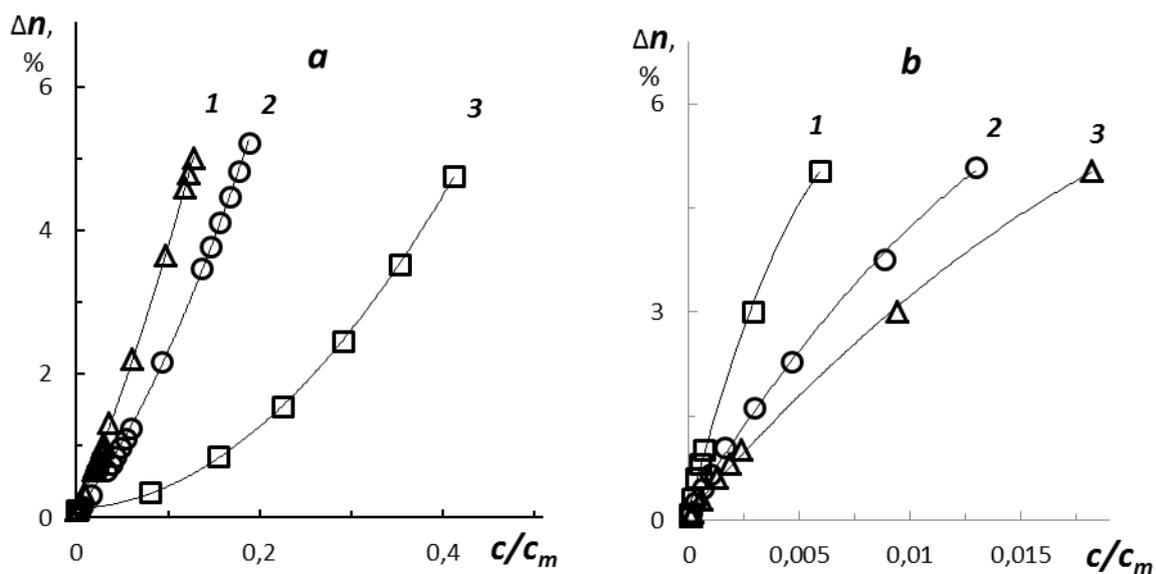


Рисунок. Относительная ошибка вычисления эффективности от отношения концентраций для левого (а) и правого (б) от максимума проявительной кривой участков, полученных при разных n : 1 – 2, 2 – 5 и 3 – 9.

Как следует из данных, представленных на рисунке, наблюдается существенное изменение ошибки вычисления n при уменьшении интервала интегрирования на обоих участках проявительной кривой (слева и справа от максимума кривой), которая также существенно зависит от эффективности слоя адсорбента, для которой проводится такой расчет. Кривые на рисунке а весьма удовлетворительно аппроксимируются полиномиальными зависимостями с возрастанием показателя степени с ростом n . Для правого от максимума кривой участка (рисунок б) те же зависимости хорошо аппроксимируются степенными функциями. Такие же аппроксимации степенной функцией получены для зависимостей относительной ошибки вычисления t_c от интервалов интегрирования, выраженных в виде c/c_m .

Анализ тех же результатов вычисления зависимостей относительных ошибок вычисления эффективности слоя адсорбента и центра тяжести проявительной кривой в зависимости от t/t_m приводит примерно к таким результатам. Следует отметить, что какое-то заметное возрастание ошибки

вычисления центра тяжести происходит при заметно больших значениях интервалов интегрирования, чем при вычислении эффективности слоя адсорбента.

Полученные результаты и анализ экспериментальных данных свидетельствуют о том, что путем уменьшения интервала интегрирования записанной в эксперименте выходной проявительной кривой можно существенно снизить ошибки вычисления t_c и n , которые вызваны флуктуацией сигнала и дрейфом базовой линии на участках, не относящихся собственно к экспериментальной кривой, а к базовой линии.

Изученные зависимости могут быть полезны при применении метода моментов в вычислениях адсорбционных характеристик твердых материалов методом адсорбционной хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-08-00315а).

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ВАНАДИЕВОЙ МЕМБРАНЫ

В.В. Угрозов

*Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации,
Департамент анализа данных, принятия решений и финансовых технологий
ул. Щербаковская 38, Москва, 123995 Россия
e-mail: yugr@rambler.ru.*

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных способов получения водорода высокой чистоты, как известно, является мембранный метод, использующий мембраны из палладия или из его сплавов. Однако ввиду их высокой стоимости в настоящее время ведутся поиски по созданию более эффективных и менее дорогих многослойных металлических мембран. Среди них особый интерес представляют мембраны из ванадия (V). Однако поскольку, поверхность ванадиевой мембраны подвергается сильному окислению, что заметно снижает ее проницаемость, то она покрывается тонким слоем палладия. Очевидно, что разработка подобных многослойных металлических мембран требует проведения теоретических исследований влияния различных характеристик системы металл-водород (М-Н) на проницаемость водорода через металлические слои мембраны.

Цель данного исследования состоит в изучении влияния взаимодействия между атомами водорода в трехслойной мембране, а также ряда физико-химических характеристик системы: металлическая мембрана-атомарный водород (М-Н) на ее водородопроницаемость.

Модель переноса Н через трехслойную мембрану

В работе при построении модели проницаемости атомов водорода через трехслойную мембрану, предполагалось, что перенос Н через i – ый металлический слой многослойной мембраны лимитируется диффузией атомарного водорода и в каждом слое описывается выражением вида

$$J_i = \frac{D_i}{kT} a_i(x) \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (1)$$

Диффузия в металлических слоях моделировалась в рамках модели решеточного газа в приближении Брегга-Вильямса. Коэффициент самодиффузии

в каждом из слоев описывался выражением, учитывающим невозможность заполнения одного центра (междоузлия) несколькими атомами Н одновременно

$$D_i = D_{0i}(1 - \theta_i) \quad (2)$$

где D_{0i} – коэффициент самодиффузии Н в i -ом слое при малых разбавлениях (т.е. при $\theta_i \rightarrow 0$).

Выражение химического потенциала Н растворенного в i -ом слое мембраны - μ_i в рамках указанной модели имеет вид

$$\mu_i(T, \theta, x) = \mu_{0i}(T) + kT \ln[\theta_i(x)/(1 - \theta_i(x))] + W_{iH}\theta_i \quad (3)$$

где μ_{0i} – стандартный химический потенциал Н в i -ом слое мембраны при бесконечном разбавлении, $\theta_i(x) = a_i(x) / a_{i\infty}$ – относительная концентрация Н в i -ом слое, $a_{i\infty}$ – предельная концентрация Н в i -ом слое, W_{iH} – энергия взаимодействия между атомами Н в i -ом слое.

На всех границах мембраны установилось термодинамическое равновесие.

С учетом указанных допущений и (1) - (3) была получена замкнутая система алгебраических уравнений, позволяющая моделировать процесс переноса водорода через многослойную мембрану.

3. Анализ полученных результатов

С помощью Mathcad-14 и полученной системы уравнений в работе проанализировано влияние ряда физико-химических характеристик ванадиевой мембраны, покрытой тонкими слоями палладия, на ее водородопроницаемость (рис.1).

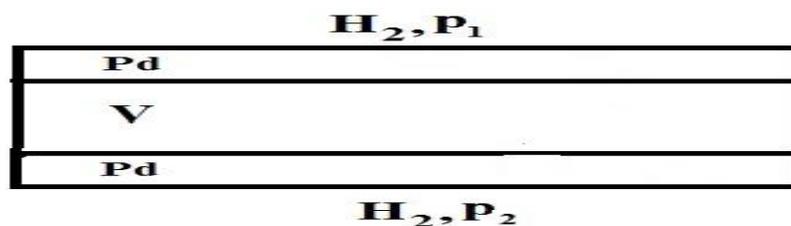


Рис.1. Схема диффузионного переноса Н через ванадиевую мембрану

$$P_1 > P_2.$$

Показано, что взаимодействие между атомами водорода оказывает заметное влияние на проницаемость водорода через ванадиевую мембрану при давлениях близких к атмосферному. Установлено, что проницаемость водорода ванадиевой мембраны заметно выше палладиевой такой же толщины.

Обнаружено, что с ростом давления - P_1 в виду высокой растворимости атомов водорода в ванадии заметно возрастает концентрация атомов водорода на ближайшей к высокому давлению границе - Pd/V и может возникнуть эффект водородного охрупчивания ванадиевой мембраны, приводящий к ее разрушению. Для смещения эффекта охрупчивания в область более высоких давлений нами впервые предложено использовать несимметричную мембрану, покрытую палладиевыми пленками разной толщины. В результате выполненного моделирования было установлено, что при применении такой мембраны возникает эффект асимметричности хрупкости (ЭАХ), заключающийся в том, что эффект охрупчивания несимметричной ванадиевой мембраны возникает при различных значениях высокого давления - P_1 , в зависимости от расположения палладиевых слоев различной толщины по отношению к высокому давлению. Так эффект охрупчивания возникает при более высоких давлениях, если более толстый слой палладия контактирует с высоким давлением, а при обратном расположении эффект охрупчивания наступает при более низких давлениях. Установлено, что в случае несимметричной мембраны диффузионный поток атомов водорода может зависеть от направления переноса через такую мембрану, т.е. возникает эффект диффузионной асимметрии (ЭДА).

Показано, что проницаемость несимметричной мембраны практически не изменяется, по сравнению с симметричной той же толщины, если толстый слой Pd контактирует с питающим потоком водорода, а более тонкий с его пермеатом. При обратном расположении несимметричной мембраны ее проницаемость ниже симметричной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 16-08-00642 а и № 17-08-01287а.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АДСОРБЕНТЫ, СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛА

Ю.И. Аристов^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5*

² *Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск,
ул. Пирогова, 2*

e-mail: aristov@catalysis.ru

Адсорбционные технологии широко применяют в различных отраслях промышленности, в первую для осушки, разделения газов/жидкостей, хранения газов, поддержания относительной влажности и др. Различные технологии требуют использования подходящих адсорбентов, специализированных для конкретного применения, и эти адсорбенты могут сильно отличаться [1]. Для целенаправленного поиска и синтеза адсорбентов, перспективных для конкретного приложения, полезно развить теоретические представления о том, какой адсорбент является для него оптимальным, а затем либо найти «похожий» адсорбент среди уже известных, но созданных для других приложений, либо целенаправленно синтезировать новый адсорбент, со свойствами, близкими к оптимальному [2].

В данной работе будут рассмотрены термодинамические и динамические требования к сорбенту, оптимальному для новой технологии – адсорбционного преобразования и запасаения низкотемпературного тепла (АПЗТ). Она появилась после энергетического кризиса 1973 г., и сейчас адсорбционные термотрансформаторы уже занимают часть рынка, хоть и небольшую. Кроме стандартных циклов, в которых адсорбент регенерируют путем его нагрева за счет подвода бросового или возобновляемого тепло, рассмотрены циклы АПЗТ с регенерацией путем сброса давления паров рабочей жидкости. В качестве примера последнего проведен анализ нового цикл “Тепло из Холода” или ТепХол, который был недавно предложен для подъема температурного потенциала тепла окружающей среды [3]. Количественные требования к оптимальному адсорбенту рассмотрены в терминах адсорбционного потенциала Дубинина, а качественные – путем анализа формы изотермы/изобары адсорбции. Показано, что для многих

приложений оптимальный адсорбент должен иметь ступенчатую (S-образную) изотерму/изобару адсорбции, а положение ступеньки зависит от граничных температур и давлений адсорбционного цикла.

Развитые представления об оптимальном адсорбенте использованы для анализа вопроса, какие классы адсорбентов являются перспективными для различных циклов АПЗТ. Рассмотрены как классические адсорбенты (цеолиты, силикагели, угли), так и относительно новые нанопористые материалы (мезопористые мезофазные силикаты, алюмофосфаты, композиты «соль в пористой матрице» и пористые координационные полимеры). Приведены примеры целенаправленного синтеза адсорбентов, специализированных для конкретных циклов АПЗТ, в том числе и для нового цикла ТепХол.

Литература

1. Аристов Ю. И., Гордеева Л. Г., Токарев М. М., Композитные сорбенты «соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применения, Новосибирск, Изд. СО РАН, 2008, 362с.
2. Aristov Yu. I. // J. Chem. Engn. Japan. 2007. V. 40. P. 1242-1251.
3. Aristov Yu. I. // Applied Thermal Engineering. 2017 (в печати).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-19-10259).

ДИНАМИКА АДсорбЦИИ МЕТАНОЛА НА УГЛЕ АСМ-35.4 В УСЛОВИЯХ НОВОГО АДсорбЦИОННОГО ЦИКЛА "ТЕПХОЛ"

И.С. Гирник^{1,2}, Ю.И. Аристов^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

² Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

e-mail: girnik@catalysis.ru

Адсорбционные преобразователи тепла (АПТ) привлекают всё большее внимание благодаря своей способности запасать и преобразовывать бросовое или возобновляемое тепло и использовать его для охлаждения и нагрева. Недавно был предложен новый цикл АПТ ("Тепло из Холода" или ТепХол), который может быть интересен для холодных регионов, например, для севера России [1]. Этот цикл состоит из двух изостер и двух изотерм (рис. 1). Низкая температура T_L соответствует температуре воздуха, которая зимой может достигать (-20°C) – (-50°C) . Температура T_M тоже соответствует природному термостату – незамерзающему водоему или подземным водам с температурой от 0 до 20 - 30 $^{\circ}\text{C}$. Разницу между T_L и T_M можно использовать для повышения температуры с T_M до $T_H > 40 - 50^{\circ}\text{C}$. Особенностью цикла является регенерация адсорбента путем сброса давления $P_4 \rightarrow P_1$ при постоянной температуре T_M .

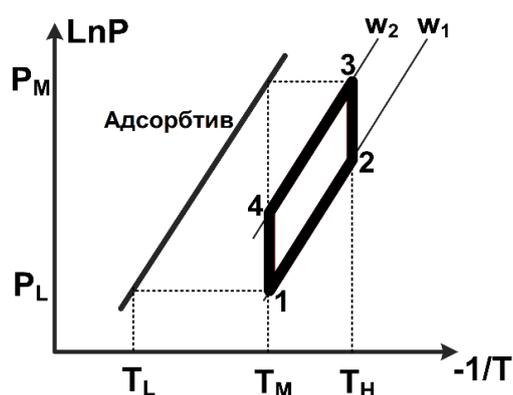


Рис. 1. P-T диаграмма цикла "ТепХол".

Целью данной работы является исследование динамики адсорбции/десорбции метанола в условиях цикла ТепХол, т.е. вызванной скачком/сбросом его

давления над адсорбентом (уголь АСМ-35.4). Динамика изучена в зависимости от размера гранул и толщины слоя угля.

Граничные давления и температуры экспериментов выбраны в соответствии с реальным циклом ТепХол, построенном на диаграмме равновесия для пары “метанола – АСМ-35.4” [2]. Так, десорбцию/регенерацию инициировали сбросом давления метанола с $P_4 = 8,5$ мбар до $P_1 = 4,5$ мбар при постоянной температуре адсорбера $T_M = 2^\circ\text{C}$ (4 => 1, рис. 1), а адсорбцию – скачком давления с $P_2 = 26,8$ до $P_3 = 44,4$ мбар при температуре адсорбера $T_H = 30^\circ\text{C}$ (2 => 3).

Динамика изотермической адсорбции и десорбции метанола на АСМ-35.4 исследована для двух фракций угля с размерами гранул 0,8-0,9 мм и 1,6-1,8 мм, размещенных в $N = 1, 2$ и 4 слоя без связующего на металлической поверхности измерительной ячейки. Из полученных кинетических кривых (рис. 2) рассчитано характерное время процесса и оценена удельная мощность преобразования.

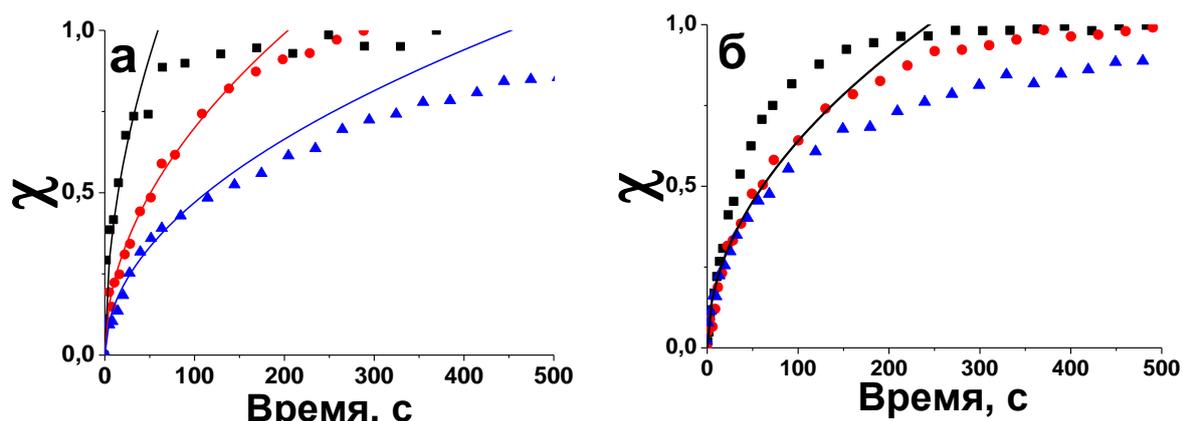


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции (а) и десорбции (б) метанола на АСМ-35.4 в условиях цикла “ТепХол”. $N = 1$ (■), 2 (●) и 4 (▲). Размер гранул 0,8-0,9 мм.

Сплошные линии – функция $\chi = a \cdot \sqrt{t}$.

Показано, что адсорбент можно регенерировать (за разумное время 200-500 с) сбросом давления паров метанола при низкой температуре, что доказывает принципиальную возможность реализации нового цикла. Установлено, что

- начальный участок кинетических кривых изотермической адсорбции и десорбции может быть описаны функцией $\chi = a \cdot \sqrt{t}$ (рис. 2). Это указывает на то, что лимитирующим процессом является диффузия паров метанола в порах угля;

- кинетические кривые адсорбции инварианты по отношению к величине (S/m), где S – поверхность теплопереноса, m – масса адсорбента (рис. 3а). Динамика адсорбции в первом приближении не зависит от размера гранул угля и средняя мощность тепловыделения растет пропорционально отношению (S/m) (рис. 3б);

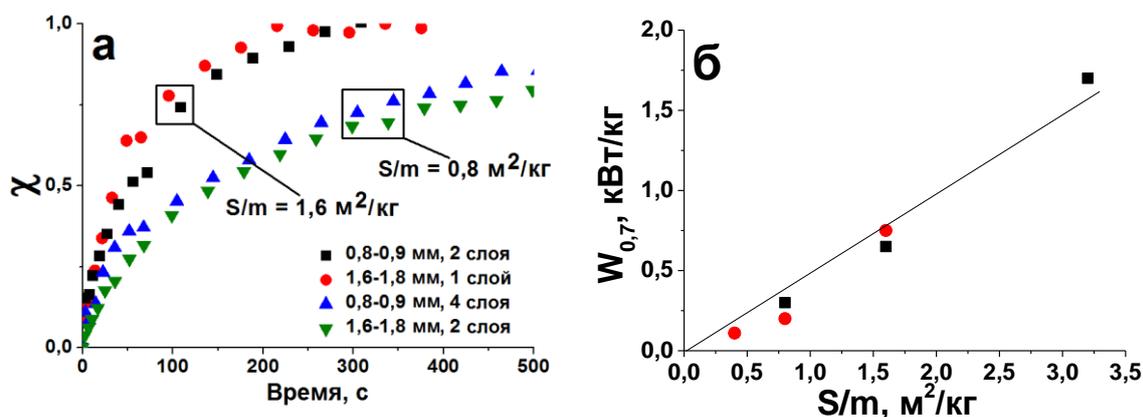


Рис. 3. а: Инвариантность кинетических кривых адсорбции по отношению к величине (S/m); б: зависимость удельной мощности адсорбции при 70% конверсии от (S/m).

- показано, что начальный участок кинетических кривых десорбции ($\chi < 0.3-0.4$) не зависит от толщины слоя угля, а потом процесс существенно замедляется с ростом толщины (рис. 2б);
- мощность преобразования тепла при степени конверсии метанола, равной 70%, достигает 1,1 кВт/кг для десорбции и 1,8 кВт/кг для адсорбции, что показывает возможность создания компактного устройства “ТепХол”.

Литература

1. Aristov Yu. I. // Applied Thermal Engineering. 2017 (в печати).
2. Gordeeva L.G, Aristov Yu. I. // Applied Energy. 2014. V. 117. P. 127-133.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-19-10259).

ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАБОЧЕЙ ПАРЫ «МЕТАНОЛ-СОрБЕНТ» НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛА «ТЕПЛО ИЗ ХОЛОДА»

Н.М. Воскресенский¹, Б.Н. Окунев¹, Л.Г. Гордеева²

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, *okunev@tech.chem.msu.ru*

² Институт катализа СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. Лавреньева, 5

В работе [1] предложен новый цикл для адсорбционных термотрансформаторов с регенерацией путем сброса давления при десорбции за счет низкой температуры окружающей среды (цикл ТепХол = "Тепло из Холода"). В работе проведен термодинамический анализ нового цикла. Расчеты проведены для рабочих пар "метанол – активированный уголь АСМ-35.4" и "метанол – композитный сорбент LiCl(31%)/SiO₂» для типичных условий цикла ТепХол: T_1 (окруж. среды) = (-60) – (0) °С и T_2 (воды/грунта) = 0 – 20 °С.

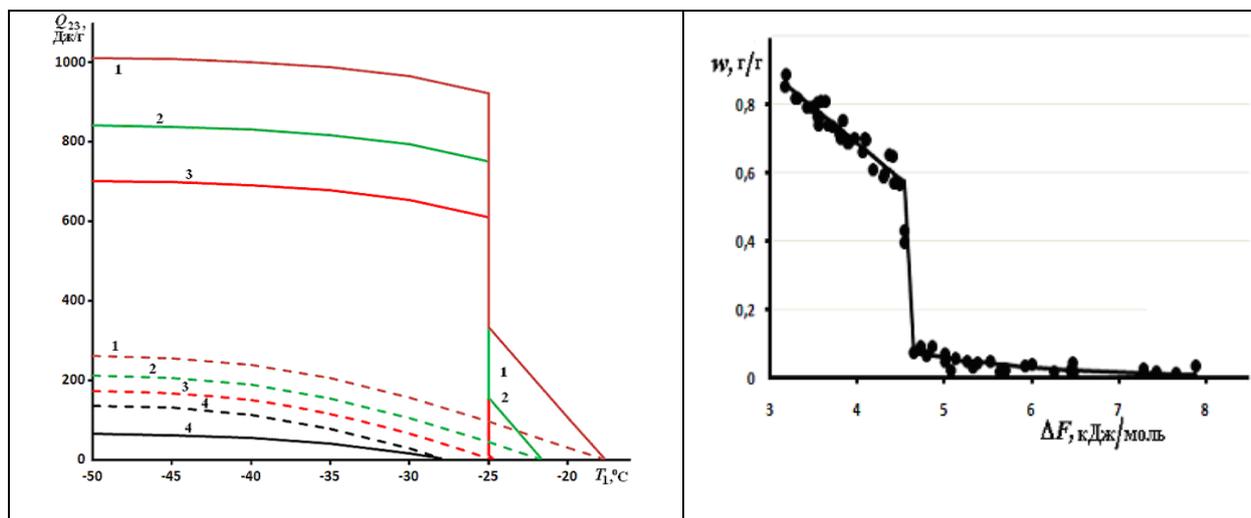


Рис. 1. Сравнение величин теплоты (Q_{23}) (1 – 4), передаваемой потребителю на стадии адсорбции, для рабочей пары «сорбент(LiCl)/SiO₂ – метанол» (сплошные линии) и «уголь АСМ-35.4 – метанол» (пунктирные линии) от температуры окружающей среды T_1 при фиксированной температуре промежуточного термостата $T_2 = 4^\circ\text{C}$ и различных температурах передаваемого тепла потребителю T_3 : 1 – 28 °С, 2 – 33, 3 – 37 и 4 – 41 °С.

Рис.2. Температурно-инвариантная кривая сорбции паров метанола на композитном сорбенте “соль (LiCl) в пористой матрице силикагеля (SiO₂)” [2].

Для эффективной работы цикла выбор адсорбционной пары с заданными адсорбционными свойствами должен быть согласован с выбором температур цикла T_1 , T_2 , T_3 . Так, например, при $T_2=4^\circ\text{C}$ при $T_3 < 37^\circ\text{C}$ композитный сорбент значительно эффективней угля. При $T_3 > 37^\circ\text{C}$ надо использовать уголь. Это связано с тем, что, в данном случае, при $T_3 > 37^\circ\text{C}$ адсорбцию приходится проводить на правой ветви температурно-инвариантной кривой сорбции паров метанола на композитном сорбенте “соль (LiCl) в пористой матрице силикагеля (SiO_2)” (Рис.2), справа от скачка адсорбции, где величина адсорбции мала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 16-19-10259).

Литература

1. Ю.И. Аристов, «Тепло из холода» - новый адсорбционный цикл преобразования низкотемпературного тепла», тезисы данной конференции.
2. L.G. Gordeeva, Yuriy I. Aristov. Composite sorbent of methanol “LiCl in mesoporous silica gel” for adsorption cooling: Dynamic optimization. Energy V. 36. 2011. P. 1273 – 1279

АДСОРБЦИОННАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

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

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

Известно, что процессы физической адсорбции газов сопровождаются деформацией адсорбентов и является экзотермическими. При этом точное определение термодинамических свойств адсорбционных систем при высоких давлениях технически важных газов, является важной фундаментальной и прикладной задачей.

В настоящей работе решалась задача экспериментального исследования адсорбционно-стимулированной деформации перспективных микропористых углеродных адсорбентов AP-B и АУК, различающихся генезисом, при адсорбции метана – основного компонента природного газа и их термической деформации, для систем аккумулирования.

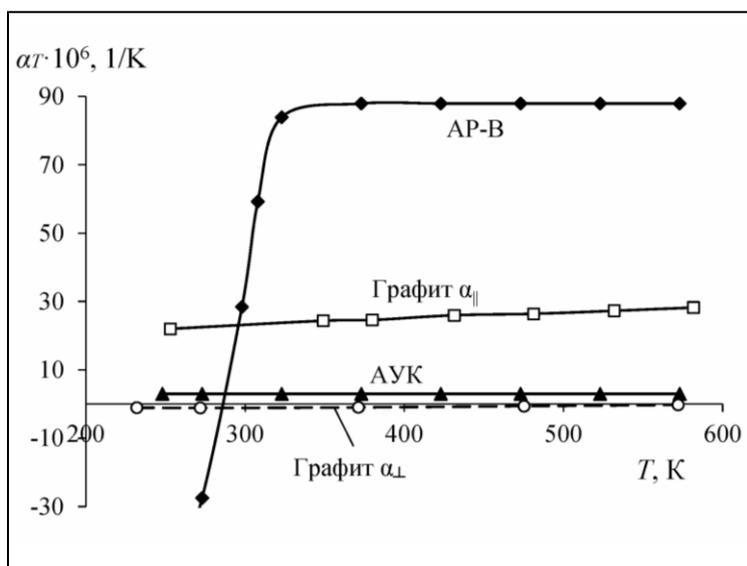


Рис. 1. Зависимость термических коэффициентов линейного расширения адсорбентов AP-B, АУК и Графита II и Графита \perp от температуры.

Измерена адсорбционно-стимулированная деформация микропористых углеродных адсорбентов АУК и АР-В при адсорбции метана (температуры, К: 273, 313, 353, 393; давления 0-6 МПа).

Термическая деформации углеродных адсорбентов АУК и АР-В измерена в интервале температур 273-573. Рассчитаны термические коэффициенты линейного расширения углеродных адсорбентов (ТКЛР): АУК – $\alpha_T = (3 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$ 1/К, АР-В – $\alpha_T = (8.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$ 1/К, в диапазоне температур 273-573К. Проведено сравнение ТКЛР адсорбентов, кристаллического графита и алмаза.

Из рис. 1 следует, что в этом ряду $\alpha_{\perp}(\text{графита}) < \alpha_{\text{АУК}} < \alpha_{\parallel}(\text{графита}) < \alpha_{\text{АР-В}}$ в диапазоне 320-573 К. Характерной особенностью ТКЛР адсорбентов АУК и АР-В является их постоянство, имеющее сходство с ТКЛР α_{\perp} . При этом ТКЛР α_{\parallel} растет во всем интервале температур 260 – 573 К. При этом важно, что ТКЛР $\alpha_{\text{АУК}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1} \approx \text{ТКЛР алмаза } (1-4) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, что позволяет сделать заключение об алмазоподобности структуры у АУК, в то время как нанокристаллиты АР-В имеют турбостратную графитоподобную структуру.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 15-03-09112 А (2015-2017 г.г.)

ПРИМЕНЕНИЕ ИММЕРСИОННОЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОРИСТЫХ СРЕД

Д.А. Коробков, В.А. Плетнева

*Московский научно-исследовательский центр «Шлюмберже» (SMR), 119285,
Россия, г. Москва, ул. Пудовкина д.13. DKorobkov@slb.com*

Смачиваемость является главным фактором, контролирующим и регулирующим распределение жидкостей в нефтяном пласте. Поэтому, решение любой проблемы, связанной с подсчетом запасов, разработкой и формированием нефтяных месторождений, или, тем более, с анализом кернового материала, должно сопровождаться сведениями о характеристике смачиваемости поверхности нефтесодержащей породы. Степень смачивания, характеризуемая углом смачивания θ , измеряется, в случае сплошных сред, методом лежащей капли. В случае порошков или пористых тел надёжных методов, дающих высокую степень воспроизводимости, пока не разработано. В нефтегазовой отрасли, для оценки смачиваемости применяются методы, основанные на способности смачивающей жидкости спонтанно насыщать породу, замещая несмачивающую жидкость. Недостатки этих методов – это ограничение в использовании для низкопроницаемых сред, порошков, большая погрешность при исследовании образца с нейтральной смачиваемостью или при малых размерах образца (менее 10 мм).

В наших исследованиях мы развиваем метод, основанный на калориметрических измерениях, т.е. на измерении вариации термодинамических потенциалов (внутренняя энергия или энтальпия), относящихся к процессу смачивания. При смачивании поверхности, предварительно покрытой тонким слоем жидкости (например, несколько монослоев жидкости, сорбированной из пара), используя табличные данные об энергии взаимодействия жидкость-жидкость, можно определить площадь поверхности. Результаты определения удельной поверхности калориметрическим методом по воде и циклогексану приведены в таблице 1. В случае смачивания чистой поверхности, т.е. из состояния вакуум-твердое тело, можно определить косинус контактного угла $\cos(\theta)$ в системе твердое тело-жидкость-жидкость основываясь на уравнении

Юнга. Так, общее количество тепла, выделяемое при смачивании поверхности, т.е. изменение энтальпии системы ΔH , связано с вариацией свободной энергии (энергии Гиббса) ΔG следующим соотношением: $\Delta H = A(\Delta G - \frac{T\partial\Delta G}{\partial T})$, где A –

площадь смачиваемой поверхности и T – температура. В случае погружения поверхности твёрдого тела в жидкость из вакуума справедливо следующее выражение: $\Delta G = \gamma^S - \gamma^{SL}$, где γ^S – свободная энергия поверхности и γ^{SL} –

поверхностное натяжение на границе жидкость- твёрдое тело. Так, измерив независимо тепловой эффект от смачивания различными жидкостями одной и той же поверхности из единого начального состояния, можно определить $\cos(\theta)$

между двумя жидкостями на поверхности, используя следуя уравнение:

$$\cos\theta = \frac{k^{L1}\Delta H_{imm}^{L1} - k^{L2}\Delta H_{imm}^{L2}}{A\gamma^{L1L2}},$$

где γ^{L1L2} – поверхностное натяжение на границе между двумя жидкостями L1 и

L2, а коэффициент k для каждой жидкостей может быть определен стандартными измерениями поверхностного натяжения на границе жидкость– пар γ^{LV} или рассчитан по табличным данным γ^{LV} используя упрощение

$$k = [\gamma^S - \gamma^{SL}] / [(\gamma^S - \gamma^{SL}) - \frac{T\partial(\gamma^S - \gamma^{SL})}{\partial T}] \approx \gamma^{LV} / (\gamma^{LV} - \frac{T\partial\gamma^{LV}}{\partial T})$$

основанное на экспериментальном наблюдении, сделанном Brian и Cuies.

Результаты тестирования методики приведены в таблице 1. Тестирование проводилось на порошках кальцита, и углерода, а также на пористых стеклах CPG500, CPG1000 и CPG3000 (размер гранул ~10 мкм). При этом, пористые стекла обладают внутри зерновой пористостью с диаметрами пор 50, 100 и 300 нм соответственно. Перед проведением экспериментов, образцы в течение суток высушивались в вакууме при температуре 105°C для удаления адсорбированной воды с поверхности. Дополнительной очистки поверхности не производилось. Определение $\cos(\theta)$ проводилось для пары жидкостей вода-циклогексан.

Согласно проведенным измерениям, $\cos(\theta)$ для гидрофильных кварцевых стекол превышает единицу, т.е. $\gamma^{SL1} > \gamma^{SL2} + \gamma^{L1L2}$, где L1 – циклогексан, а L2 – вода. Это соответствует случаю полной смачиваемости поверхности одной из жидкостей (водой) и может быть описано параметром растекания $S = \gamma^{SL1} - (\gamma^{SL2} + \gamma^{L1L2})$. Так, в случае $S > 0$, жидкость полностью смачивает поверхность без образования контактного угла (капли). В случае $S < 0$ имеет место избирательная или частичная смачиваемость, а уравнение Юнга имеет физическое решение для θ . Контактный угол для системы вода – циклогексан на углероде (71°) получился несколько меньше ожидаемого (95°), что может быть обусловлено как шероховатостью поверхности, так и ее чистотой. Контактный угол на поверхности кальцита (61°) соответствует промежуточному типу смачиваемости, что характерно для карбонатных пород.

Таблица 1. Результаты определения удельной поверхности и контактного угла.

Образец	Удельная поверхность по газу, м ² /г	Удельная поверхность по воде, м ² /г		Удельная поверхность по циклогексану, м ² /г	$\cos\theta$ (θ)
	По методу БЭТ	По методу БЭТ	Иммерсионная калориметрия	Иммерсионная калориметрия	
CPG 500C (Ø пор: 50 nm), боросиликатное стекло	49.2 - 54.3	45.5	43.8	51.1 - 53.7	1.80 (0 ⁰) <i>Absolutely water-wet</i>
CPG 1000C (pore Ø: 100 nm), боросиликатное стекло	26.6 - 27.6	-	23.2	-	1.68 (0 ⁰) <i>Absolutely water-wet</i>
CPG 3000C (pore Ø: 300 nm), боросиликатное стекло	8.4 - 9.5	-	9.3	10.1	
Кальцит, CaCO ₃	3.8	1.59	1.2; 0.96	3.1	0.46 (62 ⁰)
Углерод	1.75 – 2.0	1.47	1.0	2.3	0.31 (71 ⁰)

Выводы

Иммерсионная калориметрия может быть использована как для качественной оценки смачиваемости, так и для количественной оценки краевого угла смачивания пористых и порошкообразных сред. Калориметрический метод исследования поверхностных свойств пористых сред, в т.ч. горных пород, позволяет проводить исследования на образцах различной формы и обладающих различной проницаемостью.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ КАЛОРИМЕТРИИ

В.А. Плетнева, Д. А. Коробков

Московский научно-исследовательский центр «Шлюмберже» (SMR)

119285, Россия, г. Москва, ул. Пудовкина, д. 13

e-mail: vpletneva@slb.com

В данной работе обсуждается разработка экспериментального подхода для изучения поверхности пористых материалов калориметрическим методом. Метод основан на измерении теплового эффекта, возникающего в процессе адсорбции при взаимодействии паров жидкости с поверхностью исследуемого образца. Проверка экспериментальной методики осуществлялась путем сравнения удельной площади поверхности образцов, полученной методом иммерсионной калориметрии, с удельной площадью поверхности, полученной с помощью широко используемого метода газовой адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Петрофизические свойства, такие как смачиваемость и площадь поверхности, являются важными при решении задач, посвященных подсчету запасов и разработке нефтяных месторождений. Смачиваемость пласта сильно влияет на процессы, связанные с извлечением нефти. Однако, до сих пор не разработано надёжных методов оценки смачиваемости горных пород, порошков или пористых тел, дающих высокую степень воспроизводимости.

Метод, основанный на калориметрических измерениях, в последнее время активно применяется для определения смачивания. Данный метод позволяет измерять вариацию термодинамических потенциалов таких, как энтальпия или внутренняя энергия, которые относятся к процессам адсорбции или смачивания. Калориметрия долгое время использовалась для изучения взаимодействий между жидкостью и поверхностью твердого тела. Адсорбцию можно описать как изменение, как правило, повышение, концентрации адсорбированного вещества вблизи поверхности раздела фаз. Физическая адсорбция газа (паров жидкости) на твердой поверхности дает информацию об энергетике взаимодействия адсорбированных частиц с твердой поверхностью - адсорбентом.

Представленная работа является продолжением наших предыдущих исследований по характеристике твердых сред методом калориметрии. Иммерсионный метод для оценки удельной площади поверхности реализован на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) ВТ 2.15 типа Кальве, Setaram, Франция. Измерения изотерм адсорбции газа / пара (масса адсорбированного газа / пара по отношению к парциальному давлению газа) и расчет удельной поверхности по методу БЭТ проводили вольюметрическим методом с помощью порозиметра ASAP 2020, Micromeritics, США, имеющем специальную приставку, обеспечивающую адсорбцию паров жидкости. В качестве жидкостей использовались вода и циклогексан. Валидация предложенной методики была выполнена путем определения удельной площади поверхности эталонных образцов, среди которых были гидрофильные и гидрофобные порошки чистых веществ, минералов и глины.

При смачивании поверхности, предварительно покрытой тонким слоем жидкости (несколько монослоев), сорбированной из пара (при парциальном давлении ~50%), используя табличные данные об энергии взаимодействия жидкость-жидкость (т.е. используя данные по поверхностному натяжению жидкости γ^{LV} и его изменению с температурой $\frac{\partial \gamma^{LV}}{\partial T}$), можно определить удельную площадь поверхности твердого тела: $SSA = \Delta H / (\gamma^{LV} - T \frac{\partial \gamma^{LV}}{\partial T})$, где ΔH – количество тепла, выделяемое при смачивании поверхности – изменение энтальпии системы.

Результаты определения удельной поверхности методом иммерсионной калориметрии по воде и циклогексану приведены в таблице 1 (* - измерения проводились в двух независимых лабораториях для оценки точности измерений). Приведенные в таблице 1 результаты сравнивались с результатами, полученными с помощью существенно более простого в реализации метода газовой адсорбции БЭТ. Из таблицы 1 видно, что для большинства образцов (включая порошки пористых боросиликатных стекол CPG 500С, CPG 1000С, CPG 3000С с внутризерновой пористостью и диаметром пор 50, 100 и 300 нм, соответственно) измеренные удельные площади поверхности очень хорошо

соотносятся друг с другом. Исключение составляют образцы, которые в таблице 1 отмечены серым цветом. Существенное различие в измеренной различными методами удельной площади поверхности порошка бентонита, скорее всего, связано с набуханием бентонита в воде. Это приводит к тому, что метод БЭТ способен измерять только внешнюю поверхность бентонита, в то время как метод иммерсионной калориметрии может измерять еще и внутреннюю поверхность глины.

Таблица 1. Удельная площадь поверхности, определенная различными методами.

Образец	Иммерсионная калориметрия		Метод БЭТ		
	по воде, м ² /г	по циклогексану, м ² /г	по азоту, м ² /г		
			ASAP 2020	Sorbi-M	Производитель
CPG 500C (Ø пор: 50 нм)	43.8	51.1	47.0	54.3	49.5
CPG 1000C (Ø пор: 100 нм)	23.2	24.8	25.0	27.6	26.6
CPG 3000C (Ø пор: 300 нм)	9.3	10.1	8.3	9.5	8.4
Корунд, Al ₂ O ₃	197.5			153.0	155.0
Корунд, Al ₂ O ₃	11.3			12.4-14.5*	
Корунд, Al ₂ O ₃	11.5			12.2-14.0*	
Кварц, SiO ₂	6.0			6.9-8.3*	
Каолинит	10.3			10.0	
Монтмориллонит	233.7			232.0	
Бентонит	250.8			15.6	
Кальцит, CaCO ₃	1.2	3.1		3.8	
Углерод, С	1.0	2.3	2.0	1.75	

В результате проведенных исследований показано, что метод иммерсионной калориметрии может быть использован для оценки удельной площади поверхности порошков и пористых сред. Он позволяет проводить исследования на образцах различной формы (порошки и консолидированные среды), что нереализуемо для методов, используемых в настоящее время при исследовании реальных горных пород.

**ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЯХ: ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫЙ (ВОЗДУШНЫЙ)
ИСТОЧНИК ТОКА, ПРОЦЕСС РАЗРЯДА,
ТЕОРИЯ МОНОПОРИСТОГО КАТОДА**

Ю.Г. Чирков (Yu.G. Chirkov), В.И. Ростокин*

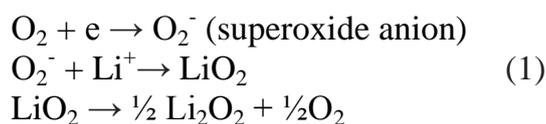
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4, Тел.: +7(495) 955-40-31,
факс: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com*

**Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ)
115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31, e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru*

В настоящее время во всем мире наблюдается возникший сравнительно недавно (первая публикация датируется 1996 годом [1]) большой интерес к созданию литий-кислородного (воздушного) источника тока (ЛКИТ), удельная энергия которого будет, как считается, в 5-10 раз превышать характеристики ставших уже традиционными литий-ионных аккумуляторов [2]. Удельная энергоемкость лития как анодного материала составляет 3842 мА*ч/г против 815 мА*ч/г для цинка и 2965 мА*ч/г для алюминия, при этом теоретическое значение ЭДС пары Li-O₂ крайне велико (3,72 В в кислом электролите и 2.982 В в щелочном электролите). Поскольку литий неустойчив в водной среде, основным направлением развития ЛКИТ в настоящее время является разработка систем с апротонными электролитами.

Отличительной особенностью процесса разряда ЛКИТ с неводным электролитом является закупорка пор положительного электрода нерастворимым в электролите и неэлектропроводным веществом - пероксидом лития Li₂O₂ [3, 4], которое является конечным продуктом реакции в процессе восстановления кислорода [5,6].

Процесс разряда ЛКИТ:



Процесс заряжения ЛКИТ (регенерация кислорода на аноде):



Пероксид лития может быть окислен при наложении анодного тока, что позволяет рассматривать ЛКИТ с неводным электролитом не только как первичный ИТ, но и в качестве перспективного аккумулятора.

Образование фазы Li_2O_2 вносит решающий вклад в общие потери напряжения при работе элемента и ограничивает емкость его разряда. Варьирование пористой структуры активного компонента положительного электрода с целью улучшения условий накопления твердого продукта реакции позволяет значительно повысить разрядные характеристики ЛКИТ. Однако в настоящее время научно-обоснованные подходы к выбору активных материалов с оптимальными свойствами отсутствуют.

В данном исследовании анализируются процессы, идущие на положительном электроде при разряде ЛКИТ. Нас будет интересовать естественное «самоотравление» катода, препятствующее поступлению кислорода в его поры.

Модель пористой структуры активного слоя катода

Рассматривается монопористая модель пористой среды в ее простейшем варианте. А именно полагаем, что газовую фазу и катод отделяет плоскость и в катоде имеется набор извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным радиусом r_0 , которые берут начало на фронтальной поверхности активного слоя катода. Толщина активного слоя катода L , его пористость g_0 .

Таким образом, фактически рассматриваются процессы, идущие в отдельной поре. Кислород (или воздух) поступает в активный слой с фронтальной поверхности, при координате $x = 0$. С тыльной поверхности ($x = L$) в активный слой подается электролит и ионы лития. Предполагается, что концентрация ионов лития в заполняющем все поры катода электролите остается практически постоянной [7].

Считая, что концентрация ионов лития в порах высока, будем полагать концентрацию кислорода в электролите c_{O_2} основной величиной, определяющей процесс разряда катода. С учетом того, что при заполнении поры конечным продуктом процесса восстановления кислорода в каждом сечении поры меняются не только доля объема свободного пространства g и величина реального, отличного от начального, радиуса поры, удастся сформулировать систему двух уравнений, которые описывают ход совершающихся в катоде процессов.

Результаты расчетов

На рис.1 показано конечное распределение степени заполнения пор продуктом восстановления кислорода: $z = x/L$ – приведенная координата, параметр r есть отношение истинного радиуса поры в ее данном сечении к начальному радиусу поры. Очевидно, что радиус свободного от осадка порового

пространства реализуется при $r = 1$. Видно, что узкая область вблизи фронтальной поверхности катода почти полностью заполнена пероксидом лития. Что неудивительно, ибо концентрация кислорода максимальна в устье поры. Процесс образования осадка в поре останавливается, когда ее устье полностью «зарастает» пероксидом лития.

Конечный итог расчетов таков. На рис.2 показано, как при разряде ЛКИТ во времени возрастает его удельная емкость. Конечная удельная емкость катода составила 27.5 Кл/см^2 или $7.64 \text{ mA}\cdot\text{ч/см}^2$ при времени разряда $T \sim 50$ часов ~ 2 суток. Эти результаты близки к имеющимся экспериментальным данным.

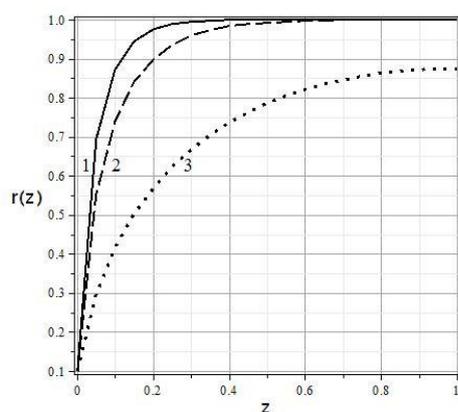


Рис.1. Конечное распределение продукта восстановления кислорода по толщине катода ЛКИТ, электролиты:

1 – пропиленкарбонат,
2 – диметоксиэтан, 3 – сульфолан.

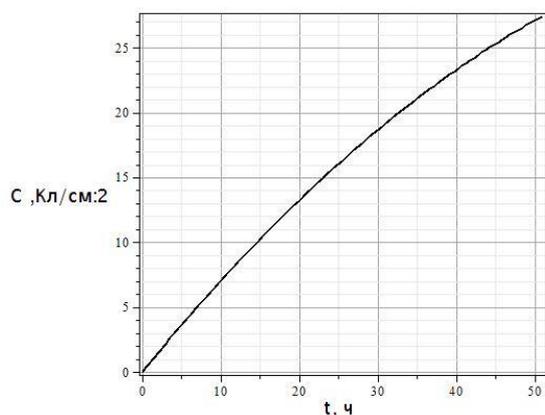


Рис.2. Рост во времени при разряде удельной емкости катода ЛКИТ. Электролит – пропиленкарбонат

Литература

1. Abraham K.M., Jiang Z. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1.
2. P.G. Bruce, S.A. Freuriberger, L.J. Hardwick, J.M. Tarascon, Nat. Mater. 2012, 11, 19.
3. C. Tran, X.-Q. Yang, and D. Qu, // The Journal of Power Sources, 195 (7), 2057 (2010).
4. X.-h. Yang, P. He, and Y.-y. Xia, // Electrochem. Com., 11 (6), 1127 (2009).
5. C.O. Laoire, S. Mukerjee, K.M. Abraham, E.J. Plichta, and M.A. Hendrickson // Journ. Phys. Chem. C, 113 (46), 20127 (2009).
6. C.O. Laoire, S. Mukerjee, K.M. Abraham, E.J. Plichta, and M.A. Hendrickson, // Journ. Phys. Chem. C, 114(19), 9178 (2010).
7. P. Andrei, J.P. Zheng, M. Hendrickson, and E.J. Plichta// Journ. Electrochem. Soc. 157, A1287 (2010).

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ ИЗ КАРБОЦЕПНЫХ ХЛОРПОЛИМЕРОВ

Ю.Г. Кряжев, В.А. Лихолобов

ФГБУН Омский научный центр СО РАН, 644024, Омск, пр. Карла Маркса, 15

ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.

E-mail: kriaghev@ihcp.ru

Карбоцепные хлорполимеры, такие как поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный ПВХ, поливинилиденхлорид (ПВДХ), рассматриваются как перспективные, промышленнодоступные прекурсоры углеродных материалов. Была показана возможность «низкотемпературного» синтеза углеродных материалов, основанного на дегидрохлорировании макромолекул хлорполимеров под действием оснований с образованием полимеров с системой сопряжения (поливиниленов), реакционная способность которых позволяет осуществлять их термические превращения с формированием углеродных структур в интервале температур 200 - 400 °С [1]. Такой подход может послужить основой для создания технологий бездиоксиновой переработки ПВХ и других хлорполимеров (включая их отходы) в функциональные углеродные материалы, так как позволяет удалять ковалентно связанный Cl при температурах ниже образования хлордиоксинов.

Для развития заданной пористой структуры в получаемых углеродных материалах были использованы различные приемы: вариация температурно-временных режимов термообработки как в инертной среде, так и в присутствии активирующих агентов (H₂O, CO₂, H₂); подбор условий дегидрохлорирования исходных хлорполимеров (включая модифицирующие добавки). Удельная поверхность по BET полученных материалов составляла до 1800 м²/г. Найдены условия формирования преимущественно ультра-микропористости, микропористости или развитого объема как микро-, так и мезопор.

Осуществление дегидрохлорирования в растворах хлорполимеров позволило в мягких условиях вводить в прекурсор углерода на стадии синтеза поливиниленов различные модифицирующие добавки, включая гетероатомные соединения и нанодисперсные структуры. Так, были получены

нанокompозитные материалы с распределенными в пористой углеродной матрице углеродными наноглобулами [2], графеноподобными частицами на основе восстановленного оксида графита [3], нанотрубками и нановолокнами. Для синтеза металлсодержащих нанокompозитов в процессе дегидрохлорирования хлорполимера в реакционную среду вводили добавки нитратов Fe, Co и Ni. 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. Проявленная полученными металлсодержащими материалами каталитическая активность в процессе разложения метана позволила получить новый тип металлуглеродных нанокompозитов. Обусловленное конверсией метана отложение углерода на наночастицах Fe, Co, Ni приводило к формированию металлцентрированных луковичных структур типа «металлическое ядро в графитоподобной оболочке», встроенных в аморфную углеродную матрицу [4].

Основой для создания высокопроизводительных технологий переработки ПВХ и других хлорполимеров в углеродные материалы заданной морфологии может послужить обнаруженный эффект ускоренного дегидрохлорирования ПВХ при механоактивации ПВХ в присутствии оснований с использованием высокоэнергетической центробежно-планетарной мельницы [5].

Была показана возможность получения двумерных углеродных материалов (пленок, покрытий и т.п.) заданной морфологии с использованием разработанных приемов управляемого синтеза углеродных структур в слоях хлорполимеров, нанесенных на различные подложки.

Принципиально другие возможности формирования углеродных структур в тонких слоях хлорполимеров были продемонстрированы при воздействии на пленки из ПВХ и хлорированного ПВХ высокоэнергетических излучений - электронного пучка и протон-углеродного пучка наносекундной длительности. Согласно данным ПЭМ при времени обработки хлорполимеров пучком электронов не более 5 минут происходит образование типичных для аморфного углерода структур [6]. На поверхности образцов хлорполимеров с добавкой

ферроцена (до 10 мас.%), подвергнутых однократному воздействию мощного ионного пучка наносекундной длительности, отмечено образование массива углеродных нановолокон со средним диаметром 80 нм и длиной до 10 мкм [7]. Причиной этого явления может быть катализируемый ферроценом рост нановолокон из обогащенных углеродом продуктов распада исходного полимера. В обоих случаях радиационно-химический синтез структур углерода не приводил к нарушению целостности и геометрической формы исходного материала.

Работа выполнена в соответствии с Координационным планом секции «Адсорбционные явления» Научного совета РАН по физической химии (Регистрационный номер темы 17 - 03-460 – 12) и с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С. и др. // Изв. Акад. Наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919.
2. И.В. Анисеева, Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, В.А. Дроздов // Химия твердого топлива, 2012, № 4, С 70-73.
3. Ю. Г. Кряжев, Ю. М. Вольфович, В. П. Мельников и др. // физикохимия поверхности и защита материалов, 2017, том 53, № 3.
4. Ю.Г. Кряжев, Е.С. Запезалова, О.Н. Семенова и др. // Российские нанотехнологии. 2016. Т.11, № 7–8. С.27-31.
5. Solodovnichenko V.S., Poluboyarov V.A., Zhdanok A.A., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Kryazhev Yu.G., Likhobov V.A. // Procedia Engineering. 2016. V. 152. P. 747–752.
6. Ю.Г. Кряжев, М.С. Воробьев, Н.Н. Коваль и др. // Письма в журнал технической физики. 2016. Т.42, вып. 19. С. 13-19.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ

Л.Г. Пьянова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный технический университет» (ОмГТУ)

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения
Российской академии наук (ИППУ СО РАН)
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
E-mail: medugli@ihcp.ru*

Несмотря на совершенствование технологий и методов лечения, применение многообразных антибактериальных средств, профилактика и лечение гнойных ран имеет высокую социально-экономическую значимость. Нерациональное назначение антибиотиков без достаточного контроля за видовым составом возбудителей, их различной чувствительности к антибактериальным препаратам является причиной возникновения полирезистентности микроорганизмов. Все это стимулирует поиск новых антибактериальных и противогрибковых средств, отличающихся по механизму действия от антибиотиков и обладающих биоспецифическими свойствами. Особенно актуальной задачей является разработка новых альтернативных материалов для профилактики и лечения инфекционных заболеваний в акушерстве, гинекологии, в том числе и при хирургических вмешательствах.

В ИППУ СО РАН последние годы активно развивается направление, связанное с разработкой модифицированных углеродных сорбентов с антибактериальными, антимикотическими противовоспалительными свойствами и др. В качестве модификаторов используют биологически активные вещества с биоспецифическими свойствами.

Известно, что для патогенных микроорганизмов (бактерии, дрожжеподобные грибы), являющихся возбудителями инфекционных заболеваний в акушерстве и гинекологии, кислая среда ($\text{pH} \leq 4$) является губительной. Поддержание кислой среды - является важнейшим контролирующим механизмом, препятствующим колонизации патогенных

микроорганизмов этой экологической ниши. Для поддержания нормальной среды органов малого таза у здоровых женщин естественной микрофлорой (лактобактериями *L. acidophilus*, *L. fermentum*, *L. plantarum* и *L. casei*.), специально вырабатываются молочная и другие органические кислоты, что обеспечивает низкое значение pH (кислая среда) во влагалище. Таким образом, при подборе модифицирующего вещества для разработки способа модифицирования сорбентов необходимо учитывать его кислотно-основные свойства: способность в водных растворах в процессе гидролиза образовывать молочную и другие органические кислоты, снижающих pH биологической среды.

Гликолевая и молочная кислоты образуют алифатические биоразлагаемые полиэфиры путем реакции поликонденсации за счет карбоксильной и гидроксильной групп в их составе. Преимущества данных соединений – регулируемые физико-химические и механические свойства, биосовместимость, нетоксичность, способность к биоразложению в биологических средах. α -Гидроксикислоты и их полиэфиры представляют класс соединений, который широко используется для микроинкапсулирования (доставки) лекарственных средств, в составе имплантов, шовных хирургических нитей, раневых покрытий, в косметических, дерматологических, фармацевтических целях.

Цель работы – разработка физико-химических основ синтеза и модифицирования углеродных сорбентов полимерами гидроксикислот, исследование их физико-химических и медико-биологических свойств.

Физико-химические свойства исследуемых образцов были изучены на основе приборной базы ИППУ СО РАН и Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

Установлено влияние условий модифицирования на физико-химические характеристики исследуемых образцов. Данные способы модифицирования позволяют нанести на поверхность углеродного сорбента 10-50 % олигомеров гидроксикислот. Таким образом, синтезируемые материалы обладают регулируемыми характеристиками: количество нанесенного модификатора, удельная площадь поверхности, объем пор углеродного сорбента, элементный

состав сорбента и др. Отличительными особенностями предложенных способов поликонденсации гидроксикислот является проведение процессов без применения катализаторов или растворителей, проявляющих токсичность и образование полимеров непосредственно в порах углеродного материала «in situ».

Высокие антибактериальные и антимикотические свойства модифицированных образцов углеродного сорбента объясняются кислотными свойствами нанесенного олигомера гидроксикислоты: при контакте олигомера с биологической средой снижается рН. Результаты проведенных исследований методами рН-метрии и ЯМР спектроскопии свидетельствуют о том, что при взаимодействии модифицированных сорбентов с физиологическим раствором происходит постепенная миграция нанесенных олигомеров в виде моно-, ди- и тримеров (гидролиз сложных эфиров гидроксикислот). Происходит локальное «закисление» среды, что является губительным фактором для жизнедеятельности патогенных микроорганизмов. Предполагаемые механизмы биоспецифического действия разработанных материалов заключаются в особенностях нанесенных модификаторов и образуемых ими полимерных соединений.

Исследование десорбции (миграции) нанесенного олигомера молочной кислоты после контакта модифицированного сорбента с физиологическим раствором (0,9% водный раствор NaCl) проводили по методике с использованием методов рН-метрии и ЯМР спектроскопии.

Стендовые медико-биологические испытания исходного и модифицированных сорбентов «in vitro» проводили в Государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Омский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения РФ (ОмГМУ) в Центральной научно-исследовательской лаборатории ОмГМУ (ЦНИЛ ОмГМУ) и на кафедре микробиологии, вирусологии и иммунологии. Антибактериальные свойства исследуемых сорбентов изучали по отношению к микроорганизмам грамположительных, грамотрицательных патогенных бактерий и к смеси этих

культур, предварительно исследованных на устойчивость к антибиотикам. Антимикотические свойства сорбентов оценивали по отношению к патогенным дрожжеподобным грибам.

Таким образом, разработанные углеродные сорбенты являются перспективными материалами для медицины, в том числе ветеринарной, так как расширяют возможности сорбционной терапии в клинической практике. Модифицированные сорбенты как антимикробные, детоксицирующие лекарственные средства могут быть рекомендованы для профилактики и лечения акушерско-гинекологической заболеваний и хирургической патологии.

СЛОИ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ ЭТАНОЛАМИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПВХ

А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, М.П. Шабанов Е.М. Морозова. Н.П. Соколова,
Г.А. Петухова, А.М. Горбунов, А.К. Новиков, И.Я. Полякова,
И.И. Бардышев, А.А. Аверин

ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

Получена суспензия в тетрагидрофуране активного угля с сорбированным ПВХ, сольватированного бензиловым спиртом. Размер частиц составлял 1-8 мкм. Нанесением суспензии на пленку из ПВХ, либо на ткань из целлюлозы или асбеста, испарением тетрагидрофурана и нагреванием сформирован пришитый к подложке слой из угля с привитым ПВХ. В нем линейные макромолекулы ПВХ реакцией с этаноламином превращены в сетки из циклических аминов. В слое, пришитом к волокнам из целлюлозы, массовая и объемная доля угля – 81.5 % и около 90 %, а к волокнам из гидросиликата магния - 82.7 % и около 91.5 %. Установлено, что покрытие формируется путем самосборки частиц угля. Прививка ПВХ происходит по реакции $->COH + ClCH < \rightarrow ->CO-CH <$. Сетки привиты к углю через группировки из сопряженных групп угля и оксоамнов, являющимися структурными аналогами арильных люминофоров. Эти сетки объединяют частицы угля в электропроводящие домены. В слое имеются поры в угле и поры со стеками из участков внешней поверхности частиц и привитых сеток. Размер полостей циклических аминов больше ширины пор в угле. Величина удельной поверхности слоя близка к аддитивной. На изотермах адсорбции паров бензола и воды имеются ступени, отвечающие последовательному заполнению пор каждого вида. Показано, хромофорные группировки связывают молекулы адсорбированных органических растворителей в комплексы «хозяин – гость»

СИНТЕЗ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

**Н.И. Богданович, К.А. Романенко, А.А. Шутова, А.И. Смирнова,
И.Н. Третьяков**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова.
163002, Архангельск, Набережная Северной Двины, 17, Россия, E-mail:
n.bogdanovich@narfu.ru*

На сегодняшний день в условиях неблагоприятной экологической обстановки и необходимости импортозамещения, все большее значение имеют разработки в области синтеза высококлассных углеродных адсорбентов. Целью работы являлось - синтез микропористых активных углей в режиме термохимической активации гидроксидом калия еловых опилок, исследование пористой структуры полученных адсорбентов. Исследования проводили методом планированного эксперимента. В качестве плана был выбран центральный композиционный ротатабельный униформ-план второго порядка для трех переменных. Всего было наработано 20 образцов активных улей (АУ).

По экспериментальным данным были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии II порядка. Все уравнения оказались адекватными экспериментальными данными, так как критерий Фишера оказался меньше табличного, и по полученным уравнениям были построены поверхности отклика, показывающие характер зависимости выходных параметров от режимных факторов.

Исследование пористой структуры проводили методом низкотемпературной адсорбции азота, с использованием анализатора удельной поверхности *ASAP 2020MP*.

Удельная поверхность образцов при расчете по уравнению БЕТ приближается к значению 3000 м²/г. Повышение температуры предпиролиза и температуры термохимической активации положительно сказывается на формировании удельной поверхности. Повышение концентрации щелочи так же оказывает положительное влияние на синтезируемые активные угли (Рисунок 1).

Удельная поверхность мезо и макропор достигает 1000 м²/г. Она будет увеличиваться с повышением температуры предпиролиза и концентрации гидроксида калия. Влияние температуры пиролиза менее заметно (Рисунок 2).

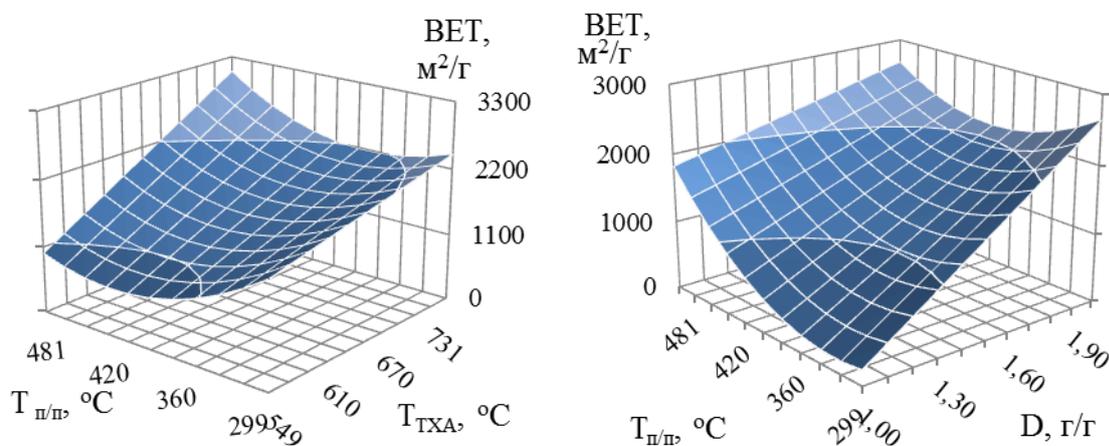


Рисунок 1 - Влияние режимных параметров на удельную поверхность

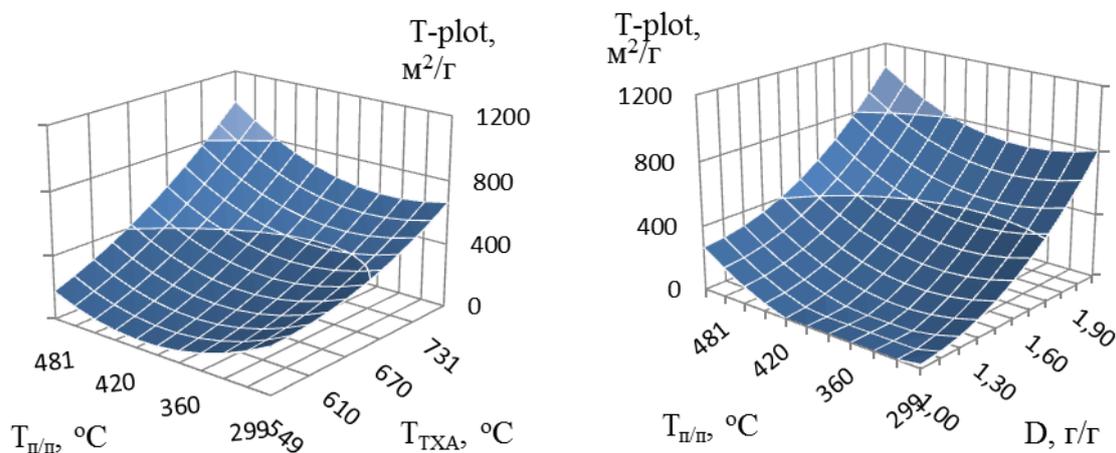


Рисунок 2 - Поверхности отклика удельной поверхности мезо- и макропор

По результатам экспериментальных данных можно сделать вывод, что характер зависимости формирования удельной поверхности АУ от режимных параметров процесса уголь с высокой удельной поверхностью будет получен при максимальных температурах предпиролиза и термохимической активации, а также дозировки гидроксида калия.

НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА

Н.Л. Воропаева¹, Н.И. Богданович², К.А. Романенко², В.М. Мухин³,
Ю.С. Корельская², Д.С. Анциферова²

¹ – ГНУ «ВНИИ рарса Россельхозакадемии», г. Липецк

² – Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск

³ – ОАО «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь

В мире существует немалый запас возобновляемых лесных и сельскохозяйственных отходов, между тем, его использование, к сожалению, довольно таки ограничено. В России очень развито сельское хозяйство, в частности растениеводство. Ежегодно генерируется большой объем разных отходов и остатков, и лишь 28% из них перерабатываются в полезную продукцию. Применяя пиролиз можно рационально переработать различными методами сельскохозяйственные отходы, что при необходимых условиях позволит получать высококачественные адсорбенты – активные угли [1].

Активированный уголь – высокопористый углеродный адсорбент, с развитой внутренней поверхностью (от 500 до 2000 м²/г), которые получают из углеродосодержащих материалов органического происхождения.

Активные угли (АУ) - гидрофобные адсорбенты, эффективно поглощающие органические и синтетические токсины из различных сред, в том числе почвенной. Невысокая стоимость производства активных углей из растительных остатков и одновременно усиливающаяся проблема утилизации соломы в сельскохозяйственном производстве повышают привлекательность использования таких сорбентов аграрными предприятиями и требуют разработки новых технологий их получения [2].

Одним из методов утилизации отходов является термохимическая активация, где активирующим веществом являются гидроксиды щелочных металлов (NaOH и KOH). Задачей эксперимента являлось выявить влияние дозировки активирующего агента на формирование пористой структуры, а также на адсорбционную активность.

На первом этапе провели предпиролиз сырья, в результате которого сформировалась первичная пористая структура угля-сырца. В дальнейшем уголь – сырец активировали, используя в качестве активирующего агента гидроксид натрия с различной его дозировкой, а также изменяя температуру термохимической активации.

В данной работе исследование пористой структуры полученных адсорбентов проводили на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP. По полученным результатам были построены изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов АУ полученных в различных условиях термохимической активации. Для иллюстрации на рисунке 1 представлена изотерма низкотемпературной адсорбции азота для активного угля из сурепицы.

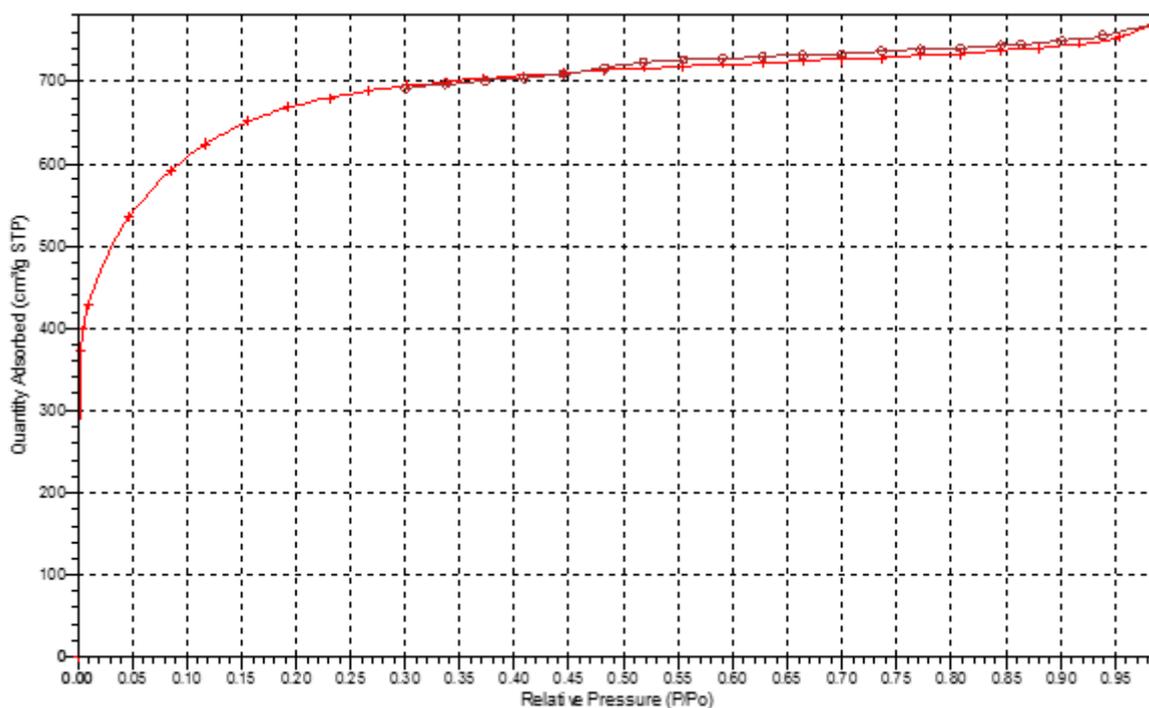


Рисунок 1 – Изотерма низкотемпературной адсорбции азота для активного угля из сурепицы

Из рисунка следует, что пористая структура представлена в основном микропорами (относительное давление до 0,16).

Все изотермы адсорбции, полученные для образцов серии, относятся к I типу по классификации ИЮПАК, характерный для микропористых твердых тел, у которых преобладают щелевидные поры, развитая микропористая система, и относительно невысокий объем пор других размеров.

В таблице 1 представлены результаты расчетов пористой структуры полученных экспериментальных образцов АУ.

Таблица 1– Объем пор и удельная поверхность образцов активного угля

Код	Средняя ширина пор, нм Horvath-Kawazoe	$V_{\text{микропор}}$ см ³ /г ВЕТ	$V_{\Sigma\text{пор}}$ ВЕТ	$V_{\text{мезопор}}$ (1,7-50нм), см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г ВЕТ
Сурепица Д=150%	1,17	0,96	1,19	0,17	1992
Редька Д=150%	1,18	0,99	1,49	0,32	2489
Редька Д=175%	1,18	1,01	1,66	0,43	2467
Редька Д=200%	1,17	0,95	1,7	0,64	2677
Рапс Д=150%	1,15	0,55	0,74	0,17	1150
Рапс Д=175%	1,16	0,54	0,72	0,14	1239
Рапс Д=200%	1,15	0,79	1,1	0,21	1933

Из таблицы видно, что удельная поверхность АУ - микропористая, содержание мезопор составляет 15-25 % от суммарного объема пор.

Литература

1. Мухин В.М. Рапсовая солома как сырье для получения активных углей // В. М. Мухин, Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев - Журнал "Кормопроизводство" - Москва, 2014.
2. Спиридонов Ю.Я., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Богданович Н.И. Углесорбционная детоксикация почв, зараженных остатками гербицидов // Материалы международной конференции «Современные проблемы гербологии и оздоровления почв». – 2016 г. с. 336 – 341

АКТИВНЫЕ УГЛИ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ЭКОЦИДА

В.М. Мухин

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

E-mail: info@neorganika.ru

Увеличение численности населения и интенсивное развитие промышленности выдвинули новые задачи, в частности, обусловленные загрязнением биосферы антропогенными выбросами и ставшие особенно актуальными примерно к середине XX века. В практическом решении этих задач важнейшую роль играют активные угли (АУ).

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды сделало экологическую безопасность важной составляющей национальной безопасности в целом. Сегодня практически вся планета и, особенно, районы массового проживания людей подвержены серьезным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное загрязнение территорий; угнетение почв кислотными дождями; загрязнение почв химическими веществами и пестицидами; разливы нефти на суше и на море и разрушение атмосферы. Одним из способов решения этой важной задачи является разработка и применение универсальных сорбционных материалов, в роли которых с успехом выступают АУ.

Особо значимая угроза биосфере заключается в снижении плодородия почв и даже полного истощения сельхозугодий в результате техногенной деятельности. Но почв на планете всего 6 % от общей территории суши, причем почти 30 % самых плодородных почв – черноземов – принадлежит России и Молдове. Учитывая, что в конце XXI века на планете будет жить более 10 млрд. человек, защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание.

При решении экологических задач агропромышленного комплекса АУ характеризуют такие преимущества, как избирательность сорбции органических токсикантов, универсальность сорбционных свойств, высокая поглощательная способность, гидрофобность, удобная препаративная форма (зерна, порошок) и низкая стоимость.

Несмотря на огромные запасы пресной воды на нашей планете, дефицит питьевой воды на Земле постоянно растет. В настоящее время из 7,3 млрд. человек населения Земли около 2 млрд. (т.е. более одной четверти) испытывают недостаток питьевой воды (есть данные, что к 2025 году это число будет превышать 2,5 млрд. человек). Особенно это сказывается в странах Северной Африки и Юго-Восточной Азии, а также в Китае и Индии. В 2020 году ожидают гибель 76 млн. человек из-за грязной питьевой воды.

Для обеспечения городов и крупных населенных пунктов водой питьевого качества воды поверхностных источников водоснабжения необходимо очищать, и здесь не обойтись без АУ.

С целью удаления основной массы загрязняющих веществ из природных и сточных вод используют широкий набор технологических приемов, включающих углевание (для дезодорации), флотацию, коагуляцию, окисление, отстаивание, фильтрование и финишную сорбцию на гранулированных активных углях.

Особую область применения активных углей в газоочистке, имеющую лишь экологический аспект при негативной (затратной), как правило, экономике представляет санитарная очистка газов (обычно в виде различных вентиляционных потоков). Эта область углеадсорбционных технологий включает процессы обессеривания газов (удаление SO_2 , SO_3 , H_2S и других соединений серы), адсорбцию вредных и дурно пахнущих веществ, в том числе органических паров низкой концентрации, а также удаление радиоактивных газов, образующихся при работе АЭС.

Различные аспекты здоровья человека на современном этапе развития общества не могут рассматриваться в отрыве от экологического состояния окружающей среды. Загрязненная окружающая среда, ухудшение качества продуктов питания и питьевой воды безусловно наносят вред здоровью, поэтому необходима нейтрализация отрицательного воздействия этих факторов на человека. Конечно, стратегический путь в данном направлении – это решение проблем глубокой очистки или ликвидации промышленных выбросов в атмосферу, гидросферу и литосферу. Известно, однако, что он весьма дорог, так

как затраты на очистку выбросов и переработку отходов во многих случаях сопоставимы с таковыми на создание основного производства.

Другим действенным способом, обеспечивающим эффективную нейтрализацию негативного воздействия ряда факторов окружающей среды на человека, является разработка препаратов и методов детоксикации организма, обеспечивающих создание условий для свойственной здоровому индивидууму внутренней экологической чистоты – эндоэкологии. Применяемый в этом случае особый класс АУ называется энтеросорбентом и гемосорбентом.

Учитывая, что практически все производства химико-фармацевтических препаратов, витаминов, антибиотиков и других лекарственных средств используют активные угли для их рафинирования или выделения целевых компонентов, то роль активных углей в обеспечении здоровья человека незаменима.

Постоянно развивающиеся научные, технические, экономические и другие аспекты экологии наряду с прогрессивно возрастающим количеством реализуемых природозащитных мероприятий свидетельствуют о четко выраженном смещении акцентов в мировом сообществе к кругу вопросов охраны окружающей среды от антропогенного загрязнения. Это позволяет констатировать, что XXI век знаменует для человечества новую эру – эру защиты биосферы, в которой в технологиях глубокой и санитарной очистки самых различных производственных выбросов и при защите человека от антропогенного воздействия ведущая роль будет принадлежать активным углям.

АГРОСОРБЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ

**Ю.Я. Спиридонов¹, В.М. Мухин², Н.Л. Воропаева³,
Н.И. Богданович⁴, К.А. Романенко⁴**

¹ – ФГБНУ «ВНИИ фитопатологии», р. п. Большие Вяземы

² – ОАО «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь

³ – ГНУ «ВНИИ ранса Россельхозакадемии», г. Липецк

⁴ – Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск

Экологическая безопасность сельскохозяйственного производства и качество пищевых ресурсов являются одними из основных приоритетов современности во всех странах мира, в том числе и России. Продукция с брендом «Зеленые технологии» является самой востребованной в настоящее время на «цивилизованном» рынке. Анализ, проведенный мировыми экспертами, показывает, что среди угроз национальной безопасности, связанных с состоянием окружающей среды, именно загрязнение водоемов и питьевой воды, а также общая проблема пестицизации земель и экологическая чистота продуктов питания стоят на 3 месте после радиационного загрязнения местности и разлива нефтепродуктов. 50 млн. гектаров почв сельхозугодий России, на которых выращивается продукция растениеводства (зерновые, масличные, овощные, кормовые и др.), загрязнены остатками пестицидов и продуктами их полураспада выше установленных норм. В силу своих физико-химических свойств активные угли (АУ) позволяют решать практически весь спектр задач защиты окружающей среды: атмосферы, гидросферы, литосферы и самого человека как главного объекта биосферы [1]. Следует отметить, что удельное производство АУ (как одного из важнейших факторов экологизации) в США, Японии, Западной Европе находится на уровне 0,5 кг/чел. в год, тогда как в России в настоящее время этот показатель равен 0,02 кг/чел. в год.

Учитывая актуальность утилизации вторичных ресурсов химической переработки древесины, объемы которых в настоящее время в России составляют десятки миллионов тонн в год, весьма своевременным является поиск и изучение возможности получения различных новых наноматериалов из

гидролизного лигнина как крупнотоннажного отхода гидролизных производств с использованием разнообразных активирующих агентов.

Синтез и изучение свойств углеродных адсорбентов, полученных нами термохимической активацией гидролизного лигнина при варьировании условиями этого процесса с привлечением метода математического моделирования, позволили разработать новые наноструктурированные сорбционноемкие материалы различного назначения с суммарным объемом пор до $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$, микропор - до $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$, адсорбционной активностью по йоду - до 200 %, по метиленовому голубому - до 700 мг/г.

Проведена сравнительная оценка детоксикационной активности синтезированных нами различных (19 образцов) наноматериалов по уровню детоксикации гербицида Зингер, СП (на основе метсульфурон-метила) на тест – растениях подсолнечника в условиях вегетационного опыта ЛИК и выявлено, что АУ «Карболин» из всех исследованных образцов наиболее эффективно (на 60-70%) способен снижать токсическое действие изученного препарата. АУ «Карболин» в различных дозах внесения в почву (100 - 400 кг/га) при разных дозах препарата Зингер СП снимал токсический эффект действия гербицида на развитие растений в 2-6 раз в зависимости от применяемого количества АУ и средства защиты растений, что открывает огромные перспективы его применения для детоксикации почв от остаточных количеств пестицидов, продуктов их полураспада и получения экологически чистой сельскохозяйственной продукции.

Углеродные адсорбенты, получаемые термохимической активацией гидролизного лигнина с NaOH, в 2 - 4 раза превосходят по своим адсорбционным свойствам промышленно выпускаемые активные угли на предприятиях России.

В таблице 1 приведены результаты исследования АУ «Карболин» по уровню детоксикации гербицида Зингер СП.

Таблица 1 – Результаты исследования АУ «Карболин» по уровню детоксикации гербицида Зингер СП.

Доза препарата Зингер СП, г/га	Доза угля, кг/га	Масса тест-растений, г по повторениям				Среднее значение массы, г	Снижение массы, %
		I	II	III	IV		
1,5	100	5,8	6,4	6,4	5,8	6,10	41,3
1		8,7	8,5	9,7	9,9	9,20	11,5
1,5	200	10,6	9,6	10,8	10,3	10,33	0,6
1		8,6	8,4	9,6	8,9	8,88	14,7
1,5	400	8,5	9,1	8,4	10,3	9,08	12,7
1		10,0	8,9	6,9	10,5	9,08	12,7

На основании данных низкотемпературной адсорбции азота экспериментально определено, что удельная поверхность углеродных адсорбентов, полученных из гидролизного лигнина в оптимальных условиях синтеза, достигает 1600 м² по БЭТ, а пористая структура представлена на 90% супермикропорами.

Целесообразно продолжение скрининга эффективных образцов активных углей, способствующих снижению уровня загрязнения почвы от остатков гербицидов с целью проведения в дальнейшем сравнительной оценки их андидотной эффективности в полевых условиях.

Литература

1. Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Коновалова А.И., Горшков В.И., Горшкова Э.К., Карпачев В.В. Активные угли изежегодно возобновляемых углеродсодержащих сельскохозяйственных отходов для экологизации АПК // Сборник тезисов VII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России, 2016, С. 148 – 151.
2. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Романенко К.А // ЕСУ, 2014, № 7, С. 19-21.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ ШЕЛУХИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

В.М.Мухин¹, Ю.Я.Спиридонов², В.В.Гурьянов¹, В.Г.Балакарев³,
А.А.Курилкин¹, Н.Л. Воропаева⁴

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

E-mail: info@neorganika.ru

² ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт
фитопатологии», 143050, г. Голицыно Московской области, п/о Б. Вязёмы,

E-mail: spiridonov@vniif.rosmail.com

³ ООО СХП «Луч», 385000, Адыгея Республика, г. Майкоп, ул.
Индустриальная, д. 25, E-mail: oooshp-lu4@yandex.ru

⁴ ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рапса
Федерального агентства научных организаций»,
398037, г. Липецк, Боевой проезд, д.26, e-mail: bionanotex_l@mail.ru

Проблема переработки огромного количества отходов растительного происхождения, главным образом, в сельском хозяйстве стоит довольно остро. Одним из эффективных путей её решения является получение из этого типа сырья активных углей (АУ), которые могут применяться во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства.

В предыдущей работе [1] авторами была показана возможность получения АУ из соломы масличных культур – рапса, рыжика, сои и др. Данные сорбенты характеризуются высокой пористостью, большим объёмом сорбционного пространства, что в свою очередь обеспечивает адсорбционную способность по йоду и метиленовому голубому. Однако технология получения таких активных углей включает довольно трудоёмкую стадию измельчения соломы, что вызывает дополнительные временные и экономические затраты. Поэтому в данной работе авторы предложили в качестве растительного сырья использовать шелуху подсолнечника. Отсеваемая шелуха подсолнечника соответствует требованиям (по форме и размеру) для проведения процесса активации (размер частиц не превышает 5 мм).

Активный уголь из шелухи подсолнечника был получен по той же технологии парогазовой активации, что из соломы других сельхозкультур, за исключением стадии дополнительного её измельчения. Характеристика данного

угля в сравнении с ранее полученными углями из соломы других культур приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика активного угля из шелухи подсолнечника

Образец	Суммарный объём пор, см ³ /г	Объём сорбционного пространства, см ³ /г	Насыпная плотность, г/дм ³	Адсорбционная способность по:		Зола общая, %
				йоду, %	МГ, мг/г	
1. Подсолнечник	1,35	0,32	116	44	37	25,0
2. Рыжик	2,435	0,69	140	23	29	15,6
3. Редька	2,55	0,20	131	31	69	26,2

Как следует из табл. 1, активный уголь из шелухи подсолнечника также имеет развитый объём сорбционного пространства и более высокую адсорбционную способность по йоду, что делает его перспективным сорбентом для детоксикации почв от остатков персистентных гербицидов, которые применяются при возделывании подсолнечника.

В ФГБНУ ВНИИ фитопатологии РАСХН (г. Голицыно, Московская область) в условиях лаборатории искусственного климата (ЛИК) проведено испытание эффективности АУ из подсолнечника в процессе детоксикации дерново-подзолистых почв Московской области от остатков гербицида «Евролайт» при использовании в качестве тест-растения сахарной свёклы, которая обычно применяется в севообороте на подсолнечнике.

Выполненные исследования позволили установить, что при дозе введённого АУ 100 кг/га удалось повысить урожайность – в 4,5 раза по сравнению с загрязнённой почвой, что составило 85-90% от чистого контроля (почва без гербицидов).

Литература

1. Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Спиридонов Ю.Я., Гурьянов В.В., Киреев С.Г., Курилкин А.А. Активные угли из соломы сельхозкультур и перспективные области их применения// Материалы Всероссийской конференции «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма. 14-18 апреля 2014. с.36.

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного Совета РАН по физической химии по теме 2.15.7.АТП «Разработка технологии получения активных углей на основе растительных сельхозостатков».

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ
УЛАВЛИВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЙОДА
В СИСТЕМАХ ГАЗООЧИСТКИ АЭС**

В.М. Мухин, С. Н. Соловьев, М.А. Гутникова

*ОАО «Электростальское научно-производственное объединение
«Неорганика», 144001 г. Электросталь, Московская обл.. ул. К. Маркса, д. 4
E- mail: info@neorganika.ru*

Сорбент для решения задач улавливания радиоактивных газов и паров должен иметь развитую структуру тонких микропор, т.е. иметь объем микропор с размерами 10-14 Å не менее 0.35 см³/г. Для этих целей в период начала работ по очистке газовых выбросов АЭС подходил только один тип выпускаемого отечественной промышленностью активного угля - СКТ, изготавливаемый методом химической сернисто-калиевой активации торфа. Поэтому в ОАО «ЭНПО «Неорганика» (тогда ЭНИТИ) были разработаны поглотители СКТ-ЗИ и СКТ-ЗИК на основе активного угля СКТ-3, путем импрегнации основы гидрофобизирующей добавкой триэтилендиамина (ДАБКО) и/или йодидом металла I и II групп таблицы Д.И. Менделеева. Их производство было освоено на Электростальском химико-механическом заводе. Данные сорбенты поставлялись широкому кругу потребителей вплоть до 2008 г., когда производство торфяных углей СКТ было полностью закрыто [1].

Встала актуальная и чрезвычайно важная государственная задача: разработать в кратчайший срок новые поглотители взамен СКТ-ЗИ и СКТ-ЗИК с учетом повышения прочностных свойств. Глубокий анализ литературных данных и собственные наработки позволили обоснованно остановиться на новом типе уплотненного растительного сырья: скорлупе орехов и косточке плодов фруктовых деревьев (абрикоса и персика) [2].

Для получения активных углей - основы вновь разрабатываемых поглотителей - исходное сырье подвергают карбонизации в атмосфере углекислого газа во вращающейся электропечи со скоростью подъема температуры 5-8°C/мин, с выдержкой при конечной температуре 450 °C в течение 20 мин. Полученный карбонизат дробят и подвергают рассеву с выделением целевой фракции 1.7-3.4 мм. Затем проводят парогазовую

активацию гранул, также во вращающейся электропечи, при 870-900 °С до развития суммарного объема пор 0,52-0,72 см³/г, что соответствует развитию объема микропор 0,35-0,52 см³/г. На основании полученных активных углей были изготовлены импрегнированные сорбенты путём их пропитки ДАБКО и КІ. В таблице 1 приведены результаты испытаний нового сорбента типа ВСК-5ИК и ранее выпускаемых сорбентов типа СКТ-3ИК и СКТ-И.

Таблица 1. Технические характеристики сорбентов для систем СГО АЭС

Наименование угля	Прочность при истирании, %	Массовая доля влаги, %	Насыпная плотность, г/дм ³	ВЗД по бензолу, мин	Массовая доля ДАБКО, КІ или ГМТА, %	Динамическая активность по стабильному йоду, г/дм ³	Эффективность очистки от молекулярного ¹³¹ I ₂ и органического СН ₃ ¹³¹ I
СКТ-3И(ТУ6-16-3028-87)	>68.0	<5	442	>40	ДАБКО>1.0 или КІ>1.0 или ГМТА>3.0	> 10	99.80
СКТ-3ИК (ТУ 7837-090-04838763-99)	>68.0	<5	442	-	ДАБКО>0.8 ВаI ₂ >0.5	> 10	99.99
ВСК-5ИК (ТУ 2568-374-04838763-2010)	>88.0	<5	458	-	ДАБКО>0.8 КІ>0.8	>35	99.995

Примечание: размер зерен 1.7-3.4 мм

На основании приведенных в таблице 1 результатов можно констатировать высокую эффективность сорбента ВСК-5ИК по сравнению с выпускаемым сорбентом СКТ-3ИК.

На основании выполненных исследований в опытном заводе ОАО «ЭНПО «Неорганика» освоено производство нового типа поглотителя ВСК-5ИК.

В настоящее время сорбент ВСК-5ИК с успехом эксплуатируется на радиохимическом заводе ПО «Маяк» (г. Озерск) и на Нововоронежской АЭС (г. Нововоронежск).

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного Совета РАН по физической химии по теме 2.15.7.АТП «Разработка технологии отечественного высокоэффективного сорбента для улавливания радионуклидов йода в системах газоочистки АЭС».

Литература

1. Мухин В.М., Соловьев С.Н., Гутникова М.А. Новые сорбенты для эффективного поглощения радионуклидов в системах СГО атомных электростанций. № 7 – Нижний Новгород: Атомный проект, 2010. – с. 77
2. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ И СРЕДНЯЯ ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

А.А. Прибылов, К.О. Мурдмаа

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Российская Федерация, Москва, 119071, Ленинский пр. д. 31, корп. 4

E-mail: pribylov_34@mail.ru

В практике применения адсорбционных явлений необходимо определять не только структурные параметры используемых адсорбентов, но и энергетические характеристики адсорбционных систем.

Согласно ¹ связь характеристической энергии $E = RT \ln(P_s/P)$ при $\theta = a/a_0 = 1/e = 0.368$ ² и средней теплоты адсорбции q^{**} для адсорбции паров выражается уравнением:

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

В уравнении (1) имеются два параметра, характеризующие адсорбтив в докритической области – теплота конденсации λ и давление насыщенного пара P_s . В качестве параметров адсорбтива в сверхкритической области в ³ введены критическая температура T_c и аналог давления насыщенного пара « P_s », определяемый из условия равенства плотностей адсорбата и адсорбтива, причем это давление есть то максимальное давление, при котором завершается процесс адсорбции. Тогда $E = R(T \cdot T_c)^{0.5} \ln(\langle P_s \rangle / P)$ и $\theta = a/a_0 = 0.368$ среднюю теплоту адсорбции можно рассчитывать по уравнению

$$q^* = R(T \cdot T_c)^{0.5} + (\sqrt{\pi}/2) [E (1 + \alpha(T \cdot T_c)^{0.5})] \quad (2)$$

Для проверки нашего подхода на объемно-весовой установке высокого давления ⁴, были измерены изотермы адсорбции N_2 , Ar и CH_4 в трех углеродных адсорбентах при четырех температурах 303÷363 К и рассчитаны средние изостерические теплоты адсорбции, которые не связаны со способами определения энергии E и могут служить объективным критерием достоверности наших расчетов.

Результаты расчета приведены в таблице (q^* и q^{**} при $T=303$ К).

Таблица. Средние теплоты адсорбции в кДж/моль, рассчитанные по уравнениям (1), (2) и средние изостерические теплоты

Системы	CH ₄ –ФАСЗ	CH ₄ –АУК	CH ₄ –AP1	Ar-АУК	Ar-АУ71	N ₂ -AP1
q_{θ}^{**} по (1)	19.93	21.37	21.57	15.97	12.61	17.57
q_{θ}^* по (2)	14.62	15.66	15.80	10.15	8.06	10.01
q_{st}^*	14.08	15.63	15.96	10.26	8.00	10.82

Данные таблицы однозначно показывают разумность введения новых параметров для характеристики адсорбтива в сверхкритической области температур и давлений.

Литература

1. А.А. Прибылов, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова. // *Изв. АН СССР. Серия химич.* 2010. С. 1965.
2. М.М. Дубинин. *Адсорбция и пористость*. М.: Изд-во ВАХЗ. 1972. 128 с.
3. А.А. Прибылов, К.О. Мурдмаа. // *Изв. АН. Серия химич.* 2017 (в печати).
4. А.А. Прибылов, С.М. Калашников, В.В. Серпинский. // *Изв. АН СССР, Серия химич.* 1990. С. 1233.

ВЫБОР ЭФФЕКТИВНОГО УГЛЕРОДНОГО МИКРОПОРИСТОГО СОРБЕНТА ДЛЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНА

С.В. Сапожников ², А.А. Фомкин ¹, В.В. Сафонов ², А.Е. Третьякова ²

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 31,

E-mail: fomkinaa@phycbe.ac.ru

²РГУ им. А.Н. Косыгина

Для задач аккумулярования природного газа (метана) наиболее подходящими являются микропористые адсорбенты. В таблице представлены наиболее адсорбционно активные микропористые углеродные адсорбенты, полученные из сырья разного происхождения. Адсорбенты AR-2, АУ-7 синтезированы на основе растительного сырья (скорлупы кокосовых орехов), АУ-5 и ФАС получены из полимера — фурфурола, АУК получен из карбида кремния.

Таблица - Структурно-энергетические и объемно-весовые характеристики углеродных микропористых адсорбентов

Адсорбент	Сырье	Объем микропор W_o , см ³ /г	Полуширина микропор x , нм	Характеристическая энергия по бензолу E_o , кДж/моль	Насыпная плотность, d , кг/м ³
АУ-5	фурфурол	0.53	0.57	21.2	500
АУ-7	скорлупа кокосового ореха	0.40	0.50	23.9	530
АУК	SiC	0.51	0.41	29.3	1000
AR-2	скорлупа кокосового ореха	0.58	0.63	19.1	465
ФАС	фурфурол	0.53	0.57	21.2	500

Проведенный анализ показал, что для адсорбции метана в микропорах важны все энергетические и объемные характеристики. Однако их влияние

неоднозначно. Из анализа уравнения Дубинина - Радускевича следует, что адсорбция определяется объемным (W_0) и энергетическим факторами (E_0).

Как следует из таблицы, удельный объем микропор адсорбентов изменяется от 0.40 до 0.58 см³/г. Значения характеристической энергии адсорбции изменяются от 19.1 до 29.3 кДж/моль. Изменения параметров невелики. Однако существенно меняется только насыпная плотность. В частности для адсорбента АУК насыпная плотность достигает 1000 кг/м³, что в 2 раза превышает показатели для других адсорбентов. Поскольку изменение объема микропор и характеристической энергии для адсорбентов, приведенных в таблице, невелико, то именно насыпная плотность является главным фактором, определяющим количество запасаемого метана в единице объема системы хранения. Поэтому использование адсорбента АУК более предпочтительно для аккумуляции метана.

**ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИОННОГО
АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ
НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНИСТОМ СОРБЕНТЕ С-300**

С С.В. Сапожников², А.А. Фомкин¹, В.В. Сафонов², А.Е. Третьякова²

¹*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 31,*

E-mail: fomkinaa@phyc.che.ac.ru

²*РГУ им. А.Н. Косыгина*

В последние годы стали актуальны, особенно в альтернативной энергетике, задачи накопления и обратимого аккумулирования природного газа - метана с использованием микропористых углеродных адсорбентов при сверхкритических давлениях и температурах. В этих условиях достигаются высокие заполнения микропор, а адсорбированное вещество находится в особом нанодиспергированном состоянии (НДС-состояние). Применение адсорбентов разной природы и морфологии для решения таких задач приводит к необходимости исследования фундаментальных закономерностей адсорбции.

Целью работы является теоретическое и экспериментальное исследование структурно-энергетических и адсорбционных характеристик углеродного волокнистого сорбента в области сверхкритических параметров для аккумулирования природного газа (метана).

В качестве сорбента выбран пористый волокнистый материал С-300, полученный на основе полимерных волокон из вискозы. В отличие от гранулированных и порошкообразных сорбентов, он обладает рядом преимуществ, а именно: повышенной кинетикой сорбции за счет высокой удельной поверхности и большей доступности функциональных групп, высокой скоростью поглощения различных веществ, прочностью, отсутствием пыления, высокой адсорбционной активностью. Волокна сорбента сплетены из отдельных нитей, которые имеют размер порядка 10-3 мм.

Расчет на основе теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) с использованием уравнения Дубинина – Радужкевича, удовлетворительно описывает в большей области давлений ход экспериментальных кривых изотерм адсорбции.

На основе экспериментальных данных адсорбции метана на микропористом углеродном волокнистом сорбенте С-300, полученных в интервалах 1 - 55 МПа и 303 - 333 К рассчитаны изостеры адсорбции и дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции. Теплота адсорбции метана, в зависимости от величины адсорбции, падает с 14,7 до 6 кДж/моль при 7,0 ммоль/г. На основе теории объемного заполнения микропор рассчитаны зависимости адсорбции метана от давления на адсорбенте С-300 и сопоставлены с экспериментальными данными. Наилучшее совпадение расчета и эксперимента обнаружено в средней (1 - 6 ммоль/г) области заполнений.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

С.И. Третьяков, Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович, Е.А. Лагунова,
А.А. Шутова

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова.
163002, Архангельск, Набережная Северной Двины, 17, Россия, E-mail:
n.bogdanovich@narfu.ru

Исследование кинетики адсорбции позволяет определить продолжительность процесса, а, следовательно, размеры адсорберов и их производительность.

Активный уголь был получен путем термохимической активации и имел следующие основные характеристики: объем микропор по уравнению *Horvath-Kawazoe* 0,49 см³/г; объем микропор по *Dubinin-Radushkevich* 0,43 см³/г; суммарный объем пор по ВЕТ ($V_{\Sigma\text{пор}}$) равен 81 см³/г; удельная поверхность мезо- и макропор по уравнению T-plot 415 м²/г; удельная поверхность по Langmuir 1997 м²/г; удельная поверхность по ВЕТ 1086 м²/г.

Анализ проводили при температуре 20°C. В качестве адсорбтива применяли пары пентана, гексана, гептана и декана. Навеску каждого образца по 0,1 г активного угля помещали в корзинку, предварительно взвешенную, и оставляли в колбе, наполненной растворителем. Колба находится в изотермических условиях. Взвешивание корзинки производили через 2, 4, 6 мин, в последующем каждый час в течение 3-4 часов и через 24 часа. В условиях эксперимента парциальное давление паров адсорбтива практически равно давлению насыщенного пара, поэтому скорость массопередачи лимитируется скоростью массопереноса в порах адсорбента.

При описании внутридиффузионной кинетики физической адсорбции можно применить модель квазигомогенного пористого тела.

Считая процесс адсорбции внутридиффузионным и принимая форму частиц угля, близкой к шарообразной, кинетику процесса можно описать с достаточной точностью известным уравнением:

$$E = B \cdot \exp(-\pi^2 \cdot D \cdot \tau / R^2), \quad (1)$$

где E – степень «недонасыщения», равная $1-A/A^*$, A^* – равновесная адсорбция;

B – коэффициент, определяемый экспериментальным путем;

D – приведенный коэффициент внутренней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

τ – продолжительность адсорбции, с;

R – приведенный радиус частиц угля, м.

Логарифмируя уравнение (1), получим прямолинейную зависимость

$$\ln E = \ln B - \pi^2 \cdot D \cdot \tau / R^2 \quad (2)$$

По опытным и расчетным данным строили график зависимости $\ln E$ от τ , приведенный на рисунке 1. Из графика видно, что зависимость близка к прямой, следовательно, процесс адсорбции протекает по регулярному режиму, характерному для внутридиффузионной кинетики. Коэффициент аппроксимации составляет 0,8993.

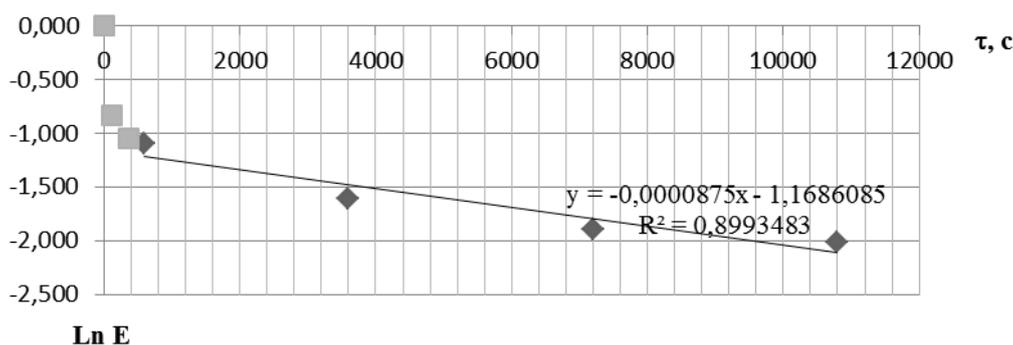


Рисунок 1 - Зависимость $\ln E = f(\tau)$ при адсорбции пентана активным углем (выделение регулярного режима адсорбции).

По тангенсу угла наклона аппроксимирующей линии рассчитан коэффициент внутренней диффузии D , равный $2,22 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. По величине коэффициента диффузии рассчитывается по уравнению (1) степень «недонасыщения» и по ней адсорбция в данный момент времени.

Аналогично проводим эксперимент с гексаном, гептаном и деканом при 20°C .

Расчетные коэффициенты внутренней диффузии D для всех растворителей в таблице 1.

Таблица 1 - Расчетные коэффициенты внутренней диффузии D .

Углеводород	Коэффициент внутренней диффузии D , $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$
Пентан	2,22
Гексан	2,56
Гептан	1,30
Декан	1,06

На рисунке 2 представлены экспериментальные (маркеры) и расчетные (линии) графики зависимости кинетики адсорбции для исследованных углеводородов: гептана, гексана, декана, пентана. Расчетные значения адсорбции практически совпадают с экспериментальными данными.

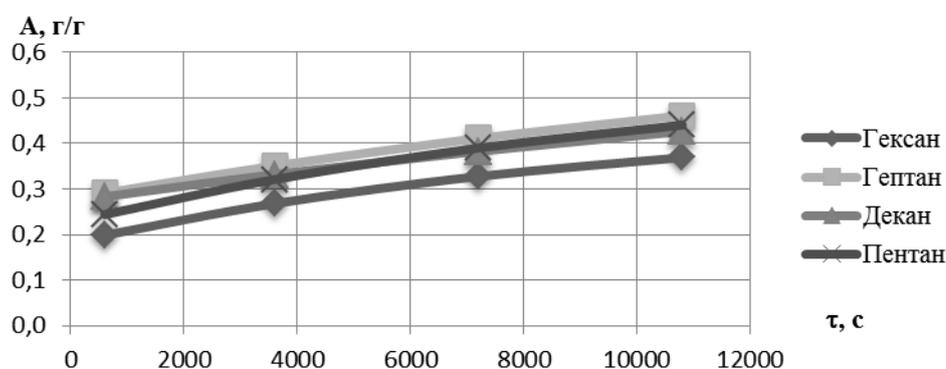


Рисунок 2 - Зависимость адсорбции от продолжительности обработки активным углем.

Предложена методика исследования и расчета кинетики адсорбции углеводородов активным углем в статических условиях. Показано, что при достижении определенного времени кинетика процесса адсорбции с достаточной точностью характеризуется регулярным режимом, что в значительной степени упрощает расчет процесса адсорбции.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ФУЛЛЕРЕНАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ В УСЛОВИЯХ ЗАВЛАЖНЕННЫХ СРЕД

В.В. Самонин¹, М.Л. Подвязников¹, Е.А. Спиридонова¹, Е.Д. Хрылова¹,
М.А.Кича²

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26*

²*АО «Ассоциация разработчиков и производителей систем мониторинга»
199034, Санкт-Петербург, В.О. 17 линия, д. 4/6 (а/я 7)
samonin@lti-gti.ru*

Для поглощения газов и паров органических соединений из газовых сред преимущественно используются углеродные сорбенты. В зависимости от области применения к ним предъявляются различные требования – высокая динамическая активность, селективность, прочность, незначительное пыление, устойчивость к различным вибро- и ударонагрузкам. Также, если сфера, в которой используется активный уголь, относится к военно-промышленному комплексу, то вводятся ограничения, связанные с импортозамещением. Для удаления комплекса органических веществ из завлажненной газовой среды в специализированных системах используют изделия, снаряженные фильтрующими материалами для удаления аэрозолей, адсорбентами, позволяющими удалять плохо и хорошо сорбируемые вещества, а также углем-катализатором.

В работе разрабатываются и исследуются адсорбенты на основе активного угля, модифицированного микроколичествами фуллеренов, с целью повышения их динамической активности в условиях повышенной влажности газового потока. За основу выбраны активные угли, производимые на территории Российской Федерации из доступного сырья и характеризующиеся развитым объемом микропор – СКТ-7А. В качестве модификатора используют фуллерен, так как при нанесении его на углеродную поверхность повышается гидрофобность материала, позволяющая снизить конкурентное влияние паров воды на сорбцию органических соединений.

Авторами рассмотрено влияние методики модифицирования фуллеренами на свойства получаемого материала. Основные стадии получения – это получение водной суспензии (далее водного раствора) фуллерена, стабилизированного краун-эфиром, пропитка активного угля и далее регенерация водяным паром с целью удаления стабилизатора. Как ранее было показано авторами оптимальным содержанием фуллерена в угле является 20 – 40 мкг/г. Чем больше степень диспергирования фуллерена в растворе, определяемая ультразвуковой обработкой и использованием краун-эфира, тем выше влияние модификатора на свойства получаемого материала. Также на эффективность модифицирования оказывает значительное влияние способ пропитки и дальнейшей термообработки материала.

С практической точки зрения основным параметром адсорбента является время защитного действия по парам органических веществ из газовой фазы. Показано, что модифицирование в оптимальных условиях позволяет значительно снизить падение времени защитного действия. Так, при исходной концентрации бензола 1 мг/дм³, при повышении влажности с 50 до 90 % происходит снижение времени защитного действия для исходного угля на 60 – 75 %, для модифицированного на 18 %. При повышении концентрации органических веществ в завлажненной среде с 1 мг/дм³ до 18 мг/дм³ влияние модификатора на углеродный сорбент более значительно: при изменении влажности с 50 до 90 % время защитного действия исходного активного угля снижается на 20 %, в то время как модифицированный уголь работает без изменений. Гидрофобность, определяемая по методу М.М. Дубинина, для исходных углей составила 0.42 %, для модифицированных – 0.47 %.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с Гос. заданием №10.7499.2017/БЧ (ГЗ-50), «Научные основы создания гидрофобных микропористых углеродных адсорбентов для повышения селективности сорбционного поглощения микропримесей органических соединений из водных и завлажненных газовых сред».

**ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА**
Е.А. Лагунова, Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, С.А. Цапина,
К.А. Романенко

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17
e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru*

Для целлюлозно-бумажных предприятий важным является рациональное использование всех сырьевых ресурсов. Получение новых видов продукции и дополнительной энергии из побочных продуктов производства представляет огромный интерес и может привести к уменьшению затрат на производство, а активные угли (АУ) могут быть применены для решения экологических проблем отрасли.

Проводимые нами исследования показали, что возможно получать АУ с высокими сорбционными свойствами из черного щелока и при этом в производство будут возвращены химикаты, используемые при варке целлюлозы [1]. В данной работе представлены результаты исследования влияния условий термохимической активации на формирование пористой структуры синтезируемых АУ.

Исследования проводили методом планированного эксперимента. Так как выходные параметры в условиях опытов должны были изменяться по простым функциональным зависимостям не выше второго порядка, в качестве плана был выбран центральный композиционный ротатабельный униформ план второго порядка для трех факторов: дозировки гидроксида натрия (доли), температуры ($t_{\text{пир}}$) и продолжительности ($\tau_{\text{пир}}$) процесса пиролиза. Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей, связывающих значения выходных параметров с условиями их получения. Расчет коэффициентов, проверка их значимости и оценка полученных моделей на адекватность экспериментальным данным проводились обычными методами математической статистики, принятыми в планировании эксперимента. [2]

При оценке пористой структуры углеродных адсорбентов применяли метод низкотемпературной адсорбции азота при температуре 77 К и относительном давлении P/P_0 от 0 до 1 на приборе ASAP 2020 MP.

Полученные изотермы адсорбции-десорбции азота использовались для расчета параметров пористой структуры следующими методами: удельная поверхность образцов рассчитывалась по известному методу ВЕТ; по десорбционной ветви изотермы определяли удельную поверхность методом Barrett-Joyner-Halenda (ВЖН), объемы микропор по размерам в исследованных образцах оценивались методами Horvath-Kawazoe (Н-К). На основании полученных данных были построены поверхности отклика.

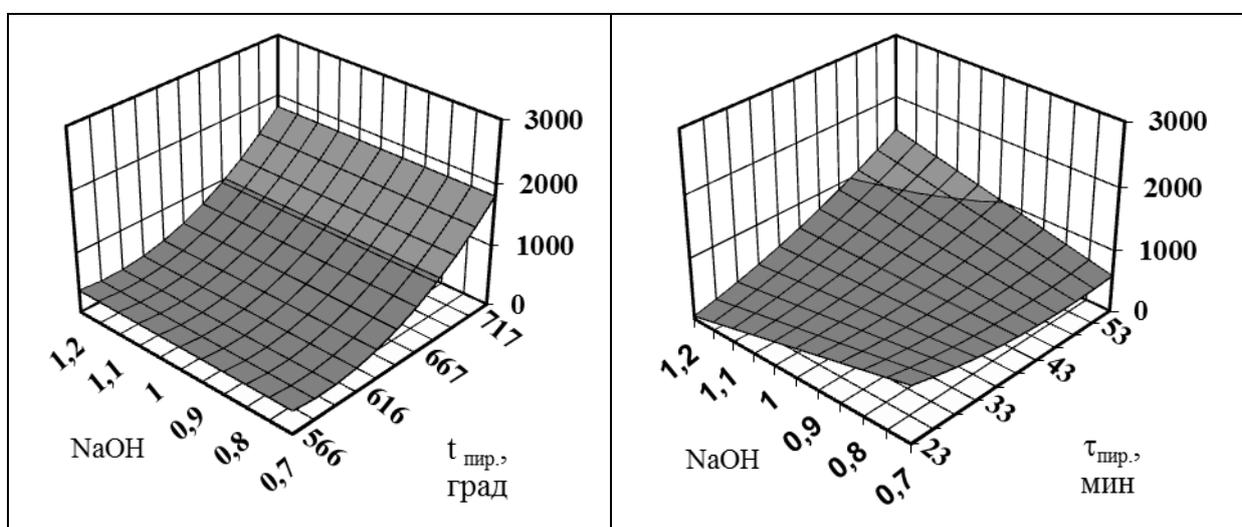


Рис. 1 Влияние условий процесса на удельную поверхность по ВЕТ, $\text{м}^2/\text{г}$

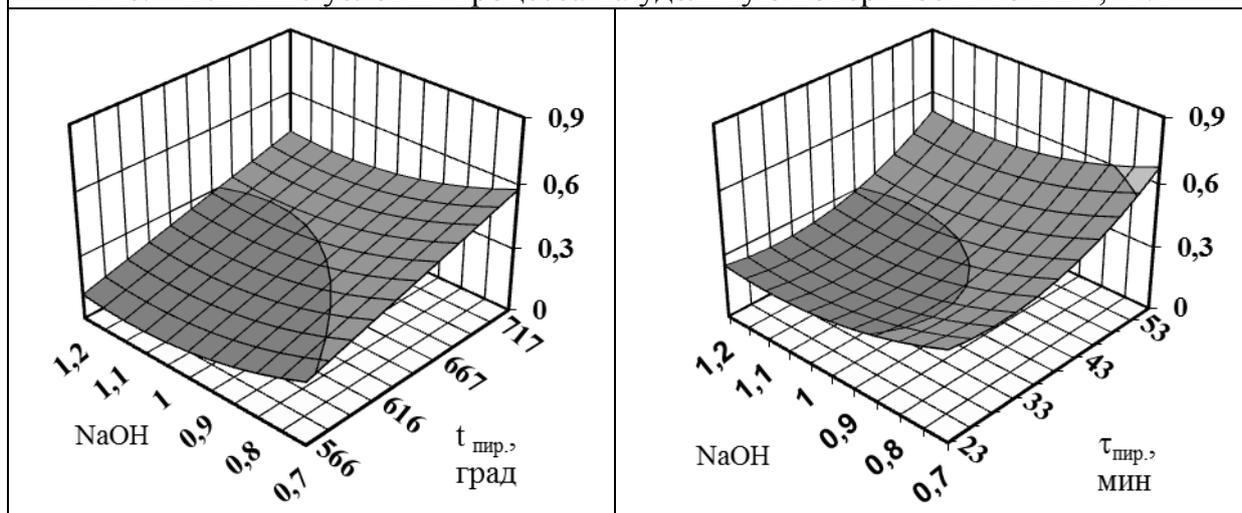
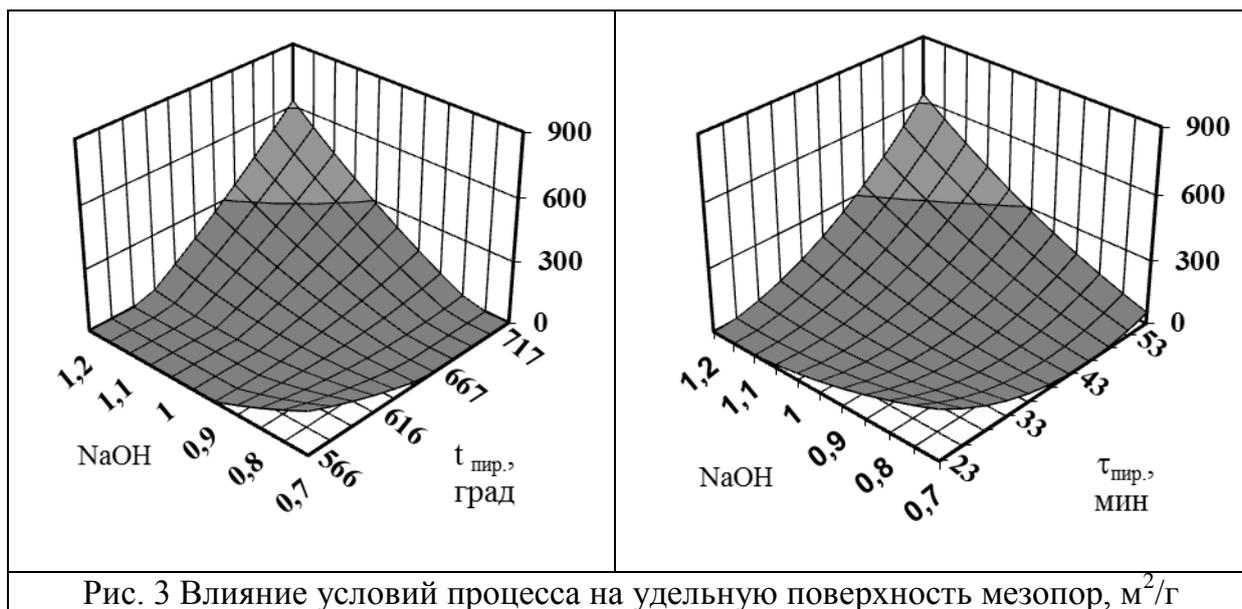


Рис. 2 Влияние условий процесса на объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$



На приведенных рисунках прослеживается влияние режимных параметров на выходные данные полученных активных углей. Увеличение температуры оказывает положительное влияние на формирование пористой структуры. Продолжительность пиролиза существенно влияет на образование мезопор при больших дозировках щелочи, также как и при повышении температуры. Удельная поверхность и объем мезопор растет при увеличении дозировки щелочи и температуры пиролиза. Эти же параметры лишь незначительно влияют на изменение удельной поверхности микропор.

Исходя из полученных данных можно прийти к выводу, что варьируя условия пиролиза черного щелока можно получить активные угли отличающиеся по своим характеристикам и отвечающие потребностям различных отраслей производства.

Литература

1. Богданович Н.И. Пиролиз технических лигнинов / Н.И. Богданович // ИВУЗ «Лесной журнал», 1998, № 2, с. 120-132.
2. Богданович Н.И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах (учебное пособие). / Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, С.И. Третьяков, В.И. Жабин // Архангельск, С(А)ФУ, 2010, 126 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ШУНГИТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Т.А. Кулькова, Ю.П. Торопов, Г.А. Петухова, А.К. Буряк

¹*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
Москва, 119071, Ленинский пр-т, 31, корп. 4; e-mail: takulkova@gmail.com*

²*Технический университет, Зволен, Словакия, e-mail: sedliacik@tuzvo.sk*

Задачами данного исследования стало получение новых наносорбентов на основе природных ионитов и углеродных материалов, их характеристика и изучение процессов адсорбции промышленных токсикантов с применением наносорбентов при получении композитных материалов. Углеминеральные материалы с развитой поверхностью, пористостью и каталитической активностью, способные обеспечивать процесс сорбции формальдегида в слое клея, образуя высокопрочные долговечные соединения и способные работать в широком интервале температур и различных климатических условий, представляют интерес при изготовлении клеящих композиций на основе карбамидоформальдегидных смол, токсичность которых определяется наличием свободного формальдегида. В результате термической и гидролитической неустойчивости смолы выделение свободного формальдегида из изделий может продолжаться в течение неопределенного периода. В России допустимая концентрация формальдегида в воздухе помещений составляет 0,010 мг/м³. Законодательствами европейских стран для помещений принята допустимая величина 0,124 мг/м³.

В качестве исходного материала для получения сорбента был выбран малоизученный минерализованный и обладающий выраженной адсорбционной способностью шунгит-III, содержащий 20–40% масс. углерода, до 25% масс. силикатов, а также разные количества соединений железа, алюминия, магния, марганца и серы. Исследуемый образец шунгита является природным фильтром, не ухудшающим экологию, и, следовательно, представляет интерес в качестве адсорбционного материала, который может быть использован, как дешевый многотоннажный адсорбент при добавлении в карбамидоформальдегидную смолу при склеивании фанеры, ДСП, ДВП и других клееных материалов. Исходный шунгит представляет собой материал с невысокими сорбционными характеристиками и наполнитель, т.к. обладает низкой дисперсностью и неразвитой пористостью, его мезо- и микропоры в основном закрытого типа.

Для повышения эффективности его применения в качестве сорбента целесообразно проводить его модифицирование. Наличие гидрофильных и гидрофобных, кислотных и основных комплексов в составе шунгитового материала облегчает процессы его физического и химического модифицирования. Кроме того, для соблюдения технологических требований при склеивании фанеры, предъявляемых к толщине слоя клея (1 мм), требуется измельчение образцов до необходимого размера частиц. Для измельчения образцов до порошкообразного состояния применяли механический размол при помощи планетарной шаровой мельницы и вибромельницы.

Для повышения дисперсности и пористости, образец шунгита подвергался последовательному размолу в планетарной шаровой мономельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) при скорости вращения 300 об./мин. и далее в бисерном диспергаторе Дуно-Mill (Multi Lab, Испания) по технологии мокрого размола с гранулами циркония при скорости 700 об./мин. и температуре 40⁰С. Интенсивная механохимическая обработка минерала позволила разрушить минеральный каркас шунгита и высвободить шунгитовый углерод, связанный в агрегаты с кварцем. Появилось большое количество несвязанного углерода, дефектных структур и активных центров, что повысило химическую и поверхностную активность шунгита. Последующая обработка проводилась с целью отмыва силикатной составляющей шунгита, в которой измельченные образцы были подвергнуты кислотной активации в среде 2М раствора H₂SO₄. В результате удельная поверхность сорбента S_{ВЕТ} увеличилась на порядок, от 2 м²/г для исходного материала до 26 м²/г для модифицированного. Термообработка шунгита позволила повысить его пористость и увеличила вклад поверхностного углерода с меньшей прочностью химических связей. Модифицирование шунгита путем нагревания способствует десорбции воды, газов и паров с его поверхности, что увеличивает сорбционную емкость адсорбента за счет освобождения пор и приводит к увеличению удельной поверхности адсорбента. Повышение температуры выше 600⁰С ведет к выгоранию всего углерода и уменьшению удельной поверхности. Воздействие электромагнитного поля (ЭМП СВЧ) мощностью в диапазоне 150÷800W, также способствующего увеличению сорбционной активности образца (S_{ВЕТ} = 21 м²/г).

Дисперсность порошков определялась методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano S.

В результате ультразвуковой обработки в диспергаторе Ultrasonic Homogenizers в водной суспензии

Табл.1. Химический состав и удельная поверхность исходного и модифицированного образцов шунгита

Образец, температура и время обработки	Элемент, компонент, % масс.				Удельная поверхность, м ² /г
	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Исходный (ШС)	31,00	54,50	4,62	2,04	2
ШС; 411 °С; 8ч	28,10	59,10	4,87	0,89	28
ШС; 528 °С; 1ч	21,80	64,81	5,00	0,79	30
ШС; 750 °С; 1ч	9,12	77,35	6,74	1,84	9

и последующей дегидратации дисперсии при 117⁰С удалось получить полидисперсный порошок, с преимущественной фракцией, содержащей частицы размером 100 нм. Исследование нанодисперсного шунгита методом рентгеновского микроанализа EDAX позволило установить, что в результате механохимического модифицирования шунгита доля углеродного элемента увеличилась до 76%, что почти в 2 раза больше, чем в исходном образце 39,5%. Пористая структура образцов получена из изотерм низкотемпературной адсорбции азота и адсорбции паров бензола при 293 К. В результате механоактивации сухим способом удельная поверхность образца увеличилась до 70 м²/г по сравнению с исходным образцом 2 м²/г.

Образцы, изготовленные с применением сорбционных наполнителей, были исследованы на эмиссию свободного формальдегида из материала по методике Европейской нормы EN 717-1 на измерение эмиссии формальдегида из древесно-клеевых композитных материалов¹. Показано, что введение в качестве сорбента нанодисперсного механоактивированного шунгита позволяет снизить эмиссию свободного формальдегида до 0,040 мг/м³, т.е. в два раза ниже нормы 0,124 мг/м³ формальдегида в воздухе. Также образцы были измерены на механическую прочность и прошли испытания на излом при воздействии электромеханического усилия 100 кН на стороны прямого угла соединения. Наибольший показатель прочности для клеевой композиции с сорбентом составляет 4,4 МПа по сравнению с чистым клеем без наполнителя 1,9 МПа.

¹ Выражаем благодарность коллегам Технического Университета, (г. Зволен, Словакия) Седлячку Я., Лизону Б.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ К ИОНАМ ХРОМА(VI)

В.И. Дударев, О.В. Климова, Е.Г. Филатова

*Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83 e-mail: vdudarev@mail.ru*

Ионы хрома(VI) проявляют по отношению к углеродным сорбентам сорбционную активность при создании специальных условий. В работе изложены результаты изучения сорбционного процесса для ионов хрома(VI) на углеродных адсорбентах (УА) марок АД-05-2, КАД, ИПИ-Т, Сибунит. Изучение сорбционной способности адсорбентов по отношению к ионам хрома(VI) проводили с помощью изотерм и кинетических кривых сорбции при варьировании условий проведения экспериментов. В качестве адсорбтивов использованы модельные водные растворы соли K_2CrO_4 , квалификации «хч». Оптимальной средой для осуществления сорбции хрома является кислая. Максимальное значение обменной емкости адсорбентов наблюдается в сильнокислой среде при $pH = 1,5 - 3,0$. Зафиксировано небольшое повышение значений pH растворов на $0,1-0,5$ единиц в процессе сорбции, что свидетельствует о выделении гидроксильных групп в процессе сорбции. В интервале $pH = 7-11,5$ процесс сорбции не наблюдается.

Сорбционная емкость адсорбента и его кинетические свойства являются значимыми показателями, определяющими возможность использования данного материала в практических целях. Основной кинетической зависимостью служило изменение величины сорбции во времени: $A=f(t)$, где A - величина сорбции, достигнутая к моменту времени t . Кинетические кривые сорбционного процесса с применением различных адсорбентов показаны на рисунке.

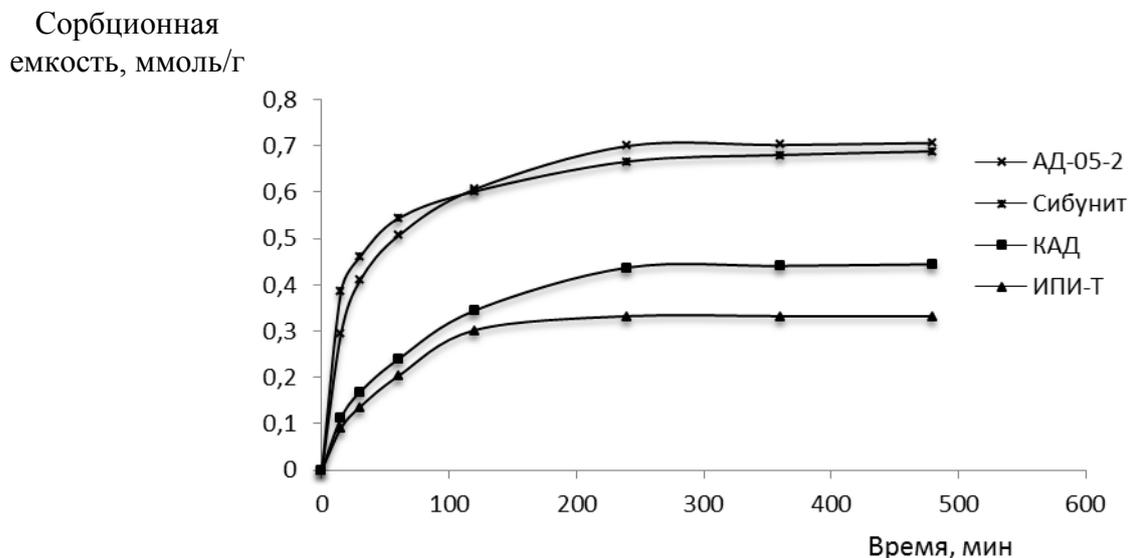


Рис. Кинетические кривые сорбции ионов хрома(VI) при $T=294$ К на сорбентах АД-05-2, Сибунит, КАД, ИПИ-Т.

Выявлено, что сорбционное взаимодействие в системе металлосодержащий раствор – углеродный адсорбент протекает достаточно интенсивно. Время наступления равновесия в зависимости от массы навески адсорбента находится в интервале 30 - 240 мин. Реакции подчиняются первому порядку. Константы скоростей сорбционного процесса, рассчитанные по уравнению реакции 1-го порядка: $k_{сАД-05-2} = 0,33 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{сСибунит} = 0,41 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{сКАД} = 0,14 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{сИПИ-Т} = 0,11 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Наибольшей сорбционной способностью по отношению к ионам хрома(VI) обладают адсорбенты АД-05-2 и Сибунит. Максимальная емкость данных сорбентов составляет: $A_{АД-05-2} = 1,12$ ммоль/г, $A_{Сибунит} = 1,21$ ммоль/г.

АДСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

В.И. Дударев, А.В. Драгунский, Ю.С. Тимошенко

*Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074 г.Иркутск, ул. Лермонтова, 83 Email:vdudarev@mail.ru*

В настоящее время интенсивная работа промышленности создала огромное количество отходов, которые по объемам можно отнести к вторичным материальным ресурсам, настоятельно требующим дальнейшей переработки. Значительные объемы техногенного сырья в виде газообразных и твердых материалов образуются в теплоэнергетике. Только в Иркутском регионе на золоотвалах ТЭЦ находится более 80 миллионов тонн с ежегодным пополнением около 1.8 миллионов тонн отходов от сжигания бурых и длиннопламенных каменных углей.

Анализ твердых материалов, занимающих прилегающие к ТЭЦ площади около 2000 га, показывает, что в них содержатся в виде оксидов, целый ряд ценных металлов. В данное время, уже разработаны технологии, которые позволяют из золошлаковых отходов получать товарную продукцию – железосодержащий концентрат, редкоземельный концентрат, сырье для получения глинозема. Технологически схема переделов выстраивается таким образом: первоначально из сырья удаляются мусор, пустая порода, несгоревший уголь. Золошлаки смешиваются с водой, потом идет фракционное и магнитное разделение на несколько потоков. Часть сырья, в которой содержатся ценные компоненты, измельчается и далее в результате обработки полученной смеси вибрацией, гравитацией, электромагнитными импульсами выделяется первичный концентрат ценных компонентов. Этот концентрат поступает на специальную обработку, где происходит перевод ценных компонентов в раствор и их последующее разделение и выделение. Оставшаяся часть золошлаков в виде алюмосиликатной смеси направляется на дальнейшую комплексную переработку.

В зависимости от сгорающих в топках ТЭЦ ископаемых углей, в них могут содержаться благородные металлы, извлечение которых может повысить эффективность и инвестиционную привлекательность технологий переработки техногенного сырья. Усредненное содержание драгоценных металлов, таких как золото, серебро, платина в золошлаковых отходах составляет 1-2 грамма на тонну. Экономическая эффективность извлечения из техногенных отходов энергетики только одного компонента, даже такого как золото не является целесообразной, поэтому речь может идти только комплексном решении проблемы. Нами исследована возможность

адсорбционного извлечения благородных металлов, в частности, золота и серебра из образцов концентрата ценных компонентов от переработки золоотвалов. Обработку проводили по стандартной технологии «уголь в пульпе» с переводом благородных металлов в цианистые комплексные соединения, последующим адсорбционным концентрированием металлов на активированных углях. Результаты показали эффективность извлечения золота из техногенных растворов на 95 % и серебра на 78 %. Высокая эффективность извлечения достигается за счет нетрадиционного использования токопроводящих высокопористых углеродных материалов обладающих уникальными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, а также, за счет увеличения доступной поверхности и большей емкости используемых углероднопористых материалов.

Работа выполнена в соответствии с Координационным планом РАН по физической химии на 2017 г. №17-03-460-09 «Теоретические и общие вопросы адсорбции и хроматографии».

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ

Г.Н. Дударева, Н.В. Иринчинова, Ю.И. Черняховская

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074, г.Иркутск, ул.Лермонтова, 83.e-mail: gndudareva@mail.ru

Углеродные адсорбенты, как известно, обладают уникальными физико-химическими свойствами, позволяющими использовать их в жестких условиях ряда технологических процессов. Нами исследована возможность применения углеродных адсорбентов для извлечения никеля из различных производственных растворов никелевых предприятий. Для примера использовали промышленные стоки, содержащие ионы никеля, меди, железа, кобальта, натрия, сульфаты, хлориды, карбонаты и др., причем общая концентрация солей в солевых стоках электролизного производства достигает 100-120 г/л. По существующей технологической схеме, солевые стоки электролизного производства перерабатываются с получением товарной соли сульфата натрия и хлорида натрия. По этой технологической схеме солевые стоки, содержащие сульфат натрия до 80 г/л, хлорид натрия - 30-40 г/л, карбонат натрия — 1,5-2,5 г/л, а также ионов никеля и меди до 30 мг/л каждого, подвергаются обработке раствором каустической соды с доведением рН раствора до 10-11. В осадок выпадают труднорастворимые основные карбонатные соединения цветных металлов. Осадок отделяется на фильтре и направляется в пирометаллургический цикл производства, а фильтрат для удаления карбонатных соединений обрабатывается раствором серной кислоты с доведением рН до значения 3-4. Затем рН раствора доводится до значения ~7,0 раствором каустической соды, и после этого он подается на выпарную установку.

В случае использования сорбционного передела для извлечения никеля из растворов, необходимо доводить рН растворов до 9,5–10 не каустической содой, а концентрированным раствором аммиака. Образующиеся при этом комплексные соединения никеля могут быть селективно извлечены по разработанной нами технологии. Процесс сорбции ионов никеля на углеродном сорбенте проводится в трехъярусной адсорбционной колонне в непрерывном режиме. Насыщенный сорбент из колонны сорбции направляется в десорбер. Процесс десорбции ионов никеля с насыщенного углеродного сорбента осуществляется разбавленным раствором HCl. Концентрированный раствор никеля направляется в электролитическое производство для электрохимического извлечения никеля. Работа адсорберов выполняется последовательно для обеспечения непрерывности процесса адсорбции-десорбции.

Испытания показывают, что сорбционная емкость сорбента уменьшается до 88% через 3 цикла сорбции.

Регенерацию отработанного сорбента экономически целесообразно приводить непосредственно в адсорбере по методу химической ионизации, так как в этом случае сокращаются потери сорбента при его выгрузке, транспортировке на регенерацию и обратной загрузке в адсорбер. Из результатов анализов следует, что в процессе десорбции ионы никеля извлекаются с насыщенного углеродного сорбента почти полностью. Применение данной технологии дает экономический эффект. Расчетные технико-экономические показатели извлечения никеля из солевых растворов показывают целесообразность применения углеродных адсорбентов для извлечения никеля из производственных технологических растворов.

Работа выполнена в соответствии с Координационным планом Научного совета РАН по физической химии на 2017 год по теме НИР «Теоретические и общие вопросы адсорбции и хроматографии» под номером 17-03-460-08.

ЭЛЮИРОВАНИЕ МЕТАНА ПОТОКОМ ГЕЛИЯ ЧЕРЕЗ АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

А.В. Ларин, И.А. Полунина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
119071, Москва, Ленинский проспект, 31. larin@phychе.ac.ru*

Прямая задача по предсказанию положения выходных проявительных кривых в однокомпонентной линейной динамике адсорбции считается решенной. Вместе с тем, на слоях адсорбента малой длины закономерности трансформации выходных кривых значительно отличаются от решений, полученных в асимптотических приближениях, когда длина слоя адсорбента полагается весьма большой. На практике, особенно в циклических процессах, достаточно широко используются адсорбционные колонки с малой длиной слоя адсорбента. Теория разделения на колонках малой длины в литературе рассматривалась для отдельных лимитирующих стадий массопереноса.

В последнее время активно развивается теория проявительной динамики адсорбции на слоях адсорбента малой длины. Для этого используется модель слоя равновесной адсорбции. Представления о движении веществ в слое адсорбента произвольной длины разработаны достаточно полно. Актуальным становится экспериментальное подтверждение этим теоретическим выводам.

Целью работы являлось экспериментальное исследование и сравнение с полученными ранее теоретическими результатами закономерностей формирования проявительных кривых в пространстве и времени на примере элюирования метана в потоке гелия на активированном угле.

Эксперимент проведен на хроматографе «Цвет-100», детектор – катарометр. Скорость газа-носителя составляла 3.83 см/с. Температура опыта была равна 22.0 ± 0.5 °С. Адсорбент - активированный уголь F-N (фирма Блюхер, Германия) с размером частиц 0.45 – 0.50 мм. Проявительные кривые измерялись на четырех колонках, в которых длина слоя адсорбента изменялась от 14 до 78 мм, Для каждой длины слоя адсорбента было проведено не менее трех измерений. Влияние входного импульса на изменение характеристик

проявительной кривой было изучено методом численного моделирования для прямоугольного входного импульса продолжительностью T_f .

Характерными параметрами выходной проявительной кривой являются время, соответствующее максимуму кривой, называемое также исправленным временем удерживания, и значение максимальной концентрации проявительной кривой. Из экспериментальных результатов следует, что оба эти параметра значительно зависят от длины слоя адсорбента, на котором измерена проявительная кривая. Отметим, что полученные данные соответствуют результатам, предсказанным на основе модели слоя равновесной адсорбции.

Для описания зависимости исправленного времени удерживания от длины или массы слоя адсорбента используем уравнение

$$t_R'^* = (n - 1)/b \quad (1)$$

где $n = L/L_e$ – относительная длина (эффективность) слоя адсорбента, L – длина слоя адсорбента, L_e – эффективная кинетическая константа, $b = u/L_e (1 + \Gamma)$, где u – скорость подвижной фазы, Γ – константа Генри. Знак звездочка в надстрочном индексе $t_R'^*$ означает время удерживания именно в слое адсорбента.

Экспериментальная зависимость также оказалась линейной ($R^2 = 1.0$), а рассчитанный из тангенса угла наклона удельный удерживаемый объем $V_{Rm} = 40.6 \text{ см}^3/\text{г}$, что согласуется с известными результатами. Рассчитанная из экспериментальной зависимости (1) константа $L_e = 0.16 \text{ мм}$, что не согласуется с имеющимися данными. Ошибка может быть связана с влиянием на параметры проявительной кривой входного импульса или внеколоночного размытия.

Для экспериментального исправленного времени удерживания (t_R') было предложено использовать принцип аддитивности вкладов внеколоночного размытия и процессов, непосредственно протекающих в слое адсорбента

$$t_R' = t_R'^* + 0.5T_f \quad (2)$$

Численный эксперимент показывает, что t_R' с ростом n достаточно быстро сближается с исправленным временем, заданным уравнением (2). И начинает соблюдаться с высокой точностью при $n > 4$.

Для вычисления эффективности (относительной длины) слоя адсорбента использовали уравнение

$$n = k_l \cdot \left(\frac{t'_R}{d_l}\right)^2 + ek_l \quad (3)$$

где k_l – коэффициент, значение которого определяется уровнем высоты пика l , где измеряется ширина пика d_l , ek_l – дополнительное слагаемое.

Обнаружено, для каждого слоя активированного угля, которых было четыре, эффективные кинетические константы мало отличаются друг от друга и средняя величина $L_e = 2.8 \pm 0.1$ мм. Сравнительный анализ показывает, что величина T_f в проведенном эксперименте может быть оценена равной 2.8 с.

Проведено сравнение теоретической и экспериментальной зависимостей коэффициента симметрии (k_s) от длины слоя адсорбента. Показано, что значения k_s метана, вычисленные по результатам проведенного эксперимента, также удовлетворительно совпадают с теоретическими предсказаниями для условий, когда $n > 4$. Отметим, что использование значений коэффициента симметрии для определения эффективности или относительной длины слоя адсорбента может носить только оценочный характер. Тем не менее, такие оценки могут быть полезны при первичном обсуждении результатов.

Таким образом, изучено элюирование метана потоком гелия через слои активированного угля разной длины. Обнаружено, что экспериментально наблюдаемая зависимость исправленного времени удерживания от длины слоя адсорбента соответствует предсказанной ранее теоретической зависимости, которая учитывает внеколоночные эффекты (или влияние входного импульса). Обнаружено соблюдение принципа аддитивности вкладов входного сигнала и процессов, происходящих в слое адсорбента, на измеряемую величину исправленного времени удерживания.

Полученные результаты могут быть полезны в исследованиях поверхности твердых материалов методом адсорбционной хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 15-08-08006а и 17-08-00315а).

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА УЛЬТРАДИСПЕРСНОМ АЛМАЗЕ

Т.Д. Хохлова, Г.Р. Юнусова, С.Н. Ланин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991 Москва, Россия, adsorption@phys.chem.msu.ru

Для исследования поверхностных свойств ультрадисперсного алмаза (УДА производства ООО «Алит» Киев, Украина) измерена адсорбция водорастворимых органических красителей. Для сравнения рассмотрена также адсорбция красителей на графитированной термической саже (ГТС), которая характеризуется однородной непористой поверхностью и отсутствием функциональных и, в частности, ионогенных групп. Рассмотрено влияние природы поверхности УДА и ГТС на адсорбцию кислотного и основного красителей. В таблице 1 представлены удельные поверхности адсорбентов, предельная адсорбция и площадки молекул в предельном монослое двух красителей с близкими молекулярными массами: кислотного оранжевого (КО М=350) и метиленового синего (МС М=320).

	S, м ² /г	КО			МС		
		A _m , мг/г	a _m , мкмоль/м ²	ω _m , нм ²	A _m , мг/г	a _m , мкмоль/м ²	ω _m , нм ²
УДА	260	85	0.93	1.8	1.7	0.02	83
ГТС	6	5	2.4	0.69	4.4	2.3	0.72

На ГТС предельная адсорбция этих красителей, которая определяется гидрофобными взаимодействиями, примерно одинаковая. В отличие от ГТС, на УДА наблюдается значительная адсорбция из воды кислотного красителя (КО) и очень маленькая (в 50 раз меньшая) адсорбция основного красителя (МС). Это указывает на присутствие на поверхности УДА положительно заряженных групп, адсорбирующих органические анионы КО и отталкивающих от поверхности катионы МС. Содержание основных групп в УДА, определенное титрованием соляной кислотой, составило 0,31 мкэкв/м². Сравнивая площадки молекул в предельном монослое на УДА и ГТС, можно заметить, что даже для КО, значительно адсорбирующегося на УДА, эта площадка в 2.5 раза больше, чем на ГТС. Следовательно, адсорбционных центров (в расчете на м² поверхности) для КО на УДА значительно меньше, чем на ГТС.

Проведено сравнение адсорбции из воды двух кислотных красителей также с близкими молекулярными массами – кислотного оранжевого (КО М=350) и кислотного синего антрахинового (КСА М=324). Измерены серии изотерм адсорбции при разных рН растворов. Зависимость предельной адсорбции красителей – КО и КСА на УДА от рН растворов представлена в таблице 2.

рН	2	4	6	8	9
Am, мкмоль/м ² (КО)	0.97	0.75	0.41	0.38	-
Am, мкмоль/м ² (КСА)	-	2.12	2.11	-	2.10

Видно, что для КО адсорбционная емкость УДА с ростом рН от 2 до 8 растворов значительно (в 2,5 раза) падает. Вероятно, увеличение рН приводит к уменьшению положительного заряда поверхности и уменьшению вклада ионных взаимодействий с анионами КО. Кроме того, увеличение адсорбции при низких рН может быть связано с ассоциацией молекул КО. Адсорбция КСА значительно больше адсорбции КО и не зависит от рН. При этом предельная адсорбция КСА около 2.1 мкмоль/м² на УДА близка к предельной адсорбции красителей на ГТС. Причина большой емкости УДА в отношении КСА, приближающейся к емкости ГТС, вероятно, связана с тем, что на поверхности УДА наряду с положительными зарядами есть еще адсорбционные центры, способные к образованию координационных связей с КСА - примесные ионы металлов, например, алюминия.

1. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Виноградов А.Е. и др. Кислотно-основные и адсорбционные свойства пористого микродисперсного детонационного наноалмаза. //Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. т 17. № 1. с. 63-77.
2. Хохлова Т.Д., Ле Тхи Хиен. Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже. //Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. т. 48. № 3. с. 157 – 161.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ СМЕШАННЫМ СОРБЕНТОМ ПАРОВ ВОДЫ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ АЗОТА

М.А. Цветнов, С.А. Колмаков, Н.П. Моргун

Дальневосточный федеральный университет, 690600 г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27; tsvetnov.ma@dyfu.ru

Для применения в сорбционных процессах в последнее время предлагается множество различных материалов, как получаемых впервые синтетическим путем, так и вырабатываемых разными способами из природного сырья. При их исследовании и дальнейшем практическом применении актуальной остается проблема определения поглотительной способности, характеристик пористой структуры и других сопутствующих параметров. Общепринятыми, классическими методами в этой области остаются низкотемпературная сорбция азота при температуре жидкого азота (77 К), сорбция паров воды и других легколетучих органических сорбатов (например: бензол, толуол).

Целью настоящей работы было сравнительное изучение сорбционных характеристик углеродного сорбента П-709, относящегося к классу сибунитов, природного сорбента – цеолита Чугуевского месторождения Приморского края, и их смеси в отношении 1:1 по массе. Исследования для всех образцов проводились на фракции с размером частиц не превышающим 0,35 мм, измерения сорбции азота при 77 К и паров воды при 20 °С были проведены на приборе AutoSorb-iQC/

Полученные изотермы низкотемпературной сорбции азота на изучаемых образцах приведены на рисунке, рассчитанные из них параметры – в таблице 1.

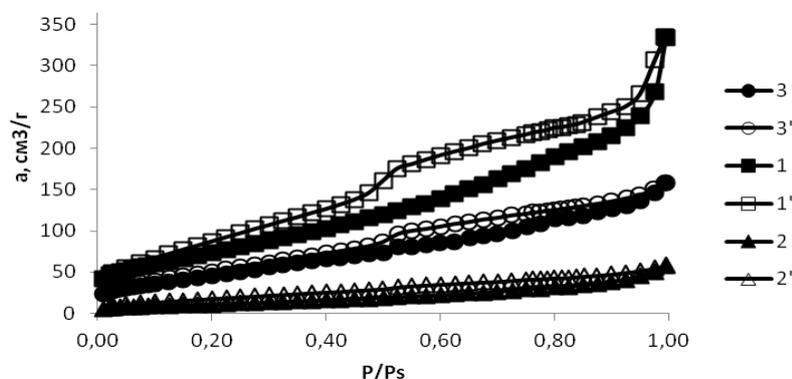


Рисунок. Изотермы низкотемпературной сорбции азота на П-709 (1,1'), цеолите (2, 2') и смешанном образце (3, 3'); 1, 2, 3 – адсорбция, 1', 2', 3' - десорбция

Таблица 1. Параметры образцов по сорбции азота.

Метод образец	S _{БЭТ} , м ² /г	t-метод					DR-метод			DA-метод			V _{пор} , см ³ /г	r̄ _{пор} , А°
		V _{ми} , см ³ /г	S _{ми} , м ² /г	S _{ext} , м ² /г	S _{V-t} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	r̄ _{пор} , А°	E, кДж/ моль	V _{ми} , см ³ /г	E, кДж/ моль	V _{ми} , см ³ /г	r̄ _{пор} , А°		
П-709	264.412	0.082	58.789	205.622	123.538	0.129	63.714	2.041	0.336	0.627	0.365	15.25	0.501	37.880
Цеолит	40.029	0.013	2.700	37.360	19.497	0.018	64.977	2.001	0.058	0.556	0.062	15.85	0.084	41.870
П-709: Цеолит	183.166	0.072	84.734	98.432	147.805	0.123	60.175	2.161	0.197	0.741	0.215	14.45	0.245	26.756

V_{ми} – объем микропор, см³/г

S_{ми} – удельная площадь поверхности микропор, м²/г

S_{ext} – удельная площадь внешней поверхности гранул, м²/г

S_{V-t} – удельная поверхность с учетом толщины адсорбционной пленки, м²/г

V_{пор} – полный объем пор, см³/г

r̄_{пор} – средний радиус пор, А°

E – энергия адсорбции, кДж/моль

Сорбция азота при 77 К носит физический характер и обусловлена только межмолекулярными, Ван-дер-Ваальсовыми силами. Энергии адсорбции азота, рассчитанные как по методу Дубинина – Радушкевича, так и по Дубинину – Астахову, на индивидуальных образцах достаточно близки: 2.041 кДж/моль на П-709 и 2.001 кДж/моль на цеолите по Дубинину – Радушкевичу; и 0.627 кДж/моль на П-709 и 0,556 кДж/моль на цеолите по Дубинину – Астахову. А на смешанном образце энергия несколько выше: 2.161 кДж/моль по Дубинину – Радушкевичу и 0.741 кДж/моль по Дубинину – Астахову. По значениям удельных поверхностей, рассчитанных методом БЭТ, также наблюдается завышение для смешанного образца по сравнению с индивидуальными. При массовом соотношении 1:1 удельная поверхность смеси должна находиться как среднее арифметическое из удельных поверхностей чистых образцов, т.е.: S_{уд. с-си.} = (264.412+40.029)/2= 152.22 м²/г, тогда как по реальной адсорбции на смешанном образце получено значение: 183.166 м²/г.

Интересно отметить, что для величин удельных поверхностей, рассчитанных с учетом толщины адсорбционной пленки, значение для смеси почти в точности равно сумме значений для чистых образцов: 147.805 м²/г – смешанный образец и 123.538 м²/г – П-709, и 19.497 м²/г – цеолит. Рассчитанная этим же методом поверхность микропор для смеси выше, а внешняя поверхность гранул ниже, чем соответствующие средние арифметические значения из

индивидуальных образцов. $S_{ми}$ П-709: 58.789 м²/Г, цеолита: 2.670 м²/Г, смеси: 84.734 м²/Г; S_{ext} П-709: 205.622 м²/Г, цеолита: 37.360 м²/Г, смеси: 98.432 м²/Г.

Нахождение объема порового пространства смешанного образца через массовые доли поровых пространств входящих в него индивидуальных образцов, представляется нам некорректным, поскольку адсорбция в межчастичном пространстве при тесном контакте частиц может происходить по механизму аналогичному механизму адсорбции в микропорах. В связи с этим анализ данных по объему пор представляет собой гораздо более сложную задачу, и нами пока не проводился. Здесь важно заметить, что средний размер пор, вычисленный разными методами, для смешанного образца оказывается несколько меньше, чем для чистых компонентов. По Дубинину – Радужкевичу: 60.175 А° у смеси, 63.714 А° - П-709, 64.977 А° - цеолит; по Дубинину – Астахову: 14.45 А° - смесь, 15.25 А° - П-709, 15.85 А° - цеолит. При этом объем порового пространства смешанного сорбента, рассчитанный обоими этими методами, достаточно точно равен среднему арифметическому из объемов пор индивидуальных образцов.

Параметры образцов, рассчитанные по сорбции паров воды, приведены в таблице 2. Как видно из представленных данных, характеристики, найденные по сорбции паров воды, вообще говоря, не совпадают с аналогичными, полученными по сорбции азота. Но тенденции, связанные с природой образцов, сохраняются. Так энергия адсорбции на смешанном образце, как и для адсорбции азота, выше, чем на индивидуальных сорбентах.

Корректный расчет удельной поверхности по сорбции паров воды, к сожалению, провести не удалось.

Таблица 2. Параметры образцов по сорбции паров воды.

Метод образец	DR-метод			DA-метод		
	$\bar{r}_{пор}, A^\circ$	$E, \text{кДж/МОЛЬ}$	$V_{ми}, \text{см}^3/\text{Г}$	$E, \text{кДж/МОЛЬ}$	$V_{ми}, \text{см}^3/\text{Г}$	$\bar{r}_{пор}, A^\circ$
П-709	17.119	7.594	0.489	0.667	1.740	14.90
Цеолит	61.799	2.104	0.268	0.568	2.432	15.80
П-709: Цеолит	16.313	7.969	0.010	1.667	0.626	11.00

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
КОРОТКОЦИКЛОВОЙ БЕЗНАГРЕВНОЙ АДСОРБЦИИ
ОБОГАЩЕНИЯ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ**

Е.И. Акулинин¹, Ю.А. Ферапонтов², Н.В. Постернак², С.И. Дворецкий¹.

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тамбовский государственный технический
университет», 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106,
e-mail: akulinin-2006@yandex.ru*

²*Открытое акционерное общество «Корпорация "Росхимзащита"»,
392680, г. Тамбов, Моршанское шоссе, д.19,
e-mail: posternaknick@mail.ru.*

Основным недостатком существующих гранулированных цеолитовых адсорбентов, применяемых в установках короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) для обогащения воздуха кислородом является возможность истирания гранул в процессе эксплуатации (особенно при реализации циклов адсорбции - десорбции длительностью менее 10 с), пыление и снижение эффективности работы адсорбционных установок [1]. Для установок КБА, характеризующихся наличием переменных аэродинамических нагрузок и значительными скоростями движения газовых фаз, наиболее целесообразно использовать цеолитовые адсорбенты в виде композиционных сорбционно - активных материалов (КСАМ), обладающих значительной механической прочностью.

В ОАО "Корпорация "Росхимзащита" разрабатывается технология получения перспективного адсорбента для избирательного поглощения азота при обогащении воздуха кислородом на основе композиционного материала в виде высокопористых открыто-ячеистых блоков. Высокопористый открыто - ячеистый материал изготавливается путем дублирования сетчатоячеистой структуры вспененной полимерной матрицы разнообразного состава с последующим ее удалением термодеструкцией [2]. В качестве структурообразующей матрицы может использоваться фиксированная вспененная структура открытоячеистого пенополиуретана. В качестве наполнителя могут применяться порошкообразные цеолиты NaX, LiLSX и CaLSX.

Сравнение прочностных характеристик проектируемого КСАМ с аналогами (промышленный гранулированный цеолит диаметром 1 мм (ТУ 2163-077-05766575-99) и гранулированный цеолит для концентраторов кислорода X-2 (0,55 мм), OxySiv-7 (0,5 мм), «Kaplan» (0,25 мм)) показывает, что при практически одинаковом пределе прочности материалов (~5,3 МПа) использование блочного КСАМ позволит обеспечить повышение производительности до 30% по сравнению с гранулированными промышленными и до 15-20% по сравнению с адсорбентами для медицинских концентраторов кислорода.

Наибольшая эффективность будет достигаться при использовании блочных КСАМ в циклах КБА, длительность которых не превышает 4 с (против 20 с - для гранулированных и 4-20 с для медицинских концентраторов кислорода). Потери при эксплуатации при этом составят: менее 1%, 1-3% и 3-5% соответственно.

В ходе проведенных экспериментальных исследований механических и адсорбционных свойств адсорбентов различных типов, установлено, что получение блочных цеолитовых адсорбентов по технологии высокопористых ячеистых материалов обеспечивает наилучшее сочетание механической прочности и пористости. Разрабатываемые блочные КСАМ, обладающие высокой механической прочностью и отсутствием пыления могут быть использованы для увеличения ресурса адсорбента (до 30000 часов) в процессах КБА обогащения воздуха кислородом.

Литература

1. Акулинин Е.И. и др. Способы получения блочных цеолитовых адсорбентов для осуществления процессов короткоциклового адсорбции. Вестник казанского технол. университета, Казань, Т.18, №15, 2015. С. 122-125.
2. Белов С.В. Пористые проницаемые материалы. М.: Металлургия, 1987. 335 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант р_центр-а №15-48-03172

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

В.В. Самсонова, Е.А. Стафеева, М.А. Архилин, Н.И. Богданович

163002, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17

lesochim@narfu.ru

Ферромагнитные адсорбенты (ФМА) обладают важным качеством – магнитной восприимчивостью, за счёт чего могут быть легко отделены от очищаемой фазы методами магнитной сепарации, а мелкий размер частиц позволяет проводить адсорбционный процесс практически мгновенно.

Нами был предложен метод синтеза ФМА, заключающийся в смешении мелкодисперсного Fe_2O_3 с порошком лигнина и последующим пиролизом в атмосфере собственных парогазов. В работе было исследовано влияние дозировки Fe_2O_3 на свойства ФМА. Выходными параметрами были выбраны адсорбционная активность по метиленовому голубому А(МГ), по иоду А(I_2), выход В и относительная магнитная восприимчивость ОМВ.

Выход ФМА прямо пропорционален дозировке Fe_2O_3 (рис. 1). Он изменяется от 40 до 45 %. Увеличение выхода связано с увеличением нелетучей части в сорбенте, а именно – соединений железа.

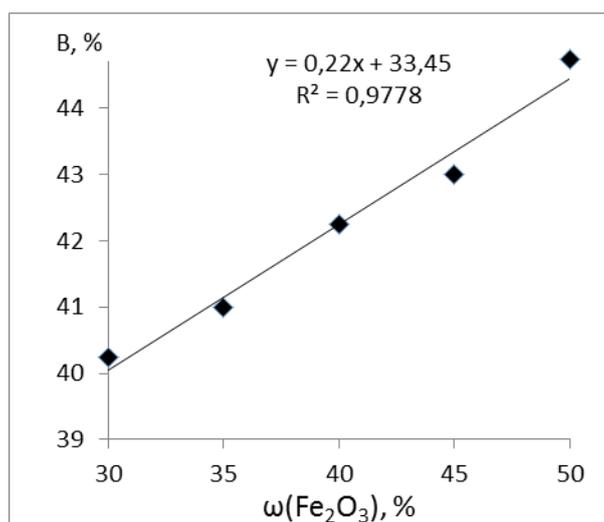


Рисунок 1. Влияние дозировки Fe_2O_3 на выход ФМА

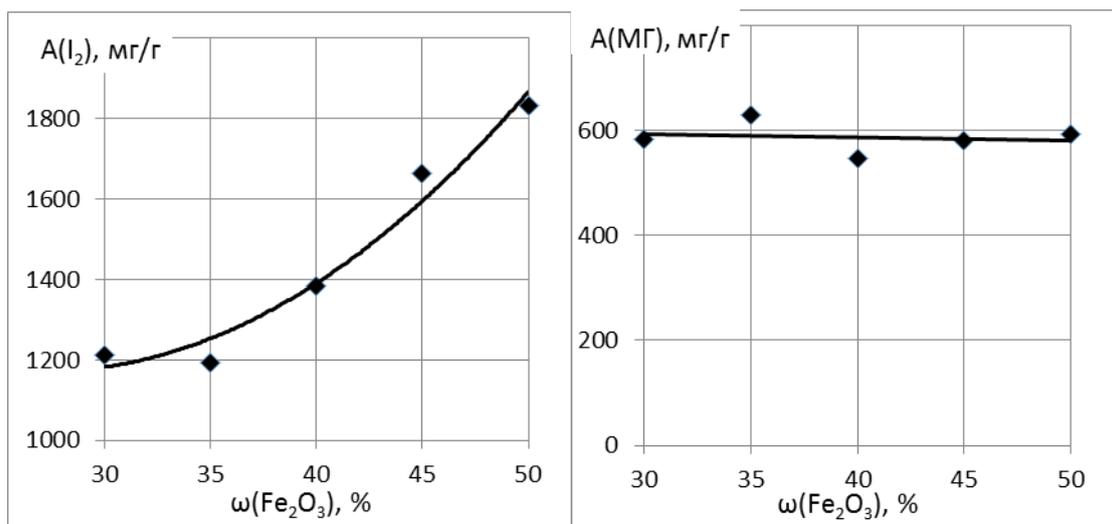


Рисунок 2. Влияние дозировки Fe₂O₃ на A(MГ) и A(I₂)

Из рис. 2 видно, что увеличение дозировки оксида железа (III) положительно влияет на адсорбционную активность по иоду, однако практически не влияет на адсорбцию метиленового голубого. При этом значения A(I₂) и A(MГ) очень высокие и превышают требования ГОСТа к ближайшим аналогам – активным углям [1,2]. Так, значение A(MГ) для осветляющего активного угля ОУ-Б должно составлять не менее 210 мг/г, в нашем случае значение A(MГ) достигает 600 мг/г. Значение A(I₂) для активного угля БАУ-А должно быть не менее 600 мг/г, в нашем случае максимальное значение – 1800 мг/г. Таким образом, адсорбционная активность по метиленовому голубому и по иоду примерно в 3 раза выше требований ГОСТа к аналогам.

ОМВ измеряется в процентах от магнитной восприимчивости магнетита. Как видно из графика (рис. 3), ОМВ плавно нарастает с увеличением дозировки оксида железа (III). Причём значения ОМВ довольно высокие – от 140 до 250 %. Это означает, что данный сорбент можно будет эффективно удалять от очищаемой фазы методами магнитной сепарации.

Таким образом, нами показано положительное влияние дозировки оксида железа (III) на формирование адсорбционных и магнитных свойств синтезируемых ФМА, максимум которых наблюдается при дозировке Fe₂O₃ 50 %.

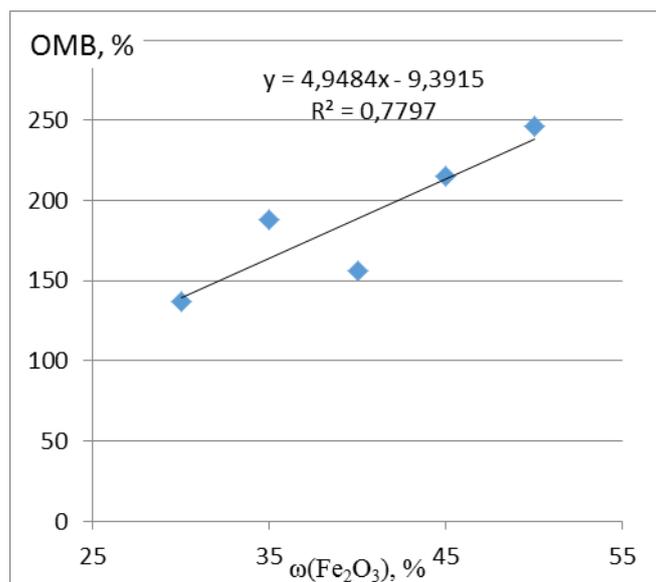


Рисунок 3. Влияние дозировки Fe_2O_3 на ОМВ

Литература

1. Мухин В.М. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог [Текст] // В.М. Мухин, В.В. Чебыкин, Е.А. Галкин, Н.П. Васильев, В.С. Медяник, А.Н. Тамамьян / М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.

АДСОРБЦИЯ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА НА АЭРОГЕЛЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

**Н.Н. Бурмистрова, Е.Н. Иванова, М.Б. Алехина, П.Ю.Цыганков,
С.И. Иванов, Н.В. Меньшутина**

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9
mbalekhina@yandex.ru*

Адсорбционный метод разделения воздуха на цеолитах, используемый в промышленности, не позволяет получить кислород с концентрацией более 95.7 об. % (до 4.3 об. % приходится на аргон). Увеличение чистоты кислорода способствовало бы расширению области применения кислородных адсорбционных установок [1, 2].

Близкие адсорбционные свойства аргона и кислорода приводят к концентрированию в продуктовом потоке и кислорода, и аргона. В связи с этим, для выделения аргона из его смеси с кислородом необходимо синтезировать адсорбент, обладающий селективностью в отношении аргона.

Перспективными материалами для получения адсорбентов с заданными свойствами являются аэрогели, которые получают на основе диоксида кремния, оксидов алюминия, хрома, олова, титана, а также на основе углерода.

В работе были исследованы аэрогели на основе диоксида кремния и альгината кальция, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Образцы были получены в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и био-технологий при РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Изотермы адсорбции азота при 77 К на всех образцах аэрогелей (вне зависимости от содержания МУНТ) имели крутой подъем кривых в области низких относительных давлений и гистерезис, свидетельствующий о капиллярной конденсации адсорбата в переходных порах. Такая форма изотерм характерна для микро-мезопористых материалов. Измеренные значения насыпной плотности образцов составили в среднем 0.06 г/см³ для аэрогелей на основе альгината кальция и 0.1 г/см³ – для аэрогелей на основе диоксида кремния.

В табл. 1 приведены средние значения равновесных величин адсорбции макрокомпонентов воздуха на исследованных образцах аэрогелей и расчетные значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород.

Таблица 1. Равновесные величины адсорбции азота, кислорода и аргона на образцах аэрогелей

№	Образец	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г			Коэффициент разделения смеси Ar/O ₂
		N ₂	Ar	O ₂	
1	Alg-Ca + 0 масс. % МУНТ	6.6	20.9	19.9	1.1
2	Alg-Ca + 10 масс. % МУНТ	6.5	20.4	25.9	0.8
3	Alg-Ca + 30 масс. % МУНТ	4.5	18.5	9.3	2.0
4	SiO ₂ + 0 масс. % МУНТ	2.4	16.0	15.7	1.0
5	SiO ₂ + 0.23 масс. % МУНТ	1.7	9.8	8.3	1.2
6	SiO ₂ + 0.92 масс. % МУНТ	1.1	8.0	6.3	1.3
7	SiO ₂ + 4.5 масс. % МУНТ	1.2	7.6	6.7	1.1

Как следует из результатов, все исследованные образцы характеризуются низкой равновесной адсорбцией азота, которая понижалась с ростом содержания углеродных нанотрубок в структуре аэрогелей.

Аэрогели на основе альгината кальция характеризуются высокими значениями величин адсорбции аргона и кислорода. Селективность по аргону была достигнута при введении в альгинат кальция 30 мас.% МУНТ. Значение коэффициента разделения смеси на этом образце составило 2.0.

Аэрогели на основе диоксида кремния с добавками МУНТ также проявили селективность к аргону. Наибольшее значение коэффициента разделения смеси аргон-кислород, равное 1,3, наблюдали у образца №6, SiO₂ + 0.92 масс.% МУНТ.

Результаты исследований показали, что внедрение углеродных нанотрубок в структуру аэрогелей привело к повышению адсорбционной способности этих материалов по отношению к аргону. По нашему мнению, это

является следствием экранирования углеродными нанотрубками активных центров сорбции кислорода на поверхности аэрогелей.

Как известно из литературы [3], углеродные адсорбенты и носители катализаторов обладают низкой химической активностью поверхности. Потому при их использовании нужна тщательная предварительная подготовка материалов, а также разработка эффективных методов модифицирования поверхности прекурсорами различной природы. В данном случае решается обратная задача – создание адсорбента с энергетически однородной поверхностью, чтобы ослабить специфическую составляющую адсорбции кислорода. Повышенное содержание МУНТ в аэрогеле на основе альгината кальция привело к значительному проявлению селективности к аргону в силу создания более энергетически однородной поверхности сорбента за счет внедрения углеродных нанотрубок в структуру углеродного аэрогеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. Москва, КолосС, 2009, 184 с.
2. Акулов А.К. Производство кислорода 95% и 99% из воздуха методом короткоциклового безнагревной адсорбции // Нефть и газ. 2014. № 4. С. 38-42.
3. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.

ОБРАЗОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА NaA ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИРОДНОГО АНАЛЬЦИМА

В.Г. Цицишвили, Н.М. Долаберидзе, Н.А. Мирдзвели, М.О. Нижарадзе
Тбилисский Государственный Университет им. И.Джавахишвили, Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили. Грузия, 0186 Тбилиси, ул. Анны Политковской, 31. E-mail: v.tsitsishvili@gmail.com

Замена дорогостоящих синтетических цеолитов, ввиду их многостороннего применения, тонкодисперсными цеолитами, полученными на основе более дешевого и легкодоступного сырья, является актуальной задачей, решение которой, свою очередь, необходимо с целью расширения ассортимента цеолитных адсорбентов и ионообменников.

Целью исследования было определение условий кристаллизации тонкодисперсного цеолита типа NaA, полученного путем низкотемпературного синтеза природного сырья без использования автоклава, и определение фазового состава полученного кристаллического продукта в зависимости от состава реакционной смеси.

В работе был применён анальцимсодержащий туф разрабатывавшего ранее промышленного месторождения Гелати (Грузия) AG, в котором содержание основного минерала 60-70%.

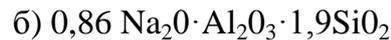
После предварительного доведения сырья до порошкообразного состояния и нами разработанным методом [1] модифицированный соляной кислотой AG, силикатный модуль возрастает в 3 раза, что оправдывает его применения в качестве источника кремния. Затем полученный материал помещался в тефлоновые колбы и ставился на водяную баню OLS26 Aqua Pro, в режиме периодического перемешивания. В качестве минерализующего агента был использован раствор NaOH разных концентраций от 10 до 30%.

Процесс перекристаллизации, качество и фазовый состав конечного продукта контролировался рентгено-дифрактометрическим методом в интервале времени 5-30 часов. В системе минерал—NaOH — H₂O гидротермальной кристаллизацией достигнуто формирование практически монокатионного цеолита типа NaA с химическим составом :



где Me— примесные металлы.

На основании химического анализа, для цеолита типа NaA определен мольный состав основных компонентов, как а) исходной реакционной смеси, так и б) кристаллической фазы конечного продукта.



Также установлено, что повышение щелочности приводит к смещению направления реакции в сторону получения продукта с низким содержанием кремния, а понижение температуры способствует формированию более гидротированных цеолитов.

Экспериментальным путем установлены пределы состава реакционной смеси, что дает возможность вести процесс кристаллизации в щелочных алюмосиликатных системах в изначально предусмотренном направлении. Так, для получения цеолита типа NaA достаточно использовать 30% раствор NaOH, время кристаллизации 10-12 часов.

Проведенные исследования показали возможность получения продукта со структурой NaA перекристаллизацией природного минерала. Формирование NaA осуществляется простым способом, с использованием дешевого легкодоступного природного сырья, оно не особенно чувствительно к изменению количественного соотношения компонентов минералообразующей смеси, интенсивности перемешивания и продолжительности процесса. Процесс кристаллизации NaA, в системе природный алюмосиликат — щелочной раствор в гидротермальных условиях, полностью воспроизводим.

Литература

1. В. Цицишвили, Н. Долаберидзе, М. Нижарадзе, М. Алелишвили, Н. Гиголашвили. Модифицирование и изучение свойств природных анальцимов. Известия АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, №1-2, стр. 100-105.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ
АРГОН-КИСЛОРОД**

Е.Н. Иванова, М.Б. Алехина, Г.Ф. Губайдуллина

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9
mbalekhina@yandex.ru*

Короткоцикловая безнагревная адсорбция (КБА) применяется при получении кислорода в установках небольшой производительности, при этом метод не позволяет получить кислород с концентрацией более 95.7 об. % (до 4.3 об. % приходится на аргон) [1]. Совершенствование процесса с целью повышения чистоты продукта способствовало бы расширению области применения кислородных адсорбционных установок. Разделение кислорода и аргона основано на различном механизме адсорбции. Необходимо было получить микропористый адсорбент, поверхность которого была бы энергетически однородна, что способствовало бы преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил, вследствие его большей массы по сравнению с кислородом [2]. Цеолиты модифицировали наночастицами переходных металлов с целью экранирования частицами активных центров поверхности адсорбента [3]. Модифицирование цеолитов NaY проводили путем ионного обмена с растворами солей металлов с последующим восстановлением ионов металла до наночастиц в жидких средах под действием ультразвука. В табл. 1 приведена маркировка образцов, а также условия их модифицирования.

Таблица 1. Обозначения модифицированных образцов цеолитов

Обозначение образца	Условия модифицирования
Ag/NaY (УЗ/ИПС)	Ионный обмен с раствором AgNO_3 и восстановление воздействием ультразвуком в изопропиловом спирте (ИПС)
Ce/NaY (УЗ/ИПС)	Ионный обмен с раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и восстановление воздействием ультразвуком в ИПС
Zr/NaY (УЗ/ИПС)	Ионный обмен с раствором $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и восстановление воздействием ультразвуком в ИПС
Ag/NaY (УЗ/ H_2O)	Ионный обмен с раствором AgNO_3 и восстановление воздействием ультразвуком в дистиллированной воде

Форма изотерм адсорбции азота для всех образцов является характерной для микропористых адсорбентов (рис. 1).

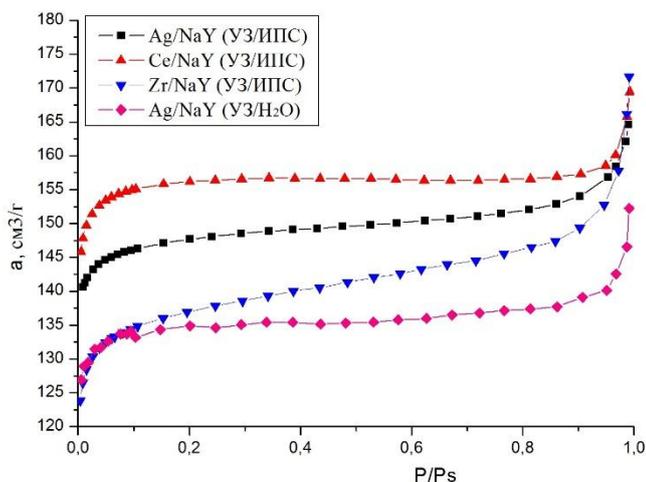


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К на цеолитах с НЧ металлов.

Структурно-энергетические характеристики адсорбентов (табл. 2) были рассчитаны по изотермам адсорбции азота при 77 К. Равновесные емкости по кислороду и аргону на полученных адсорбентах были определены волюмометрическим методом. Значения коэффициента разделения (K_p) смеси аргон-кислород были рассчитаны как соотношение равновесных величин адсорбции аргона и кислорода. X_M – содержание переходного металла в образцах.

Таблица 2. Структурно-энергетические и адсорбционные характеристики образцов цеолитов

Образец	X_M , мас. %	E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г	V_s , см ³ /г	$a_{равн}$, см ³ /г		K_p Ar/O ₂
					O ₂	Ar	
NaY	-	36.8	0.28	0.29	3.8	3.5	0.9
Ag/NaY (UZ/ИПС) (UZ/ИПС)	24.5	21.0	0.24	0.26	5.6	8.2	1.5
Ag/NaY (UZ/H ₂ O)	35.8	32.4	0.21	0.23	5.0	6.5	1.3
Ce/NaY ((UZ/ИПС) (UZ/ИПС)	8.5	30.8	0.24	0.26	3.8	4.1	1.1
Zr/NaY (UZ/ИПС)	0.6	26.9	0.21	0.27	12.7	12.3	1.0

Вследствие снижения значений W_0 и V_s у цеолитов после модифицирования можно заключить, что наночастицы металлов располагаются в основном в микропорах. Наибольшую селективность к аргону наблюдали на

образцах Ag/NaY(УЗ/ИПС) и $\text{Ag/NaY(УЗ/Н}_2\text{O)}$. Образцы цеолитов с наночастицами Ce и Zr не проявили селективности по отношению к аргону (табл. 2).

Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены фактические размеры частиц металлов и их распределение на образце Ag/NaY(УЗ/ИПС) (рис. 2).

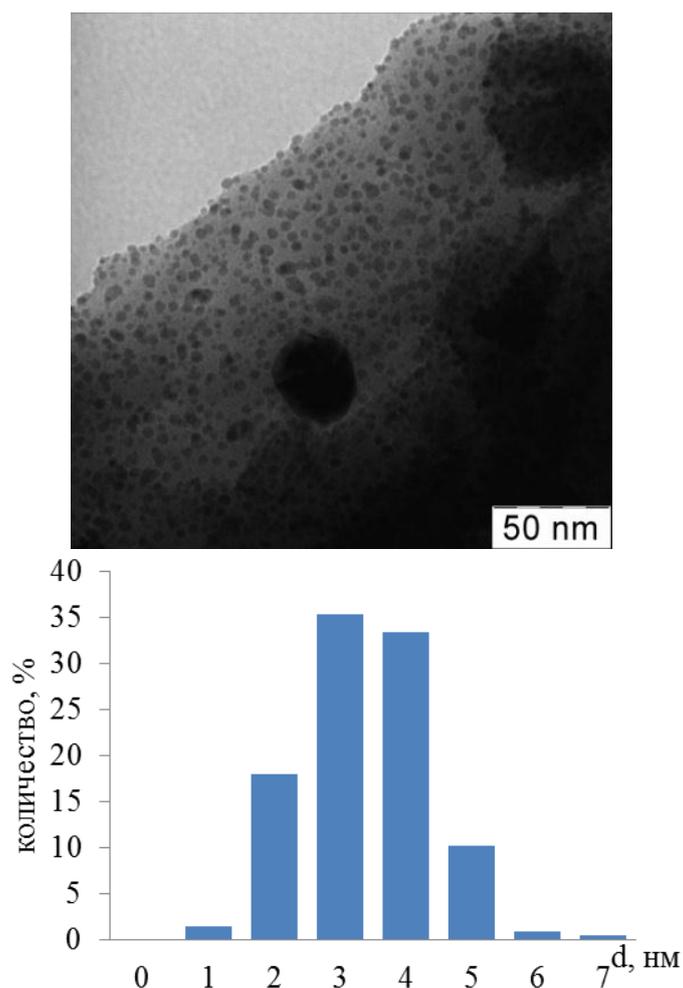


Рис. 2. Микрофотография и гистограмма распределения частиц по размерам на образце Ag/NaY(УЗ/ИПС) .

Размер частиц для Ag/NaY(УЗ/ИПС) составлял от 1 до 20 нм, основная часть из которых находится в диапазоне от 3 до 5 нм. Обнаруженные кластеры серебра имеют размеры 10-15 нм (рис. 2).

Модифицирование цеолитов NaY переходными металлами позволило повысить сорбционные емкости образцов, как по кислороду, так и по аргону.

Однако в случае модифицирования наночастицами серебра интенсивность возрастания емкости по аргону превышает интенсивность возрастания емкости по кислороду, что в итоге приводит к преимущественно селективной адсорбции аргона с коэффициентом разделения смеси 1.5. Наибольшим коэффициентом разделения обладал образец NaY, модифицированный путем ионного обмена на Ag^+ с последующим восстановлением ультразвуком в ИПС до наночастиц серебра.

Литература

1. Шумяцкий Ю.И. Адсорбционный процесс как единое целое // Хим. пром. 1988. № 8. С. 490-493.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
3. Белякова Л.Д. и др. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием γ -облучения, по данным газовой хроматографии // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 2. С. 177-182.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА Li-LSX С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ КАТИОННОГО ОБМЕНА ПО ОТНОШЕНИЮ К N₂, CO₂, N₂O, CH₄

А.А. Леонова, А.Б. Аюпов, М.С. Мельгунов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, e-mail: aaleonova@catalysis.ru

Цеолит LSX (low-silica X) используется в адсорбционном разделении смесей газов. Этот цеолит характеризуется низким содержанием кремния (мольн. SiO₂/Al₂O₃=2-2,2) и высоким содержанием внекаркасных катионов. Взаимодействие внекаркасных катионов щелочных металлов с дипольными и квадрупольными моментами гостевых молекул определяет высокую адсорбционную способность и селективность этого цеолита в разделении газов.

В настоящее время важной экологической задачей является очистка воздуха от «парниковых» газов, например, CO₂, метана, закиси азота. Существует ряд технологий, позволяющих удалять эти газы из потока. В частности, перспективным представляется их адсорбционное выделение. Обычно в адсорбционной очистке используют адсорбенты, селективные к одному из компонентов. Однако, при одновременном удалении, например, CO₂ и N₂O, селективность адсорбента только к CO₂ или только к N₂O приведёт к тому, что один из этих газов не будет эффективно адсорбироваться из-за конкурентной сорбции. Поэтому для задачи одновременного удаления CO₂ и N₂O, адсорбционную селективность для этой пары необходимо снижать.

В докладе обсуждается возможность получения адсорбента на основе цеолита LSX, селективного и к CO₂, и к N₂O. Исходный цеолит в Na,K форме (LSX-ini) подвергали ионному обмену на Li как напрямую (однократный обмен (LSX-Li), двукратный обмен (LSX-Li-Li) в 1M LiCl), так и через промежуточный обмен в NH₄Cl (LSX-NH₄-Li). После каждого ионного обмена образцы сушили при 40°C в вакууме. Результаты элементного анализа и текстурные свойства (по адсорбции N₂ (77K), Рис. 1, а) материалов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Элементный анализ и текстурные свойства.

	Хим. анализ вес. %			Текстурные свойства			
	К	Na	Al	a_S (БЭТ), м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г
LSX-ini	10,1	6,99	16,9	711	0,28	0,01	0,29
LSX-Li	3,95	2,98	18,3	753	0,29	0,01	0,30
LSX-Li-Li	0,86	1,66	17,4	799	0,31	0,01	0,32
LSX-NH₄-Li	2,25	0,19	17,3	824	0,31	0,02	0,33

Следует отметить, что двукратный ионный обмен по сравнению с однократным в обоих случаях приводит к увеличению степени обмена. При этом можно наблюдать некоторое перераспределение катионов Na⁺ и K⁺, что может влиять на адсорбционную селективность. Увеличение адсорбции в ряду **LSX-ini**→**LSX-Li**→**LSX-Li-Li**→**LSX-NH₄-Li** косвенно свидетельствует о симбатном увеличении содержания лития в исследованных материалах.

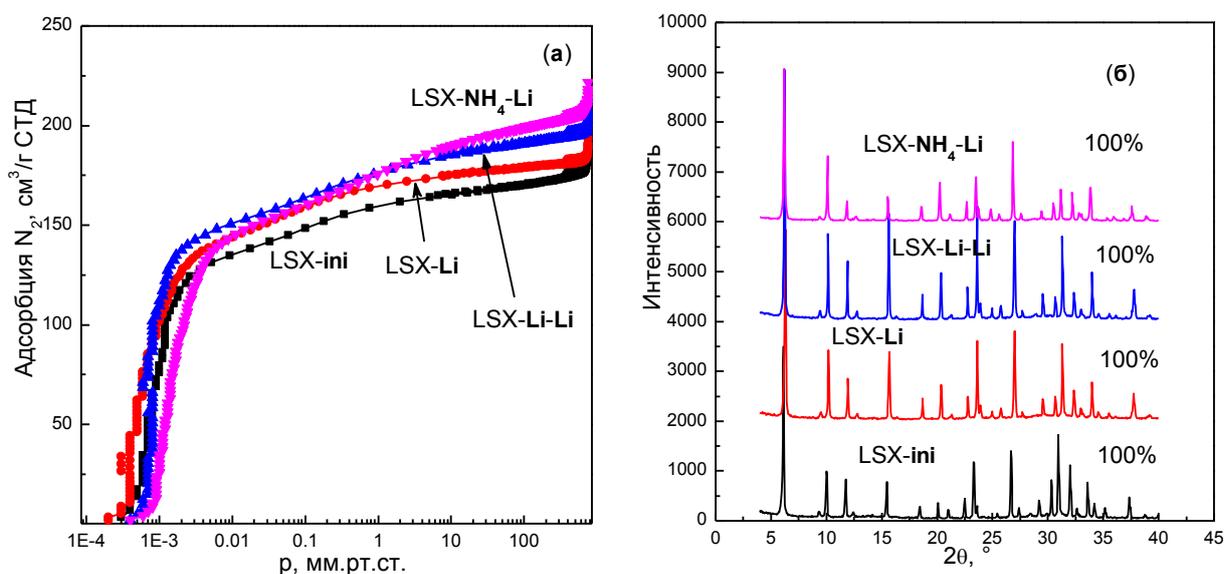


Рис.1. **а** – изотермы адсорбции азота (77К); **б** – диффрактограммы.

Согласно РФА (Рис. 1б), все образцы являются рентгено-фазово чистыми и не имеют примесей других кристаллических фаз. Кристалличность всех образцов составляет 100%, т.е. условия обработок не приводят к разрушению цеолита.

Меру адсорбционной селективности, α , материалов для пар $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ и CO_2/CH_4 рассчитывали по изотермам адсорбции индивидуальных газов при 0°C двумя способами. В области Генри в качестве $\alpha_{\text{Г}}$ принято отношение констант Генри рис.2, а, б (точки обозначены \blacklozenge). При больших давлениях – по предельному объёму микропор (α_{Lim} , точки обозначены \bullet).

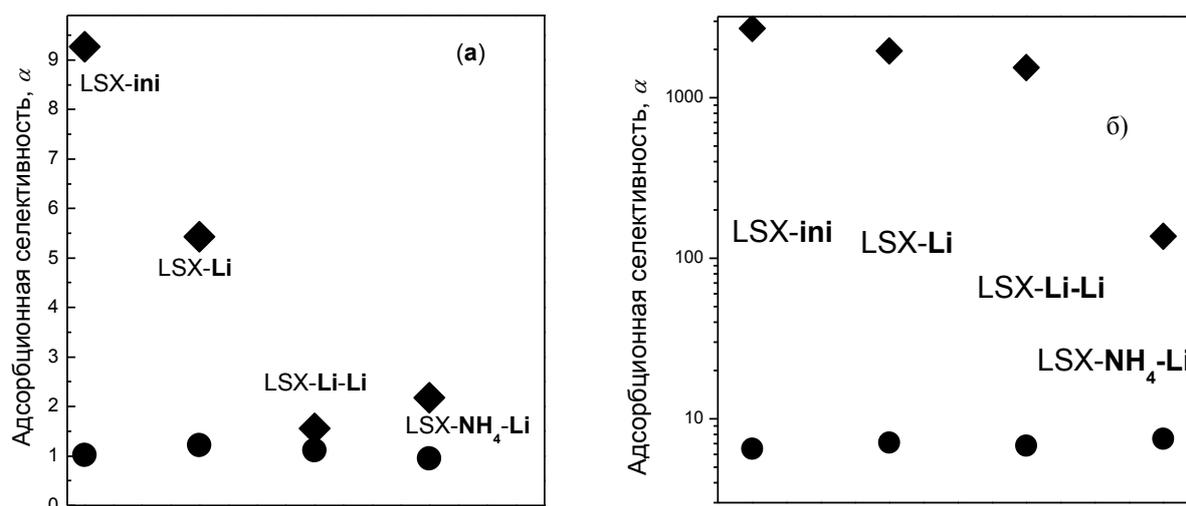


Рис.2. Адсорбционная селективность: а – пара $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$; б – пара CO_2/CH_4 .

Полученные данные показывают существенное снижение селективности цеолита по отношению к CO_2 , особенно заметно это для образцов с двукратным обменом. При этом адсорбционная селективность при давлениях, близких атмосферному, практически постоянна. Это означает, что варьированием параметров ионообменных обработок можно получить адсорбент, способный одновременно адсорбировать CO_2 и N_2O , что позволит очищать потоки, содержащие эти газы с использованием одного адсорбента.

Работа выполняется в рамках базового бюджетного финансирования (проект РАН и ФАНО №0303-2016-0002).

**POSSIBILITY OF USE OF NEW ZEOLITE MATERIALS IN
MAXILLOFACIAL SURGERY**

**G.P. Tsintskaladze, T.N. Kordzakhia, V.G. Tsitsishvili, M.G. Zautashvili,
L.G. Eprikashvili, T.I. Sharashenidze**

*Ivane Javachishvili Tbilisi State University, Petre Melikishvili Institute of Physical and
Organic Chemistry. 5 Politkovskaya str., Tbilisi 0186, Georgia*

E-mail: giorgi_tsintskaladze@yahoo.com

Zeolites are aluminosilicates, their physical-chemical properties of these minerals include molecular sieve effect, adsorption and ion exchange ability, as well as interaction with macromolecules and supramolecular structures that enables their application as adsorbents, ion-exchangers and catalysts in industry, in the environment protection, in agriculture, medicine and etc.

Method of modification of zeolite by its treatment with phosphoric acid is used comparably rarely, while the study of interactions in such systems with phosphate ion is of particular interest for widening the sphere of their application for sewage treatment, production of mineral fertilizers, phosphor containing catalysts and other materials.

It has been proved that treatment of natural clinoptilolite (CL, Dzegvi deposits, Georgia) by phosphoric acid enables us to prepare phosphor containing zeolite materials; at the same time maintenance of the zeolite crystalline structure was controlled by X-ray and IR methods. According the X-ray analysis and IR-spectroscopy, introduction of phosphate ions into clinoptilolite does not cause an essential change of its structure; but change in intensity of sensitive bands of inter-tetrahedral deformation and valence vibration are quite significant in the $520\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ and 1200 cm^{-1} ranges, as well as the mixing of high-frequency maximums of lines of inter-tetrahedral valence vibration of Si(Al)-O bonds from 1067 to 1090 cm^{-1} , that is related to the change of silicate module ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio) stated by chemical analysis.

Two weak endothermic effects have been noted on the thermogravimetric differential curve (DTA) of the initial sample at 100 and 740°C ; most likely the first is related to the loss of a little amount of water adsorbed in micro-pores, the second – to the loss of the crystallized water when the structures are distorted. A strong endo-

effect is related to the dehydration of meso- and micro-pores at 350-400°C. The DTA curves of phosphor containing forms do not defer from those of initial clinoptilolite, but it should be noted that the water content in meso- and micro-pores is decreased by introduction of phosphor into zeolite; though, content of the crystalline water increases a little.

The results of the experiments for the determination of rehydration degree of the initial clinoptilolite and its phosphor containing forms HPCL after heating the samples at 500, 600, 700, and 1000°C are given in Table 2. As it is seen from the Table, the samples partially maintain water adsorption ability while being treated at 500 and 600°C that testifies against the local character of the destruction of the structures under these conditions; while the complete destruction of the micro-porous crystalline structures takes place at 700°C and above temperatures. A phosphor containing form has a higher degree of rehydration compared to that of the initial clinoptilolite. Introduction of phosphor likely increases the thermostability, but according the location of a high-temperature endopeak, destruction of the structure takes place at 740°C as well.

Table 2. Rehydration of clinoptilolite and its phosphor containing forms

Samples	Initial content of water, %	Water content after heating at certain temperatures, %			
		500 °C	600 °C	700 °C	1000°C
Ct (initial)	13,4	5,0	2,5	1,7	-
HPCt	12,5	6,3	3,0	2,2	-

Adsorptive activity of the initial clinoptilolite, dehydrated at 250°C, against water vapor is higher than that of analogically prepared phosphor containing sample. As for the adsorption of benzene, activities against it of the initial and phosphor containing samples are identical under the low pressure ($P/P_s=0.25$) conditions. An observed difference in case of higher pressure conditions testifies against the influence of treatment conditions on the hydrophobization of the active surface. The whole data signify that interaction of phosphate ions with the clinoptilolite carcass may result occlusion of anions as well as their immobilization on the zeolite cation active centers.

Application of natural zeolites in medicine was stimulated by their successful use in animal farming. Porous structure of natural zeolites is analogous to that of the bone tissue in many respects and zeolites may be used in maxillofacial surgery as a stuff material. Phosphor enriched clinoptilolite containing sufficient amount of calcium, a main element of bone tissue, has been used for the same purpose.

Effects of phosphor and calcium enriched clinoptilolite on the regeneration of bone tissue of the lower jaw have been experimentally investigated. For this purpose, defects in the animal (rabbit) jaw were filled by the above material and the reparation osteogenesis was monitored by the method of histopathomorphological investigation in the corresponding time.

It has been established that the regeneration process is faster in the experimental group than in the control group. For example, no bone tissue was noticed in the space of the defects on the seventh and fourteenth days after the operation in the control group, while the regeneration process was noticed on the seventh day in the experimental group. The defects were completely filled with bone tissue on the 50th day, but only peripheral filling was noticed in the control group. All the results point out that the application of phosphor-calcium containing clinoptilolite took to the stimulation of reparation osteogenesis. A possible explanation for this may be the biological role of zeolite; silicon in its composition contributes stimulation of an organic matrix of a newly formed bone tissue; but potassium and phosphor stimulate the process of bone tissue ossification.

Enriched clinoptilolite has been also applied in the integrated treatment of odontogenic cyst, where the stimulation of the reparation osteogenesis is of great importance as the results of the treatment of cyst and the possibility of relapses in many respects depends on the regeneration of the bone tissue where the cyst was formed. The results of the two-year investigation showed that phosphor containing clinoptilolite at certain degree speeds up reparation osteogenesis and may be successfully applied in treatment of odontogenic cyst.

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ В ЧИСТОКРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5

Г.У. Рахматкариев, Ф.Г. Рахматкариева

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

В работе исследовалась адсорбция паров воды на двух образцах чистокремнеземного цеолита ZSM-5 - дефектном и бездефектном. Дефектный адсорбент адсорбирует воду в количестве, вдвое превышающим число дефектных центров. Дифференциальные теплоты адсорбции воды на дефектном ZSM-5 можно разделить на две равные секции - высокоэнергетическую, где теплота снижается от 80 кДж/моль до теплоты конденсации и низкоэнергетическую, где вода адсорбируется с теплотой, равной теплоте конденсации. Высокоэнергетический фрагмент соответствует адсорбции воды на дефектных центрах (ОН-группы, ИК-спектроскопические данные), а низкоэнергетический фрагмент - числу молекул, адсорбированных на преадсорбированных молекулах воды, возможно, с образованием цепочечных структур. Число дефектных центров соответствует числу перекрестьев каналов ZSM-5, в которых после удаления структурообразующих тетраалкиламмониевых катионов образуются гидроксидефекты.

Далее представлял интерес исследовать теплоты адсорбции воды в бездефектном цеолите. Такой цеолит был синтезирован во фторидной среде Ж. Патараном и А. Кесслер (Эльзасский университет, Франция). Однако, прямые калориметрические измерения на этом образце невозможны, поскольку теплоты адсорбции заметно ниже теплоты конденсации воды. Тогда мы решили использовать косвенный способ определения теплоты адсорбции в бездефектном цеолите ZSM-5.

Рассмотрим эту проблему с энергетической точки зрения и попробуем дать объяснение причины исключительной гидрофобности бездефектного чистокремнеземного цеолита ZSM-5. Энергия адсорбции сложной молекулы в большинстве случаев складывается из энергии взаимодействия её атомов или группы атомов с поверхностью адсорбента. Развитие такого направления

адсорбционных исследований позволило распространить правило аддитивности теплот адсорбции как на гладкой поверхности (с малой кривизной), так и на нанопористых адсорбентах. Для определения теплоты адсорбции воды в бездефектном ZSM-5 мы измерили теплоты адсорбции метанола и этанола для того, чтобы, используя правило аддитивности определить энергию адсорбции воды. Экстраполяцией линейно растущих теплот до нулевого заполнения получили энергию адсорбции этанола и метанола с бездефектной решеткой, которая равна 42.6 и 32.2 кДж/моль соответственно. Вычитая из теплоты адсорбции этанола теплоту адсорбции метанола получаем инкремент теплоты адсорбции на CH_2 -группу – 10.6 кДж/моль. Далее, вычитая из теплоты адсорбции метанола теплоту адсорбции, приходящуюся на CH_2 -группу, получаем теплоту адсорбции воды (НОН) в ZSM-5, которая равна 21.6 кДж/моль. Эта величина в два раза меньше теплоты конденсации воды (43.5 кДж/моль). Причиной гидрофобности бездефектного цеолита ZSM-5 заключается в том, что теплота адсорбции H_2O в два раза меньше теплоты парообразования воды и составляет энергию образования одной водородной связи. Из-за отсутствия энергетического выигрыша вода не адсорбируется в бездефектном цеолите. Однако, реальные кристаллы, за исключением тех, которые синтезированы во фторидной среде, адсорбируют заметные количества паров воды и эта адсорбция полностью определяется наличием нестехиометрических гидрофильных включений в них.

ЭНЕРГЕТИКА, СТРУКТУРА И ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ФОЖАЗИТЕ

Г.У. Рахматкариев, Э.Б. Абдурахманов, С.Б. Ляпин

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

Одним из центральных вопросов в адсорбции на цеолитах является специфика адсорбции ароматических молекул в цеолитах. Теплоты адсорбции углеводородов в цеолитах типа X определялись многими авторами, как расчетным путем, так и калориметрическими измерениями, однако до настоящего времени нет данных, раскрывающих детальный механизм адсорбции бензола в цеолите LiX во всей области заполнения.

В настоящей работе предпринята попытка рассмотреть механизм адсорбции бензола в цеолите LiX, основываясь на энергетических данных, полученных методом адсорбционной калориметрии. Использованный в работе образец LiX имел соотношение $Si/Al = 2.43$.

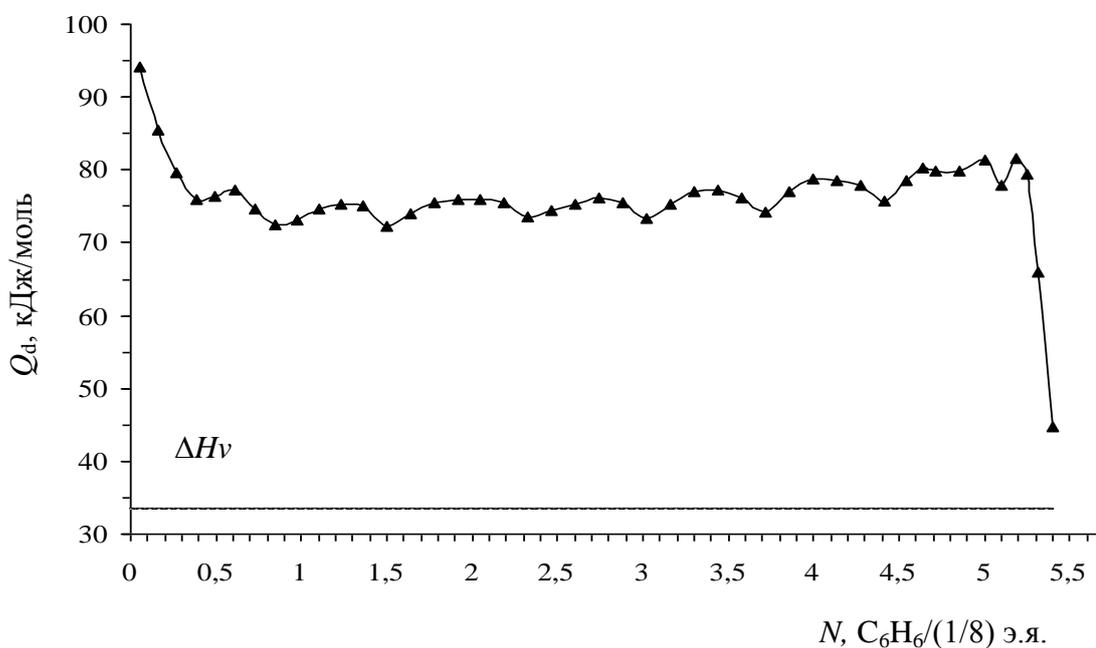


Рис. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiX при 303К. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации бензола при 303К.

На рисунке представлены дифференциальные теплоты адсорбции бензола в LiX при 303К. Кривая Q_d имеет сложный волнообразный вид. Каждый фрагмент на кривой отражает стехиометрическое соотношение между числом однородных центров адсорбции и числом адсорбированных молекул. Всего выделено 10 фрагментов: 0 – 0.39 (I фрагмент), 0.39 – 0.85 (II), 0.85 – 1.5 (III), 1.5 – 2.32 (IV), 2.32 - 3.01 (V), 3.01 - 3.72 (VI), 3.72- 4.41 (VII) и 4.41 – 4.85(VIII), 4.85-5.1(IX) , 5.1-5.4 (X) $C_6H_6/(1/8)$ э.я., соответствующих формированию мономерных комплексов бензола с катионами Li в позиции SII (4 $C_6H_6/(1/8)$ э.я.) и SIII' (1 $C_6H_6/(1/8)$ э.я.). Каждая суперполость (1/8 эя) адсорбирует по 5.4 $C_6H_6/(1/8)$ э.я.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДсорБЦИИ ВОДЫ В СОДАЛИТЕ

Г.У. Рахматкариев¹, О.К. Эргашев², М. Коххаров²

¹ Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент, пр-т. М.Улугбека, 77а, E-mail: vip.gairat@gmail.com

² Инженерно-технологический институт, Наманган

Адсорбционно-калориметрические исследования были проведены на приборе, описанном в [1]. Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило более чем на порядок увеличить точность измерения теплоты адсорбции. Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке. Состав содалита $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{H}_2\text{O})_2$.

В работе установлена стехиометрическая зависимость между прецизионными калориметрическими данными дифференциальных теплот адсорбции пробной молекулы воды на энергетически однородных (катионы) центрах, расположенных на однотипных кристаллографических позициях содалита и числом адсорбированных на этих центрах молекул воды.

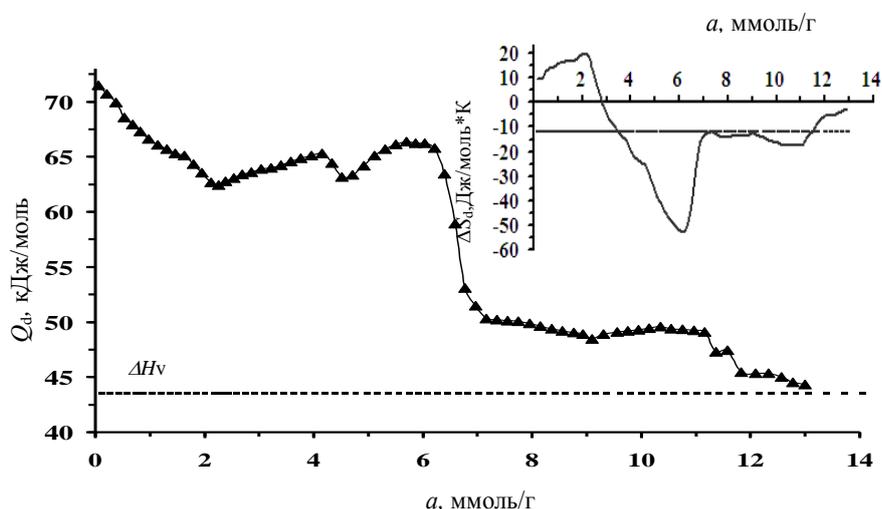


Рис. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в содалите при 303 К. Штриховая линия - теплота конденсации при 303 К. Наверху: Мольная дифференциальная энтропия адсорбции воды в содалите. Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. Энтропия воды принята за нуль.

В соответствии со ступенчатой кривой дифференциальных теплот адсорбции паров воды в содалите (рис.) кривая поделена на 6 секций, из которых 5 одинаковой протяженности по 2.26 ммоль/г, что в пересчете на число молекул воды на $\frac{1}{2}$ элементарной ячейки (эя) или полость равно одной молекуле воды на полость. Последняя шестая секция составляет 0.7 молекул воды на полость. В соответствии с составом элементарной ячейки на каждую полость приходится по 3 катиона натрия. Следовательно, на каждый катион приходится по две молекулы воды. По-видимому, наличие небольшого количества нестехиометрических включений блокировало часть полостей (шестая секция).

Литература

1. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: Model Based on Adsorption Calorimetry // *Clays and Clay Minerals*. 2006. V. 54. P. 423-430.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ ВОДЫ В ЙОДИД СОДАЛИТЕ

Г.У. Рахматкариев¹, О.К. Эргашев², М.Х. Коххаров²

¹ Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент, пр-т. М.Улугбека, 77а, E-mail: vip.gairat@gmail.com

² Инженерно-технологический институт, Наманган

Включения солей и других твердых частиц в пористые кристаллические материалы с полостями нанометрического размера является предметом особого интереса в исследовании материалов с новыми оптическими, электрическими и каталитическими свойствами. В последние годы содалит с включениями различных солей был многократно исследован различными структурно-чувствительными методами. Намного меньше внимания было уделено калориметрическим исследованиям этих систем.

Целью работы было установить стехиометрическую зависимость между прецизионными калориметрическими данными дифференциальных теплот адсорбции пробной молекулы воды на энергетически однородных (катионы) центрах, расположенных на однотипных кристаллографических позициях свободных от иодид-иона полостей содалита и числом адсорбированных на этих центрах молекул воды.

Адсорбционно-калориметрические исследования были проведены на приборе, описанном в [1]. Состав содалита $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{J}_2$.

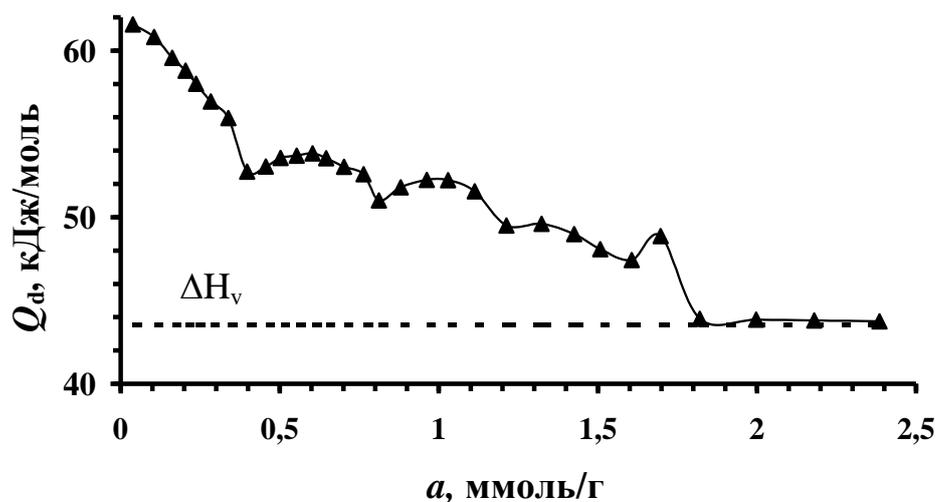


Рис. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в йодид содалите при 303 К. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации вода при 303 К.

В соответствии со ступенчатой кривой дифференциальных теплот адсорбции паров воды в нитрит содалите (рис.) кривая поделена на 4 секции одинаковой протяженности (по 0,4 ммоль/г), обусловленной адсорбцией воды на катионах Na^+ . Теплоты адсорбции воды на йодид содалите заметно ниже, чем на базовом содалите. Анионы в полостях демонстрирует 12-кратный ориентационный беспорядок в пределах $[4^6 6^8]$ -содалитовой полости, который также воздействует на координацию кислорода к атомам натрия [2]. Детальный механизм адсорбции воды будет обсужден в докладе.

Литература

1. G.U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. 2006.V. 54. P. 423-430.
2. Kempa P.B., Engelhard G., Buhl J.Ch. and Baerlocher Ch. Zeolite 1991.11(6):558-562.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ NI (II), CU (II) И ZN (II)
ПРИРОДНЫМ АЛЮМОСИЛИКАТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ
N,N'-БИС(3-ТРИЭТОКСИСИЛИЛПРОПИЛ)ТИОКАРБАМИДОМ**

О.И. Помазкина, Е.Г. Филатова, Ю.Н. Пожидаев

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

e-mail: olga_pomazkina@mail.ru

Природные алюмосиликаты, находят широкое применение в качестве носителей катализаторов, систем для глубокой осушки и очистки газов и жидкостей, разделения смесей органических веществ и др. Адсорбционная активность природных алюмосиликатов определяется ионообменной емкостью, значения которой, как правило, не превышают 1 мг-экв/г [1]. Существенное повышение эффективности адсорбции возможно в результате химической модификации поверхности алюмосиликатов.

Целью работы явилось исследование адсорбции ионов Ni (II), Cu (II) и Zn (II) из водных растворов модифицированными N,N'-бис(3-триэтоксисилилпропил)тиокарбамидом алюмосиликатами Восточного Забайкалья.

В качестве объекта исследования использовали природные алюмосиликаты Восточного Забайкалья. Согласно результатам рентгенофазового анализа алюмосиликаты содержат 75% гейландита кальция $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 25% примесной породы – калиевого шпата KAlSi_3O_8 . Адсорбционная емкость исходного алюмосиликата в нейтральной среде по ионам Ni (II), Cu (II) и Zn (II) составляет 5,9, 4,8 и 2,7 мг/г соответственно [2–5]. В экспериментах использовали предварительно отсеянную на сите фракцию размером 1.0 мм. Модифицирование алюмосиликатов осуществляли следующим образом: 10 г алюмосиликата контактировали при перемешивании с 100 г 30%-ного раствора N,N'-бис(3-триэтоксисилилпропил)тиокарбамида [6] в гексане. Перемешивание осуществляли в течение 3 часов при температуре 50°C. По истечении указанного времени, алюмосиликат отделяли от раствора, высушивали на воздухе и выдерживали в сушильном шкафу в течение 1 часа при 110°C. Полученный продукт охлаждали в вакуум-эксикаторе и определяли изменение массы в

процессе модификации. Адсорбционную способность модифицированных алюмосиликатов изучали статическим методом. В работе использован метод неизменных навесок (1 г) и переменных концентраций (от 5 до 120 мг/л). Исследуемые растворы готовили объемом 100 мл. Массовое отношение жидкой и твердой фаз составляло 1:100. Оценку адсорбционной способности модифицированных алюмосиликатов по отношению к исследуемым ионам проводили на основании анализа изотерм адсорбции. Время установления адсорбционного равновесия, отвечающее постоянству концентрации ионов тяжелых металлов в растворе, составило 2 часа. В среднем величина адсорбции при модифицировании увеличивается в 2 раза и достигает 0,214, 0,128 и 0,046 ммоль/г (12,6, 8,1 и 3,0 мг/г) по ионам Ni (II), Cu (II) и Zn (II), соответственно. Предельная величина адсорбции ионов Ni (II) достигает 1,356 ммоль/г (80,0 мг/г).

Полученные экспериментальные данные обработаны с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Дубинина-Радушкевича. Определены константы этих уравнений. Показано, что адсорбцию на модифицированных алюмосиликатах наилучшим образом описывают модели адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Дубинина-Радушкевича использована для расчета свободной энергии адсорбции [7]. Значение свободной энергии адсорбции указывает на ионообменный механизм, а закрепление ионов тяжелых металлов имеет химическую природу.

Литература

1. Цицишвили Г.В., Андроникошвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М.: Наука, 1988. 128 с.
2. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 262.
3. Filatova E.G., Pomazkina O.I., Pozhidaev Y.N. // Journal of Water Chemistry and Technology. 2014. V. 36. № 6. P. 303.
4. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 370.
5. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 285.
6. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 255.
7. Физическая химия адсорбционных явлений // А.Ю. Цивадзе, А.И. Русанов, А.А. Фомкин и др. М.: Граница, 2011. 304 с.

ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПАРАТОВ ПРОЛОНГИРОВАННОГО АКАРИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ

О.Г. Ломтадзе, Г.А. Чимакадзе, Н.И. Шалвашвили, Н.О. Ломтадзе

*Институт физической и органической химии им. П. Меликишвили
Тбилисского Государственного Университета (0186 ул. А. Политковская 31,
Тбилиси, Грузия) o.lomtadze@gmail.com*

Увеличение продолжительности действия инсекто-акарицидных препаратов возможно при создании условия контролируемого выделения действующего вещества. В случае микрокапсулирования инсекто-акарицидных препаратов резко снижается их токсичность для теплокровных животных, удаляется неприятный запах, обеспечивается пролонгация инсектоакарицидного действие. Особенно эффективно применение микрокапсулированных для препаратных форм, применяемых на впитывающих поверхностях. В этом случае действующее вещество пиретроида не проникает через поры кожного покрова в организм животных и остаётся на поверхности кожи.

Известно, что адсорбированные пористыми алюмосиликатами вещества выделяются постепенно. Указанное свойств алюмосиликатов было использовано для создания новых препаратных форм акарицидных препаратов пролонгированного действия.

Природный цеолитсодержащий туф – клиноптилолит месторождения Гедзамы (Каспский р-он, Грузия) с размером частиц 0,25-0,50 мм, после кислотной обработки, промывки водой и сушки, был пропитан пиретроидом (циперметрин) методом капиллярной пропитки. Пропитанным частицам клиноптилолита, в процессе помола (в лабораторной шаровой мельнице) добавлено расчетное количество очищенного терпентинного масла (природный растворитель, полученный из сосновой живицы). Терпентиновое масло, (которое совместим с циперметрином и репеллент для эктопаразитов) адсорбируется на образующих в процессе помола активных центрах поверхности клиноптилолита.

Транспортировку полученных микрочастиц цеолита, содержащих

циперметрин и терпентин, до тела животных осуществляли различными препаратными формами - в виде пудры, мази и карандаша. Для приготовления карандаша и мази в качестве формообразующих компонентов применяли парафин и масла (вазелиновое и минеральное). Выбранные формообразующие вещества обеспечивают длительное защитное действие препарата при контакте животного с водой. Соотношение компонентов подбирали так, что бы полученная после гомогенизации система удобно наносилась и втиралась в кожный покров животного. Содержание действующего вещества – циперметрина в пудре, карандаше и мази составляет 0,05%.

Использованием природного алюмосиликата - монтмориллонитовой глины месторождения с. Аскана (Озургетский р-он, Грузия) была получена водосуспензионная препаратная форма пиретроидного препарата. Из карьерной глины (после обогащения, сушки измельчения и набухания в 0,5-1,0%-ной водной эмульсии циперметрина) была получена паста с 10%-ним содержанием воздушно сухой глины. Монтмориллонитовая глина набухает за счет увеличения межслойного пространства, следовательно, молекулы циперметрина, окружённые молекулами воды, будут расположены в этом же пространстве. Из 10%-ной пасты, готовили рабочие растворы с 1%-ним содержанием воздушно сухой глины, которым обрабатываются животные. После высыхания суспензии на кожной поверхности животного образуются микрочастицы глины, которая в межслойном пространстве содержит циперметрин.

Акарицидная активность разработанных препаратных форм изучали в реальных условиях в четырёх фермерских хозяйствах. В каждом хозяйстве 4-5 голов крупного рогатого скота с насаженными иксодовыми клещами (на каждого по 20-25 особ). Эффективность препарата определяли по состоянию клещей (смерти и опадания с кожного покрова животных). Было установлено, что голодные имаго погибали через 3-4 дня, а сытые индивидуумы - через 4-5 дней. Клиническое состояние животных было в норме.

Для установления периода акарицидной активности разработанных препаратов проводили 30 дневное наблюдение. По полученным данным, после обработки кожного покрова животных разработанными препаратами, клещи не были обнаружены в течение 25-28 дней, тогда как акарицидная активность традиционно используемых препаратов до 15 дней. На необработанных животных, с того же стада, на каждом покрове находились в среднем 10-15 индивидуума.

Размещение циперметрина в широкие цеолитные каналы клиноптилолита и между структурными слоями монтмориллонита является причиной его контролируемого выделения и, следовательно, пролонгированное акарицидное действие разработанных препаратов.

Попадая на теле животного циперметрин и терпентин содержащие микрочастицы клиноптилолита и глины, остаются на поверхности кожи, не впитывающиеся через поры, и будут обеспечивать эффективную и длительную защиту животного от различных эктопаразитов (иксодовые клещи, блохи, влоседы, чесоточные и ушные клещи, москиты, комары, мухи).

Кроме этого, из-за увеличения периода акарицидной активности разработанных препаратов до 25-28 дней, уменьшится кратность необходимой обработки животных, за период агрессивности паразитарных клещей (май-сентябрь). Следовательно экономические затраты на проведенные защитой обработки животных разработанными препаратами ориентировочно 2 раза ниже, чем традиционно используемыми препаратами.

Полученные результаты является предпосылкой широкого внедрения разработанных акарицидных препаратов пролонгированного действия для защиты животных от кровососущих паразитов.

АДСОРБЦИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИРОДНЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

**Т.Н. Кордзахия, Р.Е. Схвитаридзе, Г.П. Цинцкаладзе, И.М. Гиоргадзе,
Ш.И. Верулава**

*Грузинский Технический Университет, ул. Костава 77, Тбилиси 0175, Грузия,
E-mail: tkordzaxia@rambler.ru*

В связи с интенсивным развитием промышленного производства цемента в атмосферу выбрасывается большое количество различных кислых веществ: оксидов серы, сероводорода и других сернистых газов, оксидов азота и т.д.

Перед промышленностью стоит задача утилизации кислых газов, которая должна решаться с точки зрения защиты окружающей среды, а также с точки зрения экономической рентабельности. В большинстве случаев выбросы кислых газов наносят большой ущерб растительности, животному миру и человеку, а также предприятиям, объектом городского хозяйства и транспорту.

Среди различных методов очистки газовых систем адсорбционные способы приобретают особое значение, т.к. только адсорбенты могут обеспечить практически полное улавливание примесей и при этом, очистку сразу от нескольких компонентов. Существующий ассортимент адсорбентов позволяет решить до 75%-ов всех задач газоочистки. Из существующего разнообразия адсорбентов наибольшей селективностью характеризуются цеолиты, из них высококремнистые. Природные цеолиты характеризуются достаточно кислотоустойчивостью и термостабильностью, что позволяет при высоких температурах вести процесс очистки газов, в состав которых в ходят агрессивные примеси: CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , N_xO_y , Cl_2 и др.

Высокая кислотоустойчивость высококремнистых природных цеолитов делает их незаменимыми поглотителями таких агрессивных газов, как оксиды азота, хлористого нитрозила и некоторых других. Эти цеолиты (клиноптилолит, морденит) как в процессе поглощения оксидов азота, так и в процессе регенерации не претерпевают никаких структурных изменений и могут быть многократно использованы для очистки газов азотнокислого производство. Селективную адсорбцию этих соединений объясняют не только молекулярно-

ситовым эффектом, но и специфическим характером взаимодействия между адсорбентам и адсорбатам.

Адсорбцию газообразных и жидких веществ - твёрдыми телами исследуют как статическим, так и динамическим методами.

В данной работе исследовалось возможность использования исходной формы клиноптилолита (месторождения Хандаки, Грузия) в процессе очистки воздуха, содержащего примесей оксидов азота (NO_2 и N_2O). Эксперименты проводились в динамических условиях на специально с конструированной лабораторной установке проточного типа.

После обработки данных, значения динамических характеристик процесса адсорбции нитрозных газов показало, что время защитного действия ($\tau_{\text{пр}}$) и величина работающего слоя сорбента (L_0) по NO_2 и N_2O отличны друг от друга. Это можно объяснить, различием в электронной структуре молекул этих соединений, которая определяет их стабильность и интенсивность взаимодействия с активными центрами цеолита. Молекулярно-ситовой эффект цеолита, вероятно не является определяющим в рассматриваемом процессе.

Таким образом, использование исходного клиноптилолита в установках по улавливанию нитрозных газов в отходящих газов является весьма перспективным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального Научного Фонда им. Ш. Руставели Грузии в рамках проекта №216800.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА TiO₂/КАОЛИНИТ

V. Bondarenko, M.L. Ruello, A.V. Бондаренко *, Б.А. Бондарев *,
Л.А. Дубинина **, Г.А. Петухова **

*Università Politecnica delle Marche , Via Brecce Bianche, 12, 60131 Ancona,
Италия,*

e-mail: v.bondarenko@univpm.it;

**Липецкий государственный технический университет, 398600*

г. Липецк, ул. Московская, д.30, e-mail: antonina.bondarenko@gmail.com

***ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина*

РАН 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, стр. 4,

[e-mail: petukhova@phycr.ac.ru](mailto:petukhova@phycr.ac.ru)

В настоящее время актуальной является стратегия обеспечения безопасности среды обитания человека, в том числе и за счет удаления поллютантов, одной из задач которой является AIR INDOOR QUALITY (AIQ) – качество воздуха внутренних помещений. AIQ включает много направлений, в том числе пассивную деградацию indoor поллютантов, которая подразумевает использование в строительных материалах таких функциональных добавок, которые будут физически и/или химически связывать поллютанты, а в идеальном случае – обеспечивать их деградацию до безопасных соединений. В качестве таких добавок в строительные материалы добавляют углеродные и минеральные сорбенты, химически-активные вещества, фотокатализаторы, среди которых важное место занимают материалы, содержащие диоксид титана.

Целью проводимых исследований является получение материала, который с одной стороны, обладал бы фотокаталитической и сорбционной активностью, а с другой был технологически и экономически доступен для производства на предприятиях строительной отрасли. Материал был получен осаждением гидроксида титана (IV) на каолинит из сернокислого раствора с последующей термообработкой для образования диоксида титана. В таблице 1 показаны условия синтеза материала, а в таблице 2 – состав полученных образцов. Анализ содержания основных компонентов показал, что при повышении температуры термообработке существенно снижается содержание серы, а титана - наоборот

Таблица 1. Условия синтеза материалов

Подложка	Условия приготовления материала			Обозначение образца материала	Выход, г/г каолинита
	Соотношение каолинит: реакционный раствор, г:мл	Температура термообработки, °С	Введенное количество титана в пересчете на TiO ₂ , мг / г каолинита		
Каолинит	1:3	600	87,52	K(1:3)-600	1,31
	1:6	600	175,05	K(1:6)-600	1,61
	1:3	750	87,52	K(1:3)-750	1,08
	1:6	750	175,05	K(1:6)-750	0,87

Таблица 2. Химический состав материалов TiO₂/каолинит

Образец материала	Состав, % масс					
	Al	Si	Fe	O	Ti	S
K(1:3)-600	19,06	18,01	1,70	50,72	3,04	7,47
K(1:6)-600	14,01	15,34	1,24	52,72	2,79	13,91
K(1:3)-750	21,47	18,44	2,30	44,40	11,67	1,72
K(1:6)-750	21,10	15,54	2,31	43,13	16,70	1,23

увеличивается. Так же варьируется отношение оксидов алюминия и кремния. Адсорбционные характеристики образцов исследовались для двух адсорбатов: воды и бензола. На рисунке 1 показаны изотермы сорбции-десорбции водяного пара при 25 °С, а в таблице 3 характеристики адсорбционной емкости. Материал обладает высокой емкостью по воде, форма десорбционной линии свидетельствует о химическом или полухимическом связывании воды (вероятно образование кристаллогидратов сульфатов алюминия, которые по результатам термогравиметрии разрушаются при температуре ниже 300°С).

Таблица 3. Адсорбционная емкость материалов TiO₂/каолинит по водяному пару

Образец материала	Емкость монослоя по БЭТ, ммоль/г	Равновесная статическая активность при P/Ps=1, мг/г
K(1:3)-600	3,85	337
K(1:6)-600	2,27	192
K(1:3) -750	3,50	162
K(1:6)-750	1,34	123

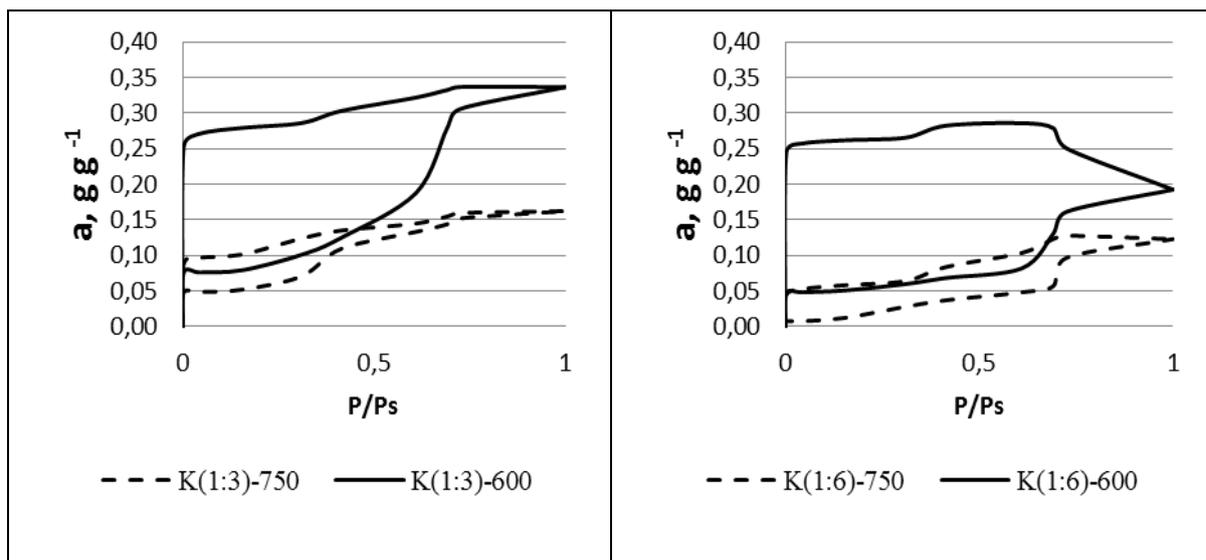


Рисунок 1- Изотермы сорбции-десорбции водяного пара при 25 °С

Изотермы адсорбции пара бензола имеют классическую форму, результаты измерений обработаны в координатах уравнения Дубинина-Радushкевича, результаты представлены в таблице 4. Также определены удельная поверхность по БЭТ и площадь поверхности мезопор. Удельная поверхность каолинита составляла 19 м²/г, существенного увеличения поверхности удалось добиться за счет формирования мезопористой структуры при термообработке 750 °С.

Таблица 3. Параметры внутренней структуры каолинит-база материалов.

Образец материала	Объем микропор W_0 , см ³ /г	Характеристическая энергия сорбции E_0 , кДж/моль	Ширина микропор x_0 , нм	Предельный сорбционный объем V_S , см ³ /г	Объем мезопор V_{me} , см ³ /г	Площадь удельной поверхности $S_{БЭТ}$, м ² /г	Площадь мезопор S_{me} , м ² /г
К(1:3)-600	0,018	13,4	0,75	0,053	0,035	37	26
К(1:6)-600	0,014	18,5	0,54	0,052	0,037	36	19
К(1:3)-750	0,026	12,9	0,77	0,130	0,103	74	60
К(1:6)-750	0,027	13,4	0,83	0,232	0,206	122	90

Исследование УФ-чувствительности материалов показало, что она несущественно уступает фоточувствительности материала Degussa P25.

**ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАГНИТООБРАБОТАННОГО
КЛИНОПТИЛОЛИТА ПРИ АДСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ВОДЫ**
Л.И. Бельчинская¹, Н.А. Ходосова¹, О.Ю. Стрельникова², Л.А. Новикова¹,
М.В. Анисимов¹, О.В. Воищева³

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им.
Г.Ф. Морозова»

394087, Россия, г. Воронеж, Тимирязева, 8, e-mail: chem@vglta.vrn.ru

²ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е.Жуковского и Ю.А.
Гагарина»

394064, Россия, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54 «А»

³Воронежский государственный аграрный университет имени императора
Петра I

394087, Россия, г. Воронеж, ул. Мичурина I

Получены ИК спектры образцов природного клиноптилолита и обработанного в магнитных полях: слабом импульсном магнитном поле (СИМП) и электромагнитном поле СВЧ (ЭМП СВЧ). Спектры получены для образцов до и после адсорбции паров формальдегида и воды. ИК спектр клиноптилолита описывается наличием характеристических частот с максимумами: 3577; 3406; 1616,9; 1193,7; 1052,6; 718,6; 523,9; 466,1 см⁻¹. Последние две частоты относятся к миграционным колебаниям (маятниковым, веерным, крутильным). Поглощение при высоких частотах дает специфическую картину, в которой валентные колебания свободной ОН группы проявляются в виде высокочастотного спектра 3577 см⁻¹ на фоне более чистой полосы поглощения при 3406 см⁻¹, возникающей за счет групп ОН, связанных межмолекулярными взаимодействиями молекул Н₂О со структурными элементами (пустотами) матрицы клиноптилолита. Формы этой полосы поглощения позволяют утверждать о взаимодействиях, реализуемых в открытых полостях и каналах цеолита. Деформационные колебания связанной ОН группы проявляются в виде четкой полосы поглощения при 1637 см⁻¹ средней интенсивности. Область 1200-1000 см⁻¹ характеризуется наложением нескольких полос поглощения колебаний в группах Al-O-Al, Si-O-Al, но четкая форма результирующего поглощения свидетельствует о небольшом наборе вариантов колебаний в этих структурных группах. Миграционные колебания в клиноптилолите проявляются в виде

четких полос при 466,1 и 524 см^{-1} .

Обработка клиноптилолита СИМП практически не отражается на спектральной картине, однако рассмотренные полосы поглощения имеют повышенную интенсивность. Области V_s ОН, V_s Al-O-Al, Si-O-Al, значительно шире, чем для необработанного цеолита.

Воздействие ЭМП СВЧ на клиноптилолит значительно меняет спектральную картину, особенно в области валентных колебаний ОН групп: полосы усиливаются и уширяются, захватывая интервал 3150-3500 см^{-1} , при этом вся область поглощения смещается в коротковолном направлении. Максимумы полос практически не идентифицируются, возможно, за счет большого набора межмолекулярных взаимодействий. Воздействие ЭМП СВЧ характеризуется несколькими факторами: 1) **тепловым эффектом** - СВЧ поле взаимодействует с молекулами воды (свободными и связанными) и происходят разрывы межмолекулярных связей ОН групп с активными центрами; 2) **термодиффузией** – испаряется большая часть молекул воды (связанных и свободных) на поверхности граней, в каналах по всему объему. В спектрах проявляются полосы поглощения ОН групп V_s ОН_{своб} $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$; 3) **изменением структуры матрицы** (в ее ближнем порядке) за счет упомянутых эффектов: активные центры становятся открытыми для участия во взаимодействиях с адсорбированными молекулами воды и формальдегида. Уширение полосы поглощения деформационных колебаний групп ОН подтверждает предположение об изменениях в структуре цеолита, приводящих к открытию новых активных центров для возможных реакций с адсорбатом. Поглощение в области 1100 – 1200 см^{-1} – уширенное и очень интенсивное – является следствием уже обозначенных причин.

Проанализированы ИК спектры образцов клиноптилолита после адсорбции паров формальдегида для образцов природного цеолита и после обработки в ЭМП СВЧ и СИМП. Воздействие СИМП приводит к некоторому усилению адсорбции, т.к. в спектре соответствующих образцов полосы поглощения характеристических колебаний имеют большую интенсивность и значительно уширены по сравнению с исходным клиноптилолитом.

Спектры магнитообработанного цеолита в ЭМП СВЧ и СИМП после адсорбции паров формальдегида в области валентных колебаний V_s OH групп резко отличаются. Интенсивность поглощения в этой области максимальна, но структура поглощения не прослеживается. Предполагается, что ЭМП СВЧ способствует разрыву межмолекулярных связей воды с активными центрами матрицы клиноптилолита, включая открытые полости и каналы. Увеличение числа активных центров позволяет сорбироваться большему числу молекул формальдегида. Полосы поглощения V_s OH_{своб} (1636 см^{-1}) и V Al-O-Al, Si-O-Al ($1000-1230 \text{ см}^{-1}$) имеют максимальную интенсивность, что подтверждает вывод о значительном наборе вариантов взаимодействия активных центров с формальдегидом.

ИК спектры магнитообработанного образца клиноптилолита после адсорбции паров воды проявляют аналогичную специфичность, однако в спектре исходного клиноптилолита полосы выше и шире, чем цеолита, активированного в СИМП. Это дает возможность предполагать, что импульсное магнитное поле снижает способность клиноптилолита к адсорбции паров воды.

Спектральная картина цеолита, обработанного в ЭМП СВЧ, после адсорбции H_2O характеризуется наличием четких полос поглощения связанных OH групп при 3755 и 3580 см^{-1} и связанных межмолекулярными взаимодействиями в виде уширенной размытой полосы без идентификации молекул в интервале $2560-3070 \text{ см}^{-1}$. Поглощение при 1630 см^{-1} (деформационные колебания связанных OH групп) отсутствуют, или просто не проявляются на фоне интенсивного поглощения в этой области.

Полоса поглощения за счет колебаний в структурных элементах Al-O-Al, Si-O-Al четкая по форме, средней интенсивности, смещена в низкочастотную область, имеет максимум при 1022 см^{-1} . Специфично проявляются и миграционные колебания: структура полос не проявляется, как это имело место для всех других образцов, полоса широкая в интервале $400-600 \text{ см}^{-1}$. Вероятно, обработка ЭМП СВЧ создает возможность для увеличения числа степеней свободы для колебательных движений групп OH.

СООТНОШЕНИЕ АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИРОДНЫХ, ИСКУССТВЕННЫХ И МАГНИТООБРАБОТАННЫХ СОРБЕНТАХ

Л.И. Бельчинская, Л.А. Новикова, Н.А. Ходосова, М.В. Анисимов
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет» им.
Г.Ф. Морозова, 394087, г. Воронеж, Тимирязева, 8, chem@vglta.vrn.ru

Управлять поверхностными свойствами и сорбционной активностью сорбентов возможно не только их химической модификацией, термической и механической активацией, но и воздействием электромагнитного поля (ЭМП) различного вида (электромагнитное поле сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ), слабое импульсное магнитное поле (СИМП) и др.). В [1, 2] показано наличие значимого эффекта предварительной обработки алюмосиликатных сорбентов в ЭМП СВЧ и СИМП, проявившегося в увеличении адсорбционной емкости к парам воды и формальдегида, а также изменении селективности сорбции в зависимости от типа применяемого ЭМП.

Целью данной работы явилась характеристика адсорбционной и десорбционной способности формальдегида на поверхности алюмосиликатных сорбентов, предварительно активированных в электромагнитных полях СВЧ и СИМП.

Объектами исследования являлись образцы природного цеолита (Цт) Словацкого месторождения (95% клиноптилолит, 5% иллит), природный слоистый минерал каолинит (Каол), аморфный кремнезем аэросил А-300. Обработка сорбентов в ЭМП СВЧ проводилась, используя бытовую печь СВЧ в течение 4 мин [3] при мощности 800 Вт (частота 2450 МГц). Используя лабораторную установку [4] обрабатывали образцы в СИМП (время обработки 30 с) со следующими параметрами: магнитная индукция $B=71$ мТл; полусинусоидальные импульсы длительностью $\tau=10$ мкс, частотой $f=50$ Гц; периодом следования $T=10$ мс. Для сравнения также проводили термическую активацию образцов: Цт при 453 К; Каол и А-300 при 433 К, что соответствовало максимальной адсорбции паров формальдегида.

Удельную адсорбцию и десорбцию паров формальдегида в смеси с парами воды определяли весовым методом [1, 2] при температуре 293 К и

времени установления равновесия 24 ч. Долю необратимой сорбции (γ , %) рассчитывали по формуле

$$\gamma = \frac{a_n}{a_{\max}} \cdot 100, \%$$

где $a_n = a_{\max} - a_{des}$ – количество формальдегида, необратимо связанного сорбентом, мг/г; a_{des} – количество десорбированного формальдегида, мг/г; a_{\max} – величина максимальной адсорбции, мг/г.

Данные таблицы свидетельствуют о слабо выраженных адсорбционных свойствах изучаемых сорбентов без предварительной активации. Активирующее действие термообработки и воздействия ЭМП проявляется в существенном (7-12 раз) возрастании адсорбционной емкости сорбентов к парам формальдегида.

Таблица. Значения адсорбции, десорбции и доли необратимой сорбции формальдегида природным, искусственным и активированными сорбентами

Образец	Адсорбция, мг/г				Десорбция, мг/г			Доля необратимой сорбции (γ), %		
	Без обработки	Термо	ЭМП СВЧ	СИМП	Термо	ЭМП СВЧ	СИМП	Термо	ЭМП СВЧ	СИМП
Цт	7	44	40	51	22	14	0	55	65	100
Каол	2	20	20	24	11	9	2	50	55	92
А-300	8	55	61	12	18	15	3	64	75	75

Степень активирующего воздействия различных видов предварительной обработки (термо, ЭМП СВЧ, СИМП) неодинакова для исследуемых сорбентов, что определяется как химическим составом, структурой сорбента, так и механизмом воздействия. Отметим, что активирующее воздействие термообработки и ЭМП СВЧ примерно одинаково для образцов Цт и А-300 (увеличение адсорбции в 6-7 раз), и наибольшее для образца Каол (10 раз). Воздействие СИМП на образцы природных минералов Цт и Каол, обладающих кристаллической каркасной и слоистой структурой соответственно, несколько превосходит воздействие термообработки и ЭМП СВЧ, приводя к росту адсорбции формальдегида в 7 (для Цт) и 12 раз (для Каол). В тоже время, для образца А-300 (аморфная структура SiO_2) СИМП в наименьшей степени активировало поглотительную способность сорбента.

Значения количества десорбированного формальдегида также свидетельствуют о различной степени влияния предварительных обработок на свойства сорбента. Как следует из таблицы, наибольшее количество формальдегида десорбируется с поверхности термообработанных сорбентов, и наименьшее в случае образцов, подвергшихся воздействию СИМП. Очевидно, что вклад физической адсорбции в случае термообработанных сорбентов выше, по сравнению с магнитноактивированными сорбентами. Доля необратимой сорбции формальдегида возрастает при переходе от термической обработки сорбентов к ЭМП СВЧ и затем к СИМП. По-видимому, воздействие электромагнитного поля способствует образованию более прочных связей между адсорбентом и адсорбатом, в отличие от термического воздействия. Примечательно, что именно воздействие короткими импульсами слабого электромагнитного поля приводит к подавлению десорбционных процессов (для Каол и А-300) и даже полному их отсутствию (для Цт). Проведенные исследования позволяют использовать электромагнитное воздействие в качестве мощного инструмента регулирования адсорбционно-десорбционных процессов.

Литература

1. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Bityutskaya L.A. Adsorption of Formaldehyde at Mineral Nanoporous Sorbents Exposed to a Pulse Magnetic Field // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 2. P. 203.
2. Анисимов М.В., Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И. Сравнительная эффективность активации природных наполнителей клеевых композиций при термообработке и в электромагнитных полях // Воронежский научно-технический вестник. 2014. № 1 (7). С. 4.
3. Бельчинская Л.И., Вариводин В.А., Анисимов М.В. Способ получения сорбента. Патент РФ № 2475300, опубл. 20.02.2013.
4. Бельчинская Л. И., Битюцкая Л. А., Ходосова Н. А. Способ получения сорбента. Патент РФ № 2408422, опубл. 10.01.2011.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБИРУЮЩИЕ ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСУШКИ ВОЗДУХА

Л.А. Славина, В.Н. Соловей, М.Л. Подвязников, В.В. Самонин
*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Кафедра химии и технологии материалов и изделий
сорбционной техники, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26
e-mail: samonin@lti-gti.ru*

Осушка газов, выполняющих функцию технологических сред, имеет важное практическое значение в производстве. Это связано с тем, что многие технологические процессы крайне чувствительны к высокому содержанию паров воды в этих средах. Для эффективной работы приборов и устройств необходимо поддерживать оптимальное значение влажности газовых сред. Решением этой задачи является использование различных методов осушки. Наиболее эффективным и универсальным методом является адсорбция с использованием пористых сорбирующих материалов. Однако в настоящее время в связи с интенсивным использованием сорбентов в различных технологических процессах к ним предъявляются более жесткие требования. Такие как высокая прочность, отсутствие пыления, равномерность распределения, возможность размещения в конструкциях сложной конфигурации. Эти проблемы решаются созданием новых сорбционно-активных материалов в виде конструкционных изделий функционального назначения – адсорбционных блоков.

Одной из основных задач исследования – получение сорбирующего изделия в виде закрепленной в обечайке адсорбера шихты мелкопористого силикагеля марки КСМГ. Методика получения блоков заключалась в проливе связующего через насыпную шихту при постоянном продуве воздуха с дальнейшей термообработкой. В качестве связующего использовались 1 % (мас.) водные растворы полиакриламида (ПАА) и поливинилового спирта (ПВС).

Осушку влажного воздуха проводили в динамических условиях в адсорбере диаметром 2,5 см и высотой слоя 22 см при следующих условиях: температура $(24 \pm 1,5)$ °С; относительная влажность воздуха (90 ± 1) %; объемный расход воздуха 2,5 л/мин. Процесс осушки воздуха осуществляли до

появления за слоем сорбента проскоковой концентрации – абсолютной влажности воздуха $0,3 \text{ г/м}^3$. Регенерацию проводили в сушильном шкафу с постоянным продувом воздуха при температуре $180 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследований по осушке влажного воздуха на блочных изделиях и насыпной шихте в циклических процессах сорбции – десорбции

Образец	Цикл	Температура, $^\circ\text{C}$	Абсолютная влажность воздуха, г/м^3	Время защитного действия, мин	Динамическая емкость, мг/г
Блок с 1 % ПАА	1	24	18,9	117	69
	20	23	18,7	90	53
Блок с 1 % ПВС	1	23	18,7	240	107
	20	24	20,8	135	74
	30	25	20,8	90	63
Насыпная шихта	1	23	16,7	166	82
	20	22,5	18,1	182	89
	30	24	19,7	90	61

Из полученных результатов видно, что после проведения первого цикла сорбции на блочном материале наилучшие результаты наблюдаются у изделия с применением в качестве связующего ПВС (время защитного действия – 240 мин, динамическая емкость – 107 мг/г) по сравнению с изделием с ПАА (117 мин, 69 мг/г) и насыпной шихтой (166 мин, 82 мг/г). Значительно ухудшаются сорбционные свойства блочного изделия с ПАА связующим после 20 циклов сорбции – десорбции: время защитного действия составляет 90 мин, а динамическая емкость – 53 мг/г. Вероятно, это связано с тем, что полимерное связующее ПАА претерпевает термическую деструкцию в области повышенных температур ($180 \text{ }^\circ\text{C}$) во время регенерации, что приводит к старению материала в процессе эксплуатации и исключает необходимость в последующих исследованиях данного материала. Сорбционные свойства блочного материала с ПВС связующим к 30 циклу (90 мин, 63 мг/г) сопоставимы со свойствами насыпной шихты (90 мин, 61 мг/г), что позволяет использовать ПВС связующее

для осуществления многоциклового продолжительной эксплуатации блочного сорбирующего материала на основе силикагеля.

На следующем этапе процесс осушки воздуха на блочном сорбенте с ПВС связующим осуществлялся при переходе к другим параметра адсорбера (диаметр адсорбера 3,9 см, высота слоя 35 см). В ходе эксперимента было выявлено повышение времени защитного действия на 18 % и увеличение динамической емкости блочного сорбента с ПВС связующим на 26 % по сравнению с насыпной шихтой (время защитного действия – 218 мин, динамическая емкость – 91 мг/г).

Поскольку использование блочных сорбирующих материалов предполагается при различных условиях окружающей среды, появилась необходимость в исследовании процесса осушки воздуха в критических условиях (повышенная влажность и температура воздуха), ведь повышение температуры в значительной степени снижает эффективность осушки. Эксперименты проводились в воздушном термостате при следующих условиях: температура 60 °С; относительная влажность воздуха (90 ± 1) %; объемный расход воздуха 0,8 л/мин; просоковая концентрация 0,3 г/м³. Регенерация осуществлялась с постоянным продувом воздуха в сушильном шкафу в течение 2-х часов при температуре 180 °С. В ходе исследований выявлено повышение динамической емкости блочного изделия с ПВС связующим на 68 % по сравнению с насыпной шихтой, емкость которой составила всего лишь 65 мг/г. Можно предположить, что большая динамическая емкость (109 мг/г) изделия связана с адсорбционными способностями не только силикагеля, но и пленки ПВС. Однако стоит отметить, что время защитного действия как блока, так и насыпной шихты составляет 98 мин.

Таким образом, в ходе проведения исследований в различных термодинамических условиях, показана возможность использования в качестве связующего 1 % (мас.) ПВС для получения блочных изделий для осушки воздуха и их дальнейшего применения в более крупных устройствах, используемых в промышленности.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГИДРОФОБИЗОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

Т.М. Рощина, Н.К. Шония, М.С. Лагутова

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

e-mail: 2474747@[mail.ru](mailto:2474747@mail.ru); nkshonija@rambler.ru

Гидрофобизация поверхности различных материалов находит широкое применение в разнообразных областях традиционных и самых современных технологий. К самым эффективным гидрофобизирующим модификаторам относят полифторалкил- и алкилсиланы, а также полиметилсилоксаны [1]. К преимуществам последних относятся, в частности, доступность, высокая термическая стойкость, химическая и биоинертность. В то же время известно, что привитые длинноцепочечные слои алкилсиланов на твердых телах обладают олеофильными свойствами.

Для сравнительной характеристики олеофобности нанометровых покрытий с олигодиметилсилоксановыми (ODMS), гексадецильными (C_{16}) и перфторгексильными (CF) группами, химически привитыми к поверхности кремнезема, методами газовой хроматографии (ГХ) и статической адсорбции на образцах определены термодинамические характеристики адсорбции насыщенных и ароматических углеводородов.

К преимуществам применения ГХ относятся высокая чувствительность, возможность исследования проб в нг и даже пг количествах, когда взаимодействием адсорбат-адсорбат можно пренебречь. ГХ позволяет сравнительно быстро в сопоставлении с адсорбционно-статическими и, тем более, калориметрическими методами определить теплоты и энтропии адсорбции широкого набора тестовых молекул. Но поскольку ГХ – метод динамический, то необходимым условием подтверждения возможности применения ГХ для определения термодинамических величин является отсутствие зависимости удерживаемых объемов V_a , рассчитанных из измеряемых в ГХ опыте данных, от скорости газа-носителя. В работе это было подтверждено для всех образцов, и, например, V_a гептана и бензола на кремнеземе с ODMS слоем сохраняли постоянное значение (в пределах 1-2%)

при изменении скорости потока от 11 до 32 мл/мин. Эти данные позволили принять, что V_a равны константам Генри адсорбционного равновесия K_T .

Показано, что K_T и теплоты адсорбции q *n*-алканов на C_{16} (плотность привитого слоя C , групп/нм², =2.8) мало отличаются от величин на исходном носителе, что обусловлено сильным дисперсионным взаимодействием с длинными привитыми радикалами, на ODMS-1 ($C=4.5$ диметилсилоксановых групп) снижаются, а самые малые значения получены на CF ($C=2.1$). Интересно, что на ODMS-2 ($C=5.1$) q *n*-алканов чуть выше, чем на исходном носителе, а K_T в ≈ 2 раза ниже. Расчет стандартных энтропий адсорбции, которые на ≈ 5 Дж/моль·К меньше на ODMS-2, позволяет интерпретировать этот факт как снижение подвижности молекул в привитых слоях такого типа, вероятно, в заметной степени образованных «арочными» структурами. K_T бензола, толуола и этилбензола уменьшаются в следующем ряду: $C_{16} > ODMS-2 > ODMS-1 > CF$, хотя q аренов на C_{16} , как и на CF, несколько ниже, чем на олигодиметилсилоксановых слоях.

Анализ результатов адсорбционно-статического исследования показывает, что при 298 К гексадецильные слои существенно сильнее адсорбируют гексан и бензол, чем олигодиметилсилоксановые. При этом, как и в случае ГХ эксперимента, изотермы углеводородов лежат выше на образце ODMS-2 с более высокой концентрацией привитых групп.

В целом полученные результаты показывают, что по степени олеофобизации поверхности олигодиметилсилоксановые слои существенно превосходят гексадецильные, но уступают полифторалкильным. Однако, учитывая высокую стоимость фторсодержащих реагентов и более жесткие требования к условиям синтеза, по-прежнему остается актуальным применение эффективных метилсилоксановых модификаторов.

Литература

1. Ma M., Hill R.M. // Curr. Opinion Colloid Interface Sci. 2006. V. 11. P. 193.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии на 2017 г. 17 - 03-460 - 18.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРОВ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫМИ СЛОЯМИ НА НАНОПОРИСТОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

Т.М. Рощина, Н.К. Шоня, А.Б. Никольская

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: 2474747@mail.ru; nkshonija@rambler.ru*

Диметилсилоксаны давно и успешно применяются во многих областях индустрии, т.к. они высокоэффективны при создании устойчивых к воздействию высоких температур и окислению покрытий, обладающих рядом полезных свойств: антикоррозионными, водоотталкивающими, антифрикционными, диэлектрическими, хроматографическими.

Известны литературные данные, характеризующие параметры пористой структуры кремнеземов с химически привитыми олигодиметилсилоксановыми (ODMS) слоями по адсорбции азота, а также результаты исследования аналогичных слоев на плоских кремниевых пластинках с помощью определения краевого угла смачивания для различных жидкостей [1]. Однако сведения об адсорбции паров молекул, способных к образованию сравнительно прочной водородной связи и диполь-дипольному взаимодействию в системах с участием ODMS весьма ограничены [2].

В работе методом газовой хроматографии в области предельно малых заполнений поверхности образцов с ODMS слоями (концентрация диметилсилоксановых групп $\approx 5 \text{ нм}^{-2}$) на нанопористом кремнеземе (эффективный диаметр пор 30-50 нм) определены константы Генри K_T в интервале температур 353 ÷ 423 К соединений, в состав которых входили эфирные, гидроксильные, ацетонитрильная, нитро- и кетонная группы. Показано, что модифицирование резко снижает адсорбцию всех исследованных полярных соединений, что обусловлено замещением и экранированием силанольных групп поверхности носителя. Обнаружено, что обычно при расположении температурной зависимости K_T молекулы, способной к сильному специфическому взаимодействию, между K_T двух гомологов *n*-алканов, наклон зависимости и, следовательно, теплота адсорбции для такой молекулы выше,

чем у n -алкана. Например, K_{Γ} (гептана) $<$ K_{Γ} (диэтилового эфира (ДЭ)) $<$ K_{Γ} (октана), но q (октана) меньше q (ДЭ) на 8 кДж/моль. При этом такое различие в значениях q выше для молекул, способных к образованию более сильных водородных связей, включая спирты. Индексы Ковача, слабо зависящие от дисперсионных взаимодействий, на ODMS значительно ниже, чем на носителе, но выше, чем на образце с плотным слоем (2.8 нм^{-2}) гексадецильных групп (C_{16}). Следовательно, при высоких температурах и низких концентрациях адсорбата на поверхности ODMS проявляются взаимодействия с остаточными силанольными группами, которые менее заметны на C_{16} .

Однако результаты исследования адсорбции воды статическим методом при 298 К показывают, что ODMS покрытия не менее эффективно экранируют остаточные силанолы носителя в сравнении с C_{16} : при $p/p_0 \rightarrow 1$ максимальное количество адсорбированной воды на исследованных образцах $< 4 \text{ мкмоль/м}^2$. Это согласуется с определением угла смачивания водой, который на ODMS и C_{16} кремниевых пластинках ≈ 105 град. Экспозиция в насыщенных парах воды в течение 4-х месяцев незначительно ухудшает гидрофобность покрытия и при $p/p_0 \rightarrow 1$ максимальное количество адсорбированной воды на образце ODMS не превышает 7 мкмоль/м^2 , оставаясь ниже предельного значения емкости условного идеализированного монослоя.

Литература

1. Kazakevich, Y.V.; Fadeev, A.Y. *Langmuir*. 2002. 18. 3117.
2. Шония Н.К., Роцина Т.М., Никольская А.Б. и др. // ЖФХ. 2010. Т. 84. С. 2131.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии на 2017 г. 17 - 03-460 - 18.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА И БЕНЗИМИДАЗОЛА НА ОКТАДЕЦИЛСИЛИКАГЕЛЕ И СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

Шафигулин Р.В., Ядрова А.А., Буланова А.В., Белоусова З.П.

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (национальный исследовательский университет), Самара, Московское шоссе, 34, 443086

shafiro@mail.ru

Механизмы сорбции из жидких растворов на неполярных адсорбентах изучены в настоящее время не полностью и исследования в данном направлении ведутся интенсивно российскими и иностранными учеными. Выявление взаимосвязи термодинамических характеристик жидкофазной сорбции соединений различной структуры на неполярных адсорбентах различной природы с их физико-химическими характеристиками позволяет решать теоретические и прикладные задачи в адсорбции. Актуальным является вопрос о термодинамических компенсационных эффектах процессов сорбции для близких по структуре органических соединений.

Целью настоящего исследования являлось исследование термодинамики сорбции производных бензимидазола и адамантана на октадецилсиликагеле и сверхсшитом полистироле из водно-органических растворов с применением обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

Объектами исследования являлись производные бензимидазола и адамантана. Чистота и структура соединений подтверждены методами ТСХ, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Хроматографический эксперимент проводили для предельно разбавленных растворов сорбатов в линейной области изотермы сорбции (область Генри). Использовали микроколоночный жидкостный хроматограф «Милихром А-02» с УФ-спектрофотометрическим детектором. Для расчета эффективных термодинамических характеристик сорбции использовали температурную зависимость фактора удерживания:

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \varphi = -\frac{\Delta H}{RT} + A$$

где ΔH и ΔS – энтальпия и энтропия процесса перехода сорбата из объемной фазы в фазу сорбента; φ – фазовое отношение в хроматографической колонке; A – энтропийная составляющая процесса сорбции. Погрешность расчета термодинамических величин не превышала 5%. С использованием программного пакета *Gaussian 09* проведена оптимизация геометрии молекул и проведено распределение электронной плотности методом функционала плотности в базисе *6-311++G(d,p)* с использованием гибридного функционала *B3LYP*.

В работе изучены энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости процесса сорбции производных бензимидазола и адамантана в системах «водно-метанольный (ацетонитрильный) раствор – октадецилсиликагель (сверхсшитый полистирол)». Показано, что с увеличением объемного содержания органического модификатора зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей характеризуются более высокими коэффициентами детерминированности, что косвенно указывает на реализацию истинной термодинамической компенсации. Показано, что хлорсодержащее фениламидное производное адамантана (для производных адамантана) выпадает из энтальпийно-энтропийной компенсационной зависимости. Это связано с усилением π - π -взаимодействий между ароматическими фрагментами данного сорбата и сверхсшитого полистирольного сорбента, а также со специфическими взаимодействиями внешней электронной оболочки атомов хлора с ароматическими структурами сверхсшитого полистирола. Изучено влияние состава водно-органического раствора на сорбцию изучаемых молекул на октадецилсиликагеле и сверхсшитом полистироле. Показано, что в системе со сверхсшитым полистиролом при увеличении содержания органического модификатора в элюенте сорбция большинства производных адамантана сопровождается увеличением $|\Delta H|$. В системе с октадецилсиликагелем сорбция

большинства исследуемых бензимидазолов при увеличении доли органического модификатора в целом сопровождается снижением $|\Delta H|$.

Изучено влияние на термодинамические характеристики сорбции физико-химических параметров молекул производных бензимидазолов. Показано, что линейная корреляционная зависимость отсутствует, однако тенденция к возрастанию $|\Delta H|$ при увеличении площади поверхности молекул, объема и поляризуемости наблюдается. Установлено, что на сорбцию объемных молекул бензимидазолов на октадецилсиликагеле и сверхсшитом полистироле сильно влияет их конформация.

Работа поддержана грантом РФФИ №16-33-00707 мол_a

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕЗОФАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Л.В. Григорьева, В.В. Далидович

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет) 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,
e-mail: sekretar_sorbentov@mail.ru*

Огромный интерес к мезопористым мезофазным материалам (МММ) обуславливается перспективами их потенциального использования. В последнее время приобретает значение также возможность придания им формы с целью повышения эксплуатационных характеристик и воздействие на их поверхность с целью модификации их свойств.

Мезопористый мезофазный материал типа МСМ-41 получали при следующих условиях: источник силикатного материала – раствор силиката натрия ($n = 2,2$; $C = 40\%$ (м.д.); $\rho = 1,3 \text{ см}^3/\text{г}$); темплат – цетилтриметиламмония бромид ($C = 3\%$ (м.д.), фирма «ACROS Organics» (Бельгия)). Синтез проводился в кислой среде. В качестве осадителя использовалась серная кислота ($C_{\text{с.к-та}} = 10\%$ (м.д.)). Соотношение $m_{\text{сил.мат.}} : m_{\text{с.к-ты}}$ составляло $1 : 1$. Содержание раствора темплата в реакционной смеси составляло $0,3\%$ (м.д.). Осадок подвергали гидротермальной обработке при температуре $90-100^{\circ}\text{C}$ в течение $90-120$ мин и высушивали при температуре $120-180^{\circ}\text{C}$. Отгонка темплата осуществлялась при температуре 550°C в течение 5 ч.

В работе были проведены попытки модифицирования МММ микроколичествами фуллеренов с целью улучшения сорбционных свойств (МММФ).

В качестве модифицирующего агента использовался водный раствор смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} с концентрацией 40 мкг/л .

Введение модификатора в раствор силиката натрия проводилось перед стадией осаждения его раствором серной кислоты, одновременно с введением темплата в реакционную смесь.

Результаты исследования сорбционных характеристик полученных порошковых материалов приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Характеристики МММ исходного и модифицированного

материал	W_s (C_6H_6), cm^3/g	$V_{ми}$, cm^3/g	$V_{ме}$, cm^3/g	$V_{ма}$, cm^3/g	V_{Σ} , cm^3/g	$S_{уд}$, m^2/g	$A_{Cu^{2+}}$, мг/л
МММ	0,66	0,11	0,55	0,11	0,77	1085	49
МММФ	0,74	0,11	0,63	0,14	0,88	1320	54
силикагель	0,57	0,22	0,36	0,04	0,62	608	73

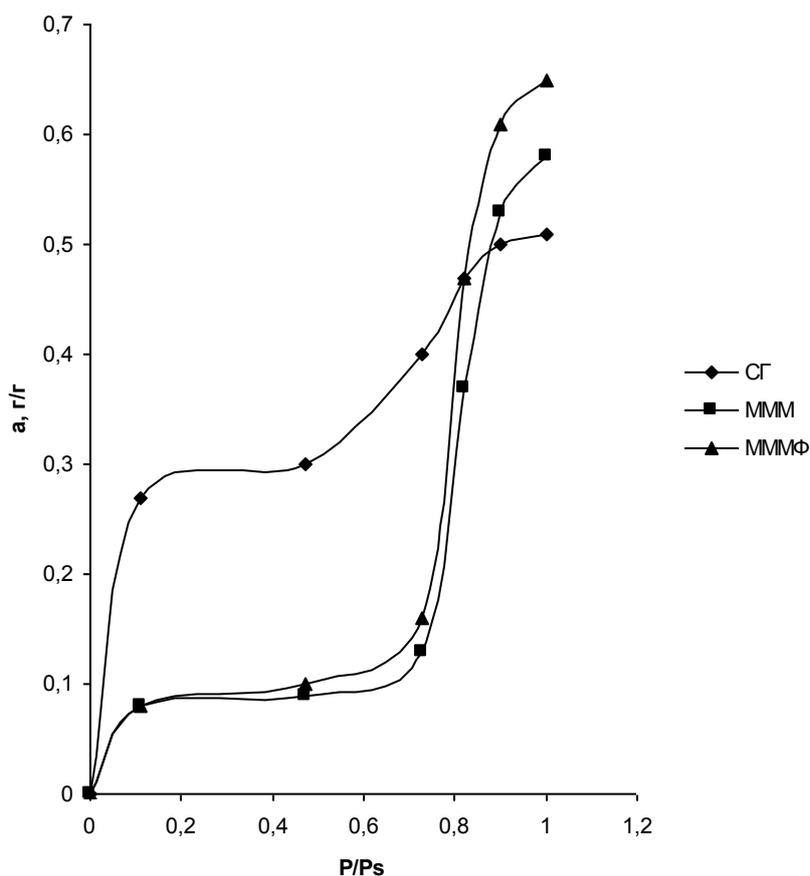


Рисунок 1 — Изотермы адсорбции паров бензола для порошковых образцов МММ и МММФ

Видно, что ведение фуллеренов заметно влияет на вид изотермы адсорбции в области высоких относительных давлений. Модификация фуллеренами увеличивает емкость образца на 12%, приводит к росту величины удельной поверхности и объема пор, в основном за счет мезопор.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Al-VTC

М.К. Батракова, А.В. Школин, О.В. Соловцова, А.А. Фомкин, А.Ю. Цивадзе
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: batrakovamk@mail.ru

В течение последних лет активно изучается новый класс пористых материалов – металлоорганические каркасные структуры (MOF-структуры) [1]. В них ионы металлов или металлосодержащих кластеров (обычно обозначаемых, как вторичные строительные блоки) связаны полиорганическими лигандами.

По данным [2] наиболее высокая удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}} = 1045 \text{ м}^2/\text{г}$ получена у образца Al-VTC. Площади поверхности уменьшаются в ряду ионов $\text{Al} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ga}$. MOF на основе алюминия показали хорошую термическую стабильность. Тримезиновая кислота (1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота (HЗBTC)) является одним из наиболее часто используемых органических лигандов для формирования структур пористых MOF с широкими порами [3].

В работе синтезирован образец MOF состава Al-VTC, на основе известной методики [4] с некоторой модификацией. Тримезиновую кислоту (1,3,5 – бензолтрикарбоновую кислоту (HЗBTC)) и кристаллогидрат нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в органическом растворителе N,N-диметилформамиде. Затем раствор тримезиновой кислоты по каплям приливали к раствору нитрата алюминия. Синтез вели при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке с периодическим нагревом. Образующийся золь белого цвета помещали в аналитический автоклав с фторопластовым стаканчиком. Синтез вели при температуре $130 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней. Образующийся осадок с химической формулой $\text{C}_9\text{H}_3\text{AlO}_6$ отделяли от маточного раствора методом вакуумного фильтрования, многократно промывая горячим растворителем N,N-диметилформамидом. Образцы сушили при комнатной температуре в течение трех дней, а затем в сушильном шкафу при температуре $130 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток.

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 Al-BTC установлено: площадь удельной поверхности $S_{БЭТ} = 1422 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем микропор $W_0 = 0,59 \text{ см}^3/\text{г}$, средний эффективный радиус микропор $r_0 = 0,82 \text{ нм}$. Образец обладает высокой стандартной характеристической энергией адсорбции $E_0 = 14,6 \text{ кДж/моль}$, что может благоприятно сказаться на адсорбции метана, водорода и других, энергетически важных газов.

Литература

1. *M. Eddaoudi, J. Kim, N.L. Rosi et al. // Science 295 (2002) 469–473.*
2. *T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard et al. // Chemical Eng. Journal 10 (2004) 1373–1382.*
3. *C. Volkringer, T. Loiseau et al. // Materials Research Bulletin , 41 (2006) 948–954.*
4. *D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi// Materials Research Bulletin, 64 (2008) 8553–8557.*

МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛОСИЛИКАТЫ ТИПА МСМ -41 ДЛЯ ПАРЕНТЕРАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Т.Ф. Кузнецова, Ю.Д.Савка, А.И. Иванец

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

9/1, ул. Сурганова, г.Минск, 220072, РБ

kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

Наиболее широко исследуемым для биомедицинских приложений является кремнеземный материал типа МСМ-41, сочетающий высокую удельную поверхность (до 1500 м²/г) и большой объем цилиндрических мезопор (до 1,8 см³/г) с их узким распределением по размерам (2-5 нм) и двумерной (2D) гексагональной (*p6m*) упорядоченностью. Возможность функционализации его поверхности *s*- и *d*-металлами и органическими группами, совместимость с гидрофобными и гидрофильными молекулами, большая сорбционная емкость при «загрузке» лекарством и биосовместимость играют важную роль в пероральной и в парентеральной, т.е. инъекционной, доставке лекарственных препаратов. Инъекционное введение имеет ряд преимуществ, среди которых, помимо быстроты действия и точности дозировки – поступление лекарства в кровь в неизменном виде. Основные задачи настоящей работы – получение мезопористых металлосиликатных порошков типа МСМ-41, перспективных в нанобиотехнологии и наномедицине в качестве контейнеров для парентеральной доставки лекарства, и их исследование методами седиментометрии и газовой адсорбции. Конечная цель – изучение *in vivo* противоопухолевого эффекта нанокомпозигов хемотерапевтических агентов с металлосиликатными частицами в онкологической практике.

Супрамолекулярным темплатом в жидкофазном синтезе металлосиликатов служил хлорид цетилпиридиния, катализатором – основание, источниками кремния(IV), титана(IV) и магния – метасиликат натрия, сульфат титанила и хлорид магния соответственно. Полученные металлосиликатные ксерогели подвергали термообработке на воздухе в течение 2 ч при 923 К. Распределение масс частиц порошков по размерам определяли седиментометрически на фотоседиментометре ФСХ-4 с использованием для расчетов уравнений Бугера-Ламберта-Берра и Стокса. Текстуру образцов

оценивали удельными характеристиками площади поверхности и объема пор, а также *DFT*-распределением пор по размерам, вычисленными из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, измеренных на анализаторе площади поверхности и пористости *ASAP 2020MP*. Для расчетов использовали методы Гурвича, Барретта-Джойнер-Халенды, БЭТ и *t*-графика.

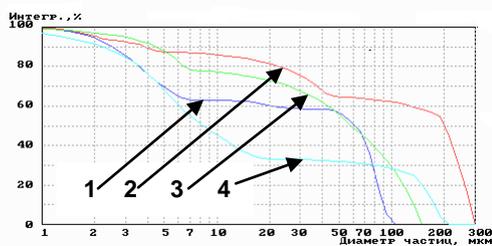


Рис. 1. Интегральное распределение масс частиц прокаленных при 923 К титаносиликатного (1, 2) и магневосиликатного (3) порошков с молярным соотношением металл / Si: 1, 3 – 25/75; 2 – 15/85; 4 – 0, – суспендированных в физиологическом

Введение металлов в анионный каркас кремнезема влияет на размер и распределение частиц по размерам (рис.1). В порошке 4 исходного кремнезема доминируют микрочастицы диаметром 4,0 мкм, в титано- и магневосиликатном порошках 1 и 3 – 3,0-5,5 мкм. В порошке титаносиликата 2 регистрируется бимодальное распределение частиц с преобладающими размерами 1,5 и 4,0 мкм. Помимо микрочастиц, все суспензии содержат частицы диаметром < 1 мкм.

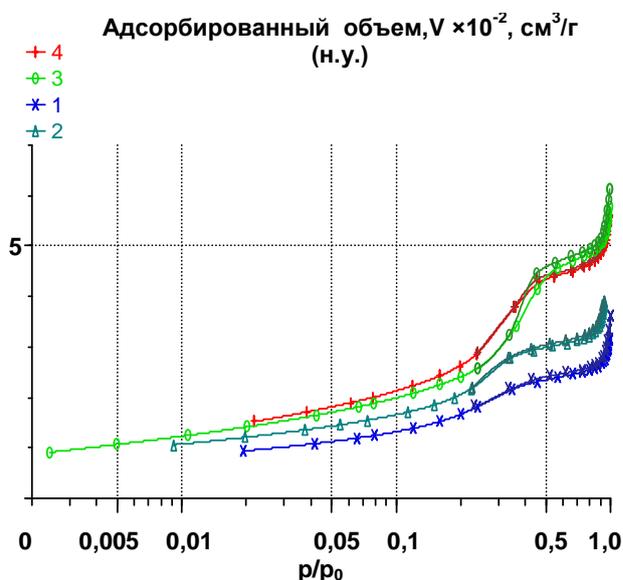


Рис. 2. Логарифмические изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота титаносиликатным (1, 2) и магневосиликатным (3) порошками с соотношением металл / Si: 1, 3 – 25/75; 2 – 15/85; 4 – 0.

Форма изотерм на рис. 2 характерна для *MCM-41*. В отличие от кремнезема 4 в металлосиликатах 1-3 более развиты третичные мезопоры с

Образцы демонстрируют всего один дифракционный пик в малоугловой области рассеяния рентгеновских лучей. По рефлексу $d_{100} = 4,1204$ нм в них идентифицируются «мезопористые молекулярные сита»

типа *MCM-41* с гексагональной структурой цилиндрических пор. Соли металлов вызывает переориентацию структуры трубчатой мезофазы *MCM-41*, приводя в основном к ее разупорядочению.

Таблица. Удельная поверхность, удельный объем и гидравлический диаметр пор,

$$D_p = V_p/A, \text{ металлосиликатов}$$

№	$A_{BET},$ M^2/Γ	$A_L,$ M^2/Γ	$A_{ext},$ M^2/Γ	A_{BZH} $ads,$ M^2/Γ	A_{BZH} $des,$ M^2/Γ	V_{sp} $ads,$ cm^3/Γ	V_{sp} $des,$ cm^3/Γ	V_{BZH} $ads,$ cm^3/Γ	V_{BZH} $des,$ cm^3/Γ	$D_{ads},$ нм	$D_{des},$ нм	D BZH $ads,$ нм
1	626	894	792	334	343	0,476	0,515	0,425	0,427	3,0	3,3	5,1
2	737	1025	862	500	513	0,582	0,591	0,487	0,490	3,2	3,2	3,9
3	888	1250	954	1020	1078	0,880	0,915	1,067	1,059	4,0	4,1	4,2
4	979	1378	1242	888	888	0,843	0,853	0,806	0,815	3,4	3,5	3,7

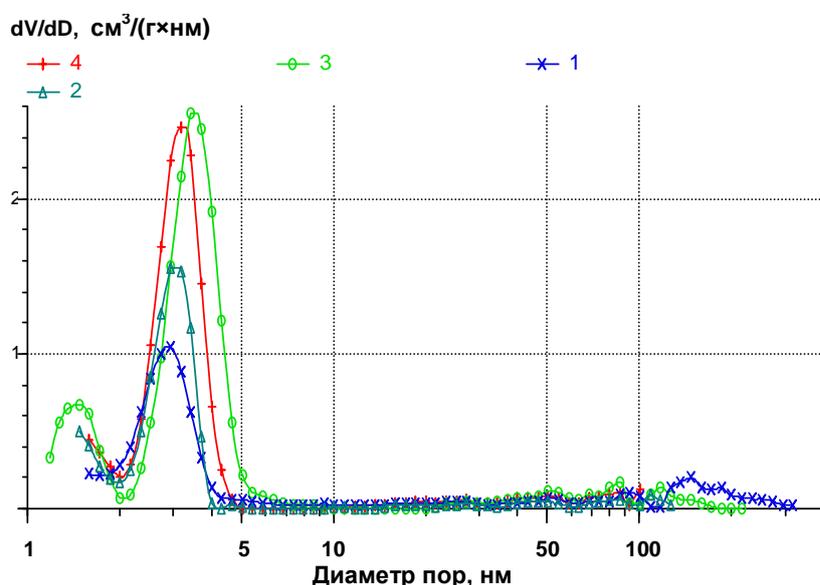


Рис. 3. DFT-Распределение пор по размерам титаносиликатного (1, 2) и магневосиликатного (3) порошков с соотношением металл / Si: 1, 3 – 25/75; 2 – 15/85; 4 – 0.

Характерным

для

металлосиликатов

пор с преобладающим диаметром $D \approx 3,1-3,6$ нм (рис. 3) и высокие значения площади доступной поверхности $A_{ext} = 792-1242$ M^2/Γ и объема мезопор $V_{BZH ads} = 0,425-1,067$ cm^3/Γ и $V_{BZH des} = 0,427-1,059$ cm^3/Γ (табл.).

Показана взаимосвязь состава и поверхностных свойств металлосиликатов с размером частиц, размером и формой пор, площадью поверхности и кумулятивным объемом пор, влияющая *in vivo* на биосовместимость и биотранслокацию мезоструктурированных материалов типа *MCM-1*.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант X15УК/А-037).

СИНТЕЗ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА(II, III) И КРЕМНИЯ(IV)

Т.Ф. Кузнецова, Ю.Д.Савка, А.И. Иванец

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

9/1, ул. Сурганова, г.Минск, 220072, РБ

kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

Изучение введения железа в силикатный и алюмосиликатный каркас представляет интерес не только для лучшего понимания статуса следовых количеств ионов Fe(II, III), в частности в природных цеолитах, но и для синтеза материалов с новыми адсорбционными и каталитическими приложениями, в том числе в качестве парамагнитных сорбентов и катализаторов. В настоящей работе предпринята попытка синтеза однородно мезопористых двойных и тройных оксидов алюминия, железа(II, III) и кремния(IV) с определенной степенью упорядочения в расположении структурных элементов. Исследование проводили методом газовой адсорбции, ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Таблица 1. Удельная поверхность двойных и тройных оксидов алюминия, железа(II, III) и кремния(IV) с различным молярным соотношением металл/Si

№	CePy ⁺	Al/Si	Fe ²⁺ / Si	Fe ³⁺ / Si	A _{BET} , м ² /г	A _L , м ² /г	A _{ext} , м ² /г	A _{micro} = (A _{BET} - A _{ext}), м ² /г	A _{ВН} ads, м ² /г	A _{ВН des} , м ² /г
1	+	0	0	0	1121	1569	1237	0	1264	1352
2	+	0	25/75	0	1094	1533	1211	0	1225	1311
3	нет	0	25/75	0	484	680	502	0	317	398
4	нет	0	0	25/75	197	277	200	0	118	144
5	+	0	0	25/75	357	510	448	0	236	253
6	нет	0	∞	0	28	40	34	0	21	29
7	+	0	0	∞	12	18	16	0	12	17
8	нет	0	0	∞	21	29	22	0	17	24
9	+	22/75	0	3/75	1027	1457	1308	0	723	712
10	+	18/75	0	7/75	421	590	386	35	79	96
11	+	14/75	0	11/75	334	466	300	34	93	114
12	+	11/75	0	14/75	434	613	453	36	120	145
13	+	7/75	0	18/75	401	560	358	43	102	130
14	+	3/75	0	22/75	344	479	288	56	52	70

Образцы получали, комбинируя метод соосаждения гидроксидов с «мягким» темплатированием. В качестве исходных веществ применяли сульфаты алюминия и железа(II), хлорид железа(III), олигомерные формы SiO₂,

в качестве темплата – хлорид цетилпиридиния (CePy^+), в качестве катализатора – гидрат аммиака. Считали, что вид аниона не влияет на структуру получаемого продукта. Ксерогели прокаливали на воздухе в течение 2 ч при 923 К.

Таблица 2. Удельный объем пор двойных и тройных оксидов алюминия, железа(II, III) и кремния(IV) с различным молярным соотношением металл/Si

№	CePy^+	Al/Si	Fe^{2+}/Si	Fe^{3+}/Si	$V_{sp\ ads}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{sp\ des}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{BJH\ ads}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{BJH\ des}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{micro}, \text{см}^3/\text{г}$
1	+	0	0	0	1,051	1,074	1,250	1,232	0
2	+	0	25/75	0	1,155	1,219	1,407	1,386	0
3	нет	0	25/75	0	0,441	0,442	0,378	0,416	0
4	нет	0	0	25/75	0,166	0,165	0,132	0,142	0
5	+	0	0	25/75	0,251	0,248	0,194	0,231	0
6	нет	0	∞	0	0,056	0,095	0,103	0,107	0
7	+	0	0	∞	0,079	0,120	0,123	0,123	0
8	нет	0	0	∞	0,114	0,121	0,130	0,132	0
9	+	22/75	0	3/75	0,740	0,769	0,648	0,635	0
10	+	18/75	0	7/75	0,286	0,296	0,152	0,158	0,006
11	+	14/75	0	11/75	0,205	0,205	0,102	0,112	0,009
12	+	11/75	0	14/75	0,268	0,277	0,160	0,171	0,010
13	+	7/75	0	18/75	0,268	0,277	0,152	0,165	0,013
14	+	3/75	0	22/75	0,216	0,246	0,134	0,143	0,019

Данные таблиц 1, 2 доказывают отсутствие микропор в образцах 1-9, которые относятся к мезопористым адсорбентам. Образцы 10-14 мезомезопористы. Значения константы C во всех случаях $\approx 70-100$. После темплатирования чистый оксид кремния(IV), двойной оксид железа(II) и кремния(IV) и тройной оксид алюминия, железа(III) и кремния(IV) (образцы 1, 2 и 9) обнаруживают изотермы формы (IVa+IVb), присущей мезопористым молекулярным ситам типа MCM-41, с гистерезисом вида H4 и мономодальным DFT-распределением мезопор (рис. 1, 2).

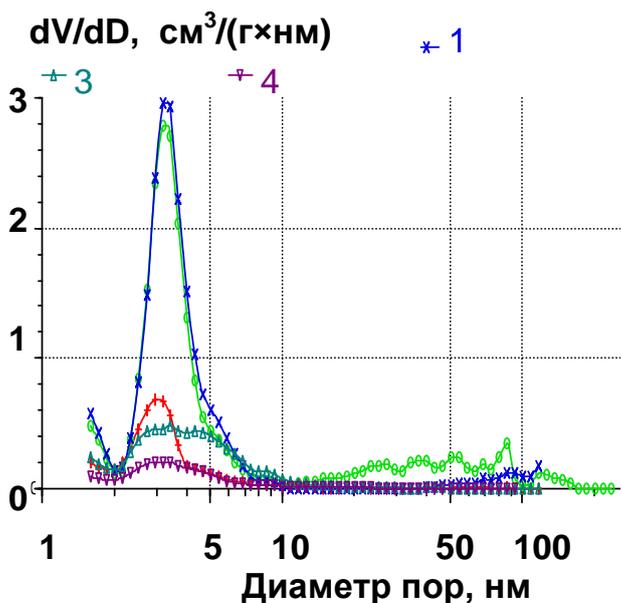


Рис.1. DFT-Распределение пор по размерам в силикатах, полученных с темплатом (1,2,5) и без него (3,4): 1 – SiO₂; 2, 3 - Fe²⁺/Si =25/75; 4, 5 – Fe³⁺/Si =25/75.

Согласно дифрактограммам, в образцах 1, 3 по рефлексу $d_{100} = 4,1204$ нм в области малых брэгговских углов идентифицируется «сито» MCM-41 с гексагональной упаковкой цилиндрических

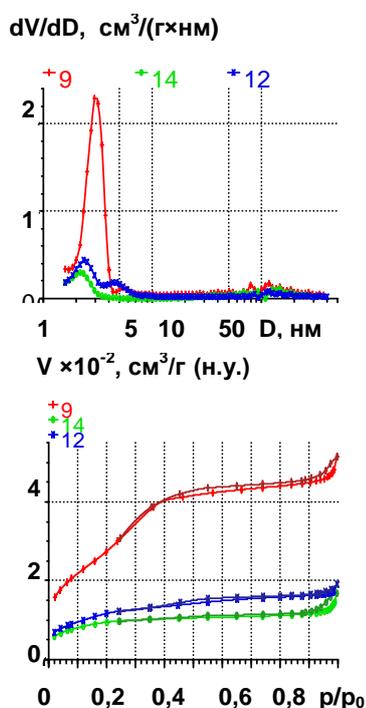


Рис. 2. DFT-Распределение пор по размерам и линейные изотермы адсорбции-десорбции азота мезопористым (9) и микромезопористыми (12, 14) тройными оксидами алюминия, железа(III) и кремния(IV), полученными с темплатом при различном молярном соотношении Me/Si (см. таблицу).

Увеличение содержания Fe(III) в алюмосиликатах приводит к изменению типа изотермы от (IVa+IVb) к (I+IVa), падению ординаты dV/dD (рис. 2), разупорядочению структуры MCM-41, развитию микропор, сокращению площади поверхности A_{BET} и доступной поверхности A_{ext} , росту поверхности микропор A_{micro} , повышению их удельного объема V_{micro} при одновременном уменьшении объема мезопор $V_{BZH ads}$

Хотя известно об изоморфном замещении алюминия железом в мезопористых молекулярных ситах тем не менее, основываясь только на значениях ионных радиусов ферро- и ферри-ионов (0,63 и 0,77 Å соответственно), достаточно трудно предсказать возможность их внедрения в алюмосиликатный каркас. С ростом содержания железа возрастает вероятность кристаллизации других фаз, в том числе содержащих микропоры.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант X15УК/А-037).

НОВЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬМОГЕНИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

И.А. Кировская

Омский государственный технический университет, Россия

644050, г.Омск, пр-к Мира, 11

e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Адсорбенты на основе бинарных и, тем более, многокомпонентных алмазоподобных полупроводников несомненно перспективны, так как таят в себе возможности как регулирования, так и достижения неожиданных (экстремальных) свойств [1]. Представителями таких адсорбентов являются твердые растворы системы ZnTe-CdS, получению и изучению объемных физико-химических свойств которых посвящена данная работа.

Твердые растворы (в форме порошков и пленок, широкого диапазона составов) были получены методом изотермической диффузии исходных бинарных соединений (ZnTe, CdS) в областях их взаимной растворимости [1] и дискретным термическим напылением ($T_{\text{конд}}=298$ К, $p=1.33 \cdot 10^{-3}$ Па) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала [2]. Толщину пленок определяли по изменению частоты пьезокварцевого резонатора, исходя из условий напыления и интерферометрически, структуру порошков и пленок – рентгенографически [1, 2].

С использованием комплекса методов (рентгенографического, ИК-, УФ-, КР-спектроскопических) и современного оборудования (дифрактометра D8 Advance фирмы «Bruker», Фурье-спектрометров ИНФРАЛЮМ ФТ-02, Bruker RES 100/S, спектрофотометра UV-2501 PC фирмы Shimadzu) [1,3] *изучены неизвестные объемные физико-химические свойства*, что позволило не только расширить информацию о новых адсорбентах, но и однозначно аттестовать их как твердые растворы замещения со структурой сфалерита (при избытке ZnTe) и вюрцита (при избытке CdS).

При анализе изученных свойств *установлены* определенные *закономерности* их изменения, прежде всего, с составом. Так, прослеживаются

закономерности в изменениях положения и интенсивности основных ИК-полос поглощения на твердых растворах относительно тех же полос на бинарных соединениях. В частности, при расположении ИК-спектров компонентов системы ZnTe-CdS в ряд $\text{CdS} \rightarrow (\text{ZnTe})_x (\text{CdS})_{1-x} \rightarrow \text{ZnTe}$ прослеживаются смещение пиков, отвечающих колебаниям молекулярно-адсорбированного CO_2 , в область $2220\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$ и уменьшение их интенсивности [1].

Подобное отмечается и применительно к УФ-спектрам. Найденные по ним значения ширины запрещенной зоны (ΔE) с составом изменяются экстремально (через минимум).

Согласно КР-спектроскопическим исследованиям, замена атомов в узлах кристаллических решеток при образовании твердых растворов сопровождается уменьшением интенсивности КР-спектров (рис.1).

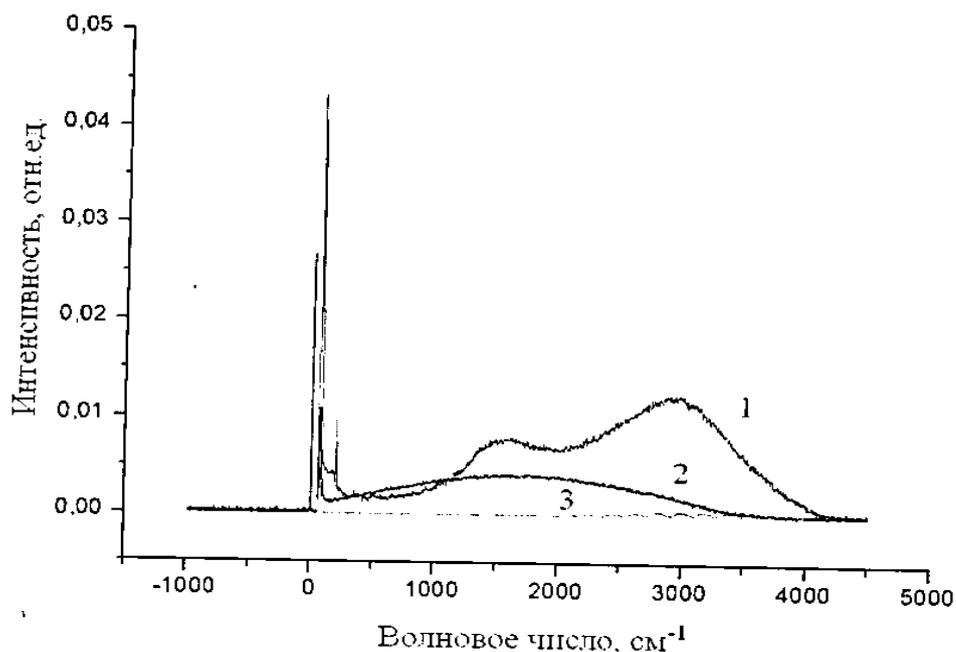


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния бинарных соединений и твердых растворов системы ZnTe-CdS: 1- $(\text{ZnTe})_{0,25}(\text{CdS})_{0,75}$; 2 - $(\text{ZnTe})_{0,9}(\text{CdS})_{0,1}$; 3 – ZnTe.

Обращает также на себя внимание присутствие в КР-спектрах твердых растворов стоковской области узких пиков, отвечающих частотам ω_{LO} и ω_{TO} колебаний кристаллических решеток исходных бинарных соединений:

$$\omega_{\text{LO}}=206 \text{ см}^{-1}, \omega_{\text{TO}}=177 \text{ см}^{-1} \text{ для ZnTe};$$

$\omega_{LO}=305 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{TO}=234 \text{ см}^{-1}$ и 243 см^{-1} для CdS, что, согласуясь с данными рентгенографических исследований, расширяет возможности аттестации (идентификации) веществ. Благодаря КР-спектроскопическим исследованиям, впервые **обнаружены и изучены люминисцентные свойства** твердых растворов $(\text{ZnTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$, зависящие от содержания в них ZnTe (рис.1, табл.1).

Таблица 1

Значения частоты наибольшей люминесценции и максимума интенсивности излучения кристаллических решеток компонентов системы ZnTe-CdS

Состав	$\nu_{\max}, \text{ см}^{-1}$	I, отн.ед.
ZnTe	2991	0,0006
$(\text{ZnTe})_{0,9}(\text{CdS})_{0,1}$	1629	0,0043
$(\text{ZnTe})_{0,25}(\text{CdS})_{0,75}$	2908	0,0126
$(\text{ZnTe})_{0,1}(\text{CdS})_{0,9}$	2991	0,1373
CdS	2709	0,0598

На основе установленных закономерностей, построенных диаграмм состояния «свойство-состав», выявленного параллелизма между ними **высказаны прогнозы о поверхностной активности полученных адсорбентов** по отношению к газам различной электронной природы и соответственно об их использовании для диагностики и защиты окружающей среды [1].

Литература

1. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015.- 367с.
2. Тонкие пленки антиминоида индия. Получение, свойства, применение / Под ред. В.А. Касьяна и [др.]. – Кишинев: Штиница, 1989.- 162 с.
3. Сущинский М.М. Резонансное неупругое рассеяние света в кристаллах // УФН, 1988. Т. 154. Вып. 3.С. 353-379.

Работа выполнена по теме, включенной в план Научного Совета РАН по физической химии. Регистрационный номер 17-03-460-02.

ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И АКТИВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ $(\text{ZnTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$

И.А. Кировская

Омский государственный технический университет, Россия

644050, г.Омск, пр-к Мира, 11

e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

При поиске новых адсорбентов – материалов для современной техники, в том числе, для сенсоров-датчиков экологического и медицинского назначения, обладающих представляются многокомпонентные алмазоподобные полупроводники [1]. Однако, возможности их использования в значительной мере определяются знаниями поверхностных свойств. С учетом выше сказанного, в данной работе анализируются результаты исследований химического состава и кислотно-основных свойств реальной поверхности твердых растворов системы ZnTe-CdS (в сравнении с исходными бинарными соединениями – ZnTe, CdS).

Исследуемые объекты представляли собой тонкодисперсные порошки ($S_{уд} < 1,4 \text{ м}^2/\text{г}$) и наноразмерные пленки ($d = 20-100 \text{ нм}$) твердых растворов $(\text{ZnTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 10; 25; 50; 75; 90 \text{ мол } \%$) и исходных бинарных соединений (ZnTe, CdS). Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений при температуре 1223 К [1], пленки твердых растворов и бинарных соединений – дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{конд} = 298 \text{ К}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [2]. *Химический состав поверхности* определяли по результатам ИК-спектроскопических исследований [1]. *Кислотно-основные свойства поверхностей* изучали методами гидролитической адсорбции (определение рН изоэлектрического состояния – $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии и неводного кондуктометрического титрования [1].

Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям (рис.1), *химический состав поверхностей* твердых растворов $(\text{ZnTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$ и бинарных соединений (ZnTe, CdS), хранившихся на воздухе, в основном представлен адсорбированными, координационно-связанными молекулами воды ($3520 - 3690 \text{ см}^{-1}$), группами OH- ($3750, 3400 - 3500 \text{ см}^{-1}$), углеводородными и

углекислородными соединениями ($2220 - 2400 \text{ см}^{-1}$) и продуктами окисления поверхностных атомов ($1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$) [3].

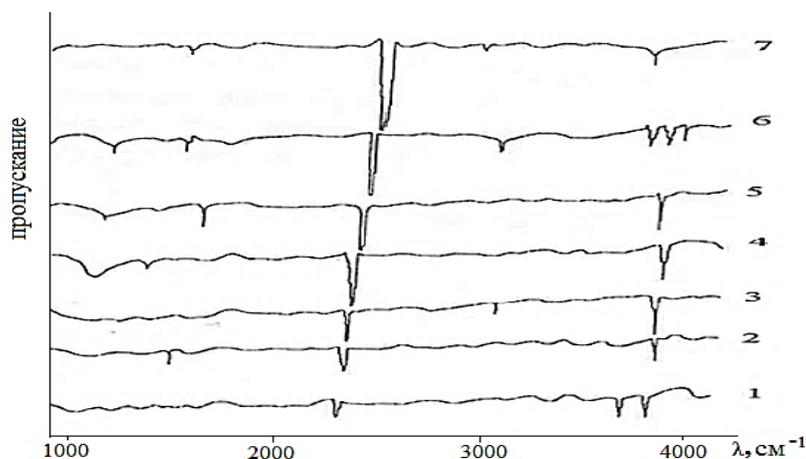


Рис.1. ИК-спектры пропускания компонентов системы ZnTe-CdS, хранившихся на воздухе: 1- ZnTe; 2-(ZnTe)_{0,9}(CdS)_{0,1}; 3- (ZnTe)_{0,75}(CdS)_{0,25}; 4- (ZnTe)_{0,5}(CdS)_{0,5}; 5- (ZnTe)_{0,25}(CdS)_{0,75}; 6 - (ZnTe)_{0,1}(CdS)_{0,9}; 7 – CdS

После выдержки компонентов системы ZnTe-CdS в вакууме ($P = 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па), при температуре $\geq 673\text{K}$ с их поверхностей практически полностью удаляются адсорбированные примеси и в значительной мере – оксидная фаза.

О кислотно-основных свойствах поверхностей компонентов системы ZnTe-CdS свидетельствуют результаты, приведенные в табл.1.

Таблица 1

Кислотно-основные характеристики поверхностей компонентов системы ZnTe-CdS

Состав, мол. %	0	10	25	50	75	90	100
$\text{pH}_{\text{изо}}$	6.32	6.76	6.79	6.82	6.8	6.7	6.64
$\text{pH}_{\text{изо}}$ в аммиаке	7.21	7.38	7.34	7.31	7.65	7.74	7.42
$\Delta\text{pH}_{\text{изо}}$	0.89	0.62	0.55	0.49	0.85	1.04	0.78
$S_{\text{общ}} \cdot 10^{-4}$, Г-ЭКВ/Г	1.85	1.68	1.48	1.32	0.93	0.84	0.58

Согласно таковым, поверхности всех компонентов системы ZnTe-CdS, длительное время хранившихся на воздухе, имеют слабокислых характер: значения pH изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{\text{изо}}$) укладываются в интервале 6,32 – 6,82. Это может быть обусловлено некоторым превалированием кислотных центров Льюиса над кислотными центрами Бренстеда [1]. На превалирование кислотных центров Льюиса указывает поведение поверхностей под воздействием аммиака (рост $\text{pH}_{\text{изо}}$, т.е. подщелачивание) (табл.1).

Присутствие на поверхностях основных агентов, ответственных за кислотные центры, установлено методами ИКС МНПВО и механохимии (рис.1. [1]).

Результаты механохимических исследований, представляющие собой кривые зависимости рН среды от времени диспергирования и сопровождающие их ИК-спектры, качественные реакции [1, 4], свидетельствуют о подщелачивании среды и о присутствии на свежесформированных поверхностях остатков кислот H_2TeO_4 , H_2SO_4 , H_2SO_3 , адсорбированных молекул H_2O и групп OH^- с различной подвижностью ионов H^+ [1]. Механизм их возникновения подробно описан в [5]. Увеличение рН среды при диспергировании компонентов системы ZnTe-CdS можно объяснить гидролизом ионов TeO_4^{2-} , SO_3^{2-} , являющихся остатками слабых кислот.

Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования, в согласии с данными по определению $pH_{изо}$ и ИК-спектрами (табл.1, рис.1), подтверждают присутствие на поверхностях всех компонентов системы различных по силе кислотных центров и их происхождение. Общая концентрация кислотных центров ($C_{общ}$), рассчитанная по трем пикам дифференциальных кривых $\Delta B/\Delta V-V$ [4], с изменением состава системы либо уменьшается (с увеличением содержания ZnTe), либо возрастает (с увеличением содержания CdS) (табл.1).

Прослеживается определенная связь между поверхностными и объемными свойствами: в ряду $ZnTe \rightarrow (ZnTe)_x(CdS)_{1-x} \rightarrow CdS$ с ростом ширины запрещенной зоны ΔE (от 2,12 до 2,42 эВ), разности электроотрицательностей Δx (от 0,5 до 0,8) и уменьшением рентгеновской плотности ρ_r (от 5,6742 до 4,3307 г/см³) уменьшается $C_{общ}$ и первоначально растет (до 50 мол% CdS), затем убывает $pH_{изо}$. Скорее всего, с изменением ΔE , Δx и ρ_r изменяются степень гидратации поверхностей, координационная ненасыщенность атомов А, выступающих в роли кислотных центров Льюиса и соответственно изменяется их относительный вклад. На основе установленных закономерностей изменения кислотно-основных свойств компонентов системы с изменением состава и с учетом характера влияния на них основного газа (NH_3) **разработаны практические рекомендации** по использованию полученных адсорбентов

определенных составов в качестве материалов сенсоров-датчиков на микропримеси NH_3 .

Литература

1. Кировская И.А., Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников.- Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. – 367 с.
2. Тонкие пленки антимонида индия. Получение, свойства, применение // Под ред. В.А. Касьяна и [др.]. – Кишинев: Штиница, 1989.- 162 с.
3. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
4. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004, - 272 с.
5. Крешков А.П., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. – М.: Химия, 1967. – 192 с.

Работа выполнена по теме, включенной в план научного Совета РАН по физической химии. Регистрационный номер 17-03-460-03.

**СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ МАРГАНЦА,
ПОЛУЧЕННЫХ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ**

**А.И. Иванец¹, В.Г. Прозорович¹, Т.Ф. Кузнецова¹, А.О. Петровская¹
В.В. Милютин², Н.А. Некрасова²**

*¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
9/1, ул. Сурганова, г. Минск, 220072, РБ*

*²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

Оксиды марганца (III, IV) широко используются для селективной сорбции долгоживущего радионуклида ^{90}Sr , что обусловлено особенностями кристаллической структуры, высокой ионообменной емкостью и развитой поверхностью данных оксидов. Регулирование указанных характеристик можно осуществлять путем изменения условий золь-гель перехода (температура, продолжительность синтеза, природа восстановителя и др.), а также на стадии получения ксерогелей – введением ионов металлов различных размеров в структуру слоистых оксидов марганца с последующим их переводом в каналные модификации при термообработке.

Цель настоящей работы – синтез мезопористых оксидов марганца со слоистой и каналной структурой и изучение их свойств методами газовой адсорбции и селективной адсорбции ^{90}Sr из водных растворов.

Оксиды марганца синтезировали восстановлением KMnO_4 в водно-этанольной среде. Для этого к 100 мл 1,0 масс.%-ного раствора KMnO_4 по каплям добавляли 1,82 мл 96%-ного этилового спирта. В ходе синтеза варьировали температуру (25 и 80 °С) и продолжительность взаимодействия KMnO_4 с этиловым спиртом (5 и 48 ч).

Слоистые оксиды марганца получали из отмытых дистиллированной водой гидрогелей с последующей их сушкой при 60 °С и термообработкой при 150 °С. Канальные оксиды марганца получали насыщением гидрогелей катионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} из 0,1 М растворов хлоридов металлов с последующей сушкой и термообработкой при 350 °С.

Таблица 1. Адсорбционные и текстурные свойства оксида марганца.

№	t, ч	T, °C	Ионная форма	T, °C	Тип гистерезиса	A _{ВЕТ} , м ² /г	V _{ВНDes} , см ³ /г	D _{ВНDes} , нм
KMnO ₄ +EtOH								
Слоистая структура								
1	5	25	K ⁺	150	H2+H3	208	0,524	11
2		80			H2+H3	188	0,503	11
3	48	25			H2	275	0,415	6
4		80			H2	284	0,621	9
Канальная структура								
5	48	80	K ⁺	350	H1	231	1,095	20
6			Na ⁺			293	1,249	18
7			Ca ²⁺			213	0,970	19
8			Mg ²⁺			222	1,081	20
9			Sr ²⁺			225	1,129	21

Из табл. 1 видно, что при увеличении продолжительности синтеза от 5 до 48 ч наблюдается полуторакратный рост удельной поверхности оксидов марганца слоистой модификации (образцы 1-4). При этом температура синтеза позволяет контролировать средний размер пор и практически не влияет на значение удельной поверхности. При переходе от образцов 1, 2 к образцам 3, 4 изотермы постепенно утрачивают черты гистерезиса H3, присущего разупорядоченной слоистой структуре щелевидных пор, и гистерезисная петля типа (H2+H3) трансформируется в тип H2, свойственный смешанным цилиндрическим и сферическим порам. Далее, при повышении температуры термообработки до 350 °C, на изотермах образцов 5-9 канальной модификации происходит перестраивание петли H2 в петлю H1, присущую закрытым однородным цилиндрическим порам. Распределение мезопор у образцов 1-4 более однородное и близкое к мономодальному в отличие от образцов 5-9, которые имеют полимодальное распределение мезопор, при этом происходит двукратное повышение среднего диаметра и кумулятивного объема мезопор и некоторое уменьшение площади поверхности. Среди образцов канальной модификации наименьшие значения объема пор и площади поверхности демонстрируют образцы 7 и 8, полученные в Ca²⁺- и Mg²⁺-формах соответственно, а максимальные значения – образец 6 в Na⁺-форме. В целом наблюдается хорошая корреляция приведенных в табл. 1 значений A_{ВЕТ} при

различных отношениях заряда к размеру катионов (Z^2/r). В ряду $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$ большие значения удельной поверхности имеют катионы с меньшим значением Z^2/r и меньшей энергией гидратации.

Лучшими сорбционными и селективными свойствами относительно ионов ^{90}Sr обладает оксид марганца канальной модификации в Na^+ -форме (образец 2), для которого величина $K_d(^{90}\text{Sr})$ составляет $1,06 \times 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$ и коэффициент разделения $D_{\text{Sr}/\text{Ca}}$ 99,8, что сопоставимо с сорбционно-селективными характеристиками сорбента МДМ ТУ 2641-001-51255813-2007 и значительно превосходит сорбент Термоксид-3К на основе гидратированных оксидов титана(IV) и циркония(IV) ТУ 2641-014-12342266-04 (табл.2).

Таблица 2. Значения COE, K_d и $D_{\text{Sr}/\text{Ca}}$ канальных оксидов марганца при адсорбции радионуклида ^{90}Sr из водных растворов (0,01 моль/дм³ CaCl_2 , pH=6,0, Т:Ж=1:200).

Образец	t, ч	$T_{\text{золь-гель}}/T_{\text{терм.}}, ^\circ\text{C}$	Ионная форма	COE по Ca^{2+} , ммоль/г	$K_d ^{90}\text{Sr}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{Sr}/\text{Ca}}$
1	5	25/150	K^+	0,852	7,46E+02	5,6
2		25/350	Na^+	0,739	1,06E+04	99,8
3			Ca^{2+}	<0,01	5,77E+03	-
4	48	80/150	K^+	0,243	1,23E+03	47,7
5		80/350	Na^+	0,44	3,83E+03	66,3
6			Ca^{2+}	-	2,89E+03	67,2
МДМ	-	-	Na^+, K^+	0,961	8,59E+03	55,6
Термоксид-3К	-	-	Na^+	0,230	2,17E+02	8,93

Таким образом, оксиды марганца слоистой модификации обнаруживают трансформацию мезопористой структуры в зависимости от продолжительности синтеза и температуры синтеза, а канальные - в зависимости от природы катиона металлов. Оксиды марганца туннельной модификации, полученные в водно-этанольной среде, характеризуются высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к ^{90}Sr на уровне лучших аналогов, в частности сорбента МДМ.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Т.Д. Хохлова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия, adsorption@phys.chem.msu.ru

Ранее было показано, что введение электролита при синтезе диоксида кремния из силиката натрия препятствовало образованию макрогеля, что позволило получать высокопористый кремнезем с объемом пор в несколько раз превышающим объем пор силикагеля [1, 2].

В данной работе также использовано введение электролита – хлористого натрия в реакционную смесь для получения оксида алюминия из алюмината натрия осаждением серной кислотой. В таблице представлены структурные характеристики двух образцов оксида алюминия, синтезированных с введением хлористого натрия и без него.

Условия синтеза	S, м ² /г	V, см ³ /г	D _{ср} , нм	Am(БСА), мг/г	Am(КО), мг/г
1) Алюминат Na + H ₂ SO ₄	320	0,4	5	49	125
2) Алюминат Na + H ₂ SO ₄ + NaCl	280	1,2	17	196	110

Видно, что удельные поверхности образцов различаются незначительно, а объем пор и, соответственно, средний диаметр пор оксида алюминия, полученного осаждением в присутствии NaCl в 3 раза больше, чем полученного без NaCl. То-есть синтез в присутствии NaCl позволяет получить высокопористый оксид алюминия. Для сравнения адсорбционных свойств синтезированных оксидов алюминия взят краситель кислотный оранжевый (КО) с молекулярной массой M = 350 и бычий сывороточный альбумин БСА (M = 69 000).

На рисунке приведены изотермы адсорбции БСА. Предельная адсорбция БСА представленная в таблице на высокопористом образце 2 очень большая,

(A_m – около 200 мг/г), что в 4 раза больше, чем на образце 1. Это согласуется с соотношением гидродинамического радиуса глобул гемоглобина $R_h = 3.7$ нм и средних диаметров пор образцов 1 и 2: D_{cp} 5 и 17 нм, соответственно. Видно, что доступность для адсорбции глобул белка поверхности высокопористого образца значительно больше.

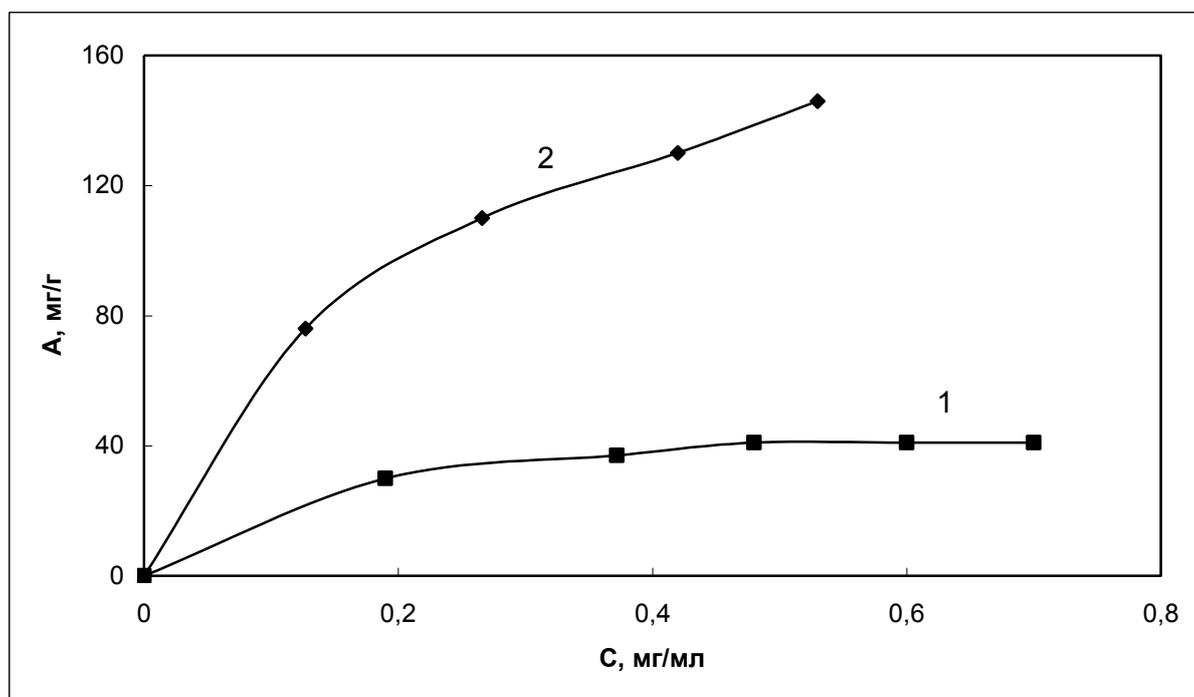


Рис. Изотермы адсорбции БСА из 0,01 М фосфатного буферного раствора, содержащего 0,15 N NaCl (рН 7).

В отличие от белка, в отношении красителя КО адсорбционная емкость двух образцов оксида алюминия, как видно из таблицы, практически одинакова. В этом случае для относительно небольших молекул красителя нет заметных стерических препятствий проникновению в поры обоих образцов.

Таким образом, показано, что синтезированный высокопористый оксид алюминия может быть адсорбентом белков и использоваться для их концентрирования, иммобилизации или очистки растворов от белков.

Литература

1. Бебрис Н.К., Никитин Ю.С., Рудакова Н.М. и др. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия 2004. Т. 45. С.382.
2. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. С.227.

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА МАГНИТНОМ КОМПОЗИТЕ

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Т.Д. Хохлова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия, adsorption@phys.chem.msu.ru

Магнитоуправляемые адсорбенты находят применение в концентрировании, удалении и очистке органических веществ. Синтезирован композит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом соосаждения Al_2O_3 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, используемого в качестве магнитного носителя информации [1] ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ марка ЛКН, игольчатые частицы диаметром 40 – 60 нм, отношение длина/диаметр = 5 – 7, удельная поверхность $S = 17 \text{ м}^2/\text{г}$). Соосаждение $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3 проводили из раствора хлористого алюминия гидроксидом натрия. Были приготовлены композиты, содержащие 28 и 50%.

Ранее были синтезированы композиты $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и была показана их высокая емкость в отношении адсорбции водорастворимых веществ, обладающих основными свойствами - основного красителя метиленового синего и фермента – цитохрома С [2]. Однако кислотные красители композиты $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ практически не адсорбировали.

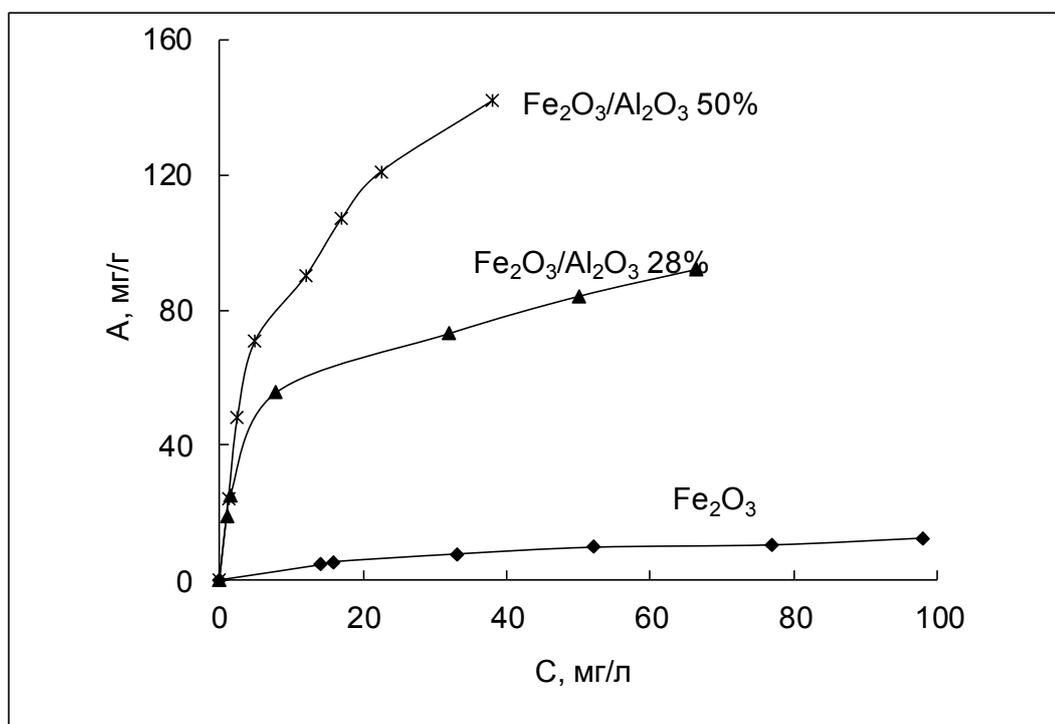


Рис. Изотермы адсорбции КСА на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и композитах с 28 и 50% Al_2O_3 .

В данной работе рассмотрены адсорбционные свойства композитов $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в отношении кислотных красителей – кислотного оранжевого (КО) и кислотного синего антрахинонового (КСА). На рисунке приведены изотермы адсорбции из воды КСА на исходном $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и двух композитах. Видно, что адсорбционная емкость композитов значительно больше емкости исходного оксида железа.

В таблице представлены удельные поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и композитов, содержащих 28 и 50% Al_2O_3 и рассчитанные из изотерм величины предельной адсорбции КО и КСА. Удельные поверхности композитов – 86 и 105 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно, что в 5 и 6 раз больше удельной поверхности исходного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (17 $\text{м}^2/\text{г}$).

Образец	S, $\text{м}^2/\text{г}$	A_m ,(ко) мг/г	A_m ,(кса) мг/г
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	17	0,14	15
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 28%	86	64	95
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50%	105	125	170

Видно, что $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ практически не адсорбирует КО, а предельная адсорбция КСА незначительна. Емкость же композитов по обоим красителям большая и растет с увеличением

содержания Al_2O_3 .

Таким образом, композиты $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ могут быть использованы в качестве высокеемких магнитоуправляемых сорбентов для очистки, концентрирования кислотных красителей, а также для очистки воды от таких веществ.

Литература

1. Б.В. Кузнецов, Т.А. Рахманова, Е.А. Симанович. Журнал физ. химии, 1994, Т.68, №9, С.1635.
2. Т.Д. Хохлова. Адсорбционные свойства магнитного композита $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Тезисы III Всероссийской конференции с международным участием Актуальные проблемы адсорбции Москва Клязьма 2016, с. 227.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА НА ИХ СТРУКТУРУ, АДСОРБЦИОННЫЕ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т.А. Котельникова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, стр.3 ГСП-1 химический факультет

*E*mail: takotelnikova@mail.ru*

Серебросодержащие адсорбенты востребованы и перспективны как материалы для очистки питьевой воды с антимикробным действием, разработки систем доставки лекарственных препаратов пролонгированного действия, селективного извлечения биоорганических веществ, как катализаторы с заданной селективностью, как материалы с уникальными оптическими свойствами.

С использованием в качестве матричного материала умеренно гидрофильного активированного кокосового угля (фирма «Барьер»), гидрофобного жесткоцепного промышленного полимера Полисорб-1 и гидрофильного пиролитического силохрома С-120 создан и изучен ряд серебро содержащих композитов с концентрацией металла в интервале 0,01-10,00мас%.

Методы исследования: нелинейная газовая хроматография, рентгенофазовый анализ, прямая потенциометрия, использованы калориметр и адсорбционная вакуумная установка, изучены оптические свойства ряда сорбентов. ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре Prestige 21 с приставкой диффузного отражения DRS-8000.

Показано, что оптимальным способом модифицирования наноразмерными частицами серебра является пропитка матричного материала раствором диаминасеребра, и последующим низкотемпературным разложением реактива. Это позволяет нанести заданное количество металла и избежать внесения примесей в сорбционную систему. Размер наночастиц серебра на свежеприготовленных образцах изменялся с концентрацией пропитывающего раствора в интервале 3-14 нм, при хранении и в процессе эксплуатации

происходило укрупнение частиц до приблизительно одинакового размера для всех матриц, 16-20 нм. При этом изменяется и место локализации наночастиц металла за счет миграции по поверхности матрицы и в объем. На это указывает характер изменения адсорбционных свойств – снижение концентрации наиболее активных центров, для полимерной матрицы – уменьшение поверхности и удельного объема пор за счет «схлопывания» пор ароматического полимера, и появление у кремнеземных композитов эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Серебро в высокоактивной форме наночастицы достаточно быстро окисляется при хранении, и за счет гидролиза оксида контактный раствор или очищаемые водные потоки приобретают щелочную реакцию. Это обстоятельство легко устраняется прокаливанием сорбента при температурах до 80-90⁰С.

Модифицирование наночастицами металла всех исследованных матриц резко увеличивает гидрофильность поверхности за счет появления высокоактивных протонодонорных кислотных сорбционных центров, кислот Бренстеда – результат поляризации структурной воды и молекул воды, сорбированных на переходном металле за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Гидрофобный ароматический сополимер приобретает способность смачиваться, в несколько раз увеличиваются значения удерживаемого объема и адсорбция молекулярных зондов, способных к специфическим взаимодействиям, спиртов, воды, ароматических углеводородов, алкенов, растет их теплота адсорбции, появляется каталитическая активность в реакции межмолекулярной дегидратации спиртов, в ИК спектрах поглощения появляются соответствующие полосы. На дегидроксилированной поверхности силохрома модифицированного наночастицами серебра, наблюдали увеличение сорбции n-алканов за счет электростатических индукционных сил, которые серебро проявляет как проводник, индуцируя наведенный диполь в молекулах веществ с высокой поляризуемостью. Полимерный композит проявлял каталитическую активность в реакции изомеризации положения кратной связи в гексене-1, за протекание которой ответственны апротонные центры.

Адсорбционное поле кремнеземов и ароматического сополимера стабилизирует частицы металла, а с углеродной матрицы наночастицы серебра смываются потоком очищаемой воды достаточно быстро.

С увеличением размера наночастиц уменьшается концентрация активных центров, но адсорбционное поле становится более однородным и возрастает удерживание в области средних заполнений.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА (VI) ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
НАНОПОРИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО TiO₂**

**О.В. Перлова¹, Ю.С. Дзязько², Н.А. Перлова¹, А.А. Малиновская¹,
А.В. Пальчик², Е.А. Хромышева³**

¹ *Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,*

Украина, 65082, г. Одесса, ул. Дворянская, 2, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

² *Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
Украина, 03680, Киев-142, пр. акад. Палладина, 32/34, e-mail: dzyazko@gmail.com*

³ *Мелитопольский государственный педагогический университет им. Б.
Хмельницкого, Украина, 72312, Запорожская обл., г. Мелитополь, ул. Ленина, 20*

Соединения урана (VI) являются, с одной стороны, ценными, а с другой стороны – высокотоксичными компонентами растворов. Поэтому актуальной как с экономической, так и с экологической точек зрения является задача извлечения соединений урана (VI) из технологических растворов и сточных вод уранодобывающей и ураноперерабатывающей промышленности. Сорбционный метод является одним из наиболее простых и эффективных методов извлечения ценных и токсичных компонентов растворов при условии использования доступных сорбционных материалов многократного использования, обладающих высокой сорбционной способностью по отношению, в частности, к соединениям урана (VI). Перспективными в этом отношении представляются композиционные сорбенты на основе гидратированных диоксидов металлов IV группы. Такие сорбенты хорошо зарекомендовали себя при извлечении анионов, содержащих тяжелые металлы. Для придания материалам селективности, их дополнительно модифицируют как органическими, так и неорганическими соединениями.

В работе использовали неорганические сорбенты на основе гидратированного диоксида титана. Образец 0 получали золь-гель методом, исходным реагентом являлся TiCl₄. Крупные гранулы образовывались из геля при азеотропной сушке (80°С). Образец 1 получали соосаждением TiO₂ и гексацианоферрата кобальта из водной среды раствором NH₄OH. Совместное осаждение TiO₂ и гексацианоферрата кобальта в виде геля позволило получить образец 3.

Как было установлено методом тепловой десорбции азота, для образцов 0 и 3 характерна нанопористая структура. В интервале от <1 нм до 100 нм доминируют поры диаметром 3 нм: интегральные порограммы в этой области демонстрируют крутой подъем, а дифференциальные – узкий пик. Это указывает на правильность форм пор, а также на отсутствие извилистости. Для образца 1 заметный вклад в общую пористость вносят микропоры. Дифференциальная порограмма характеризуется наличием размытого пика, центр которого соответствует 3 нм. Пористая структура включает поры размером до 100 нм.

Изучена сорбционная способность полученных материалов по отношению к соединениям урана (VI), присутствующим в модельных растворах. Сорбатами служили соединения урана (VI), находящиеся в $5 \cdot 10^{-4}$ М растворах ацетата уранила в присутствии $0,02$ моль/дм³ одного из реагентов - H_2SO_4 , HNO_3 или $NaHCO_3$. Исходные значения pH этих растворов равнялись, соответственно, 1,8; 2,5 и 8,2. Сорбцию соединений урана (VI) проводили в статическом режиме при температурах $18 \pm 2^\circ C$ и расходе сорбентов $0,5-4$ г/дм³ в течение от 15 мин до 5 ч.

Проведенные исследования показали, что соединения урана могут быть выделены из модельных растворов изученными сорбентами при оптимальных условиях сорбции, установленных нами экспериментально, на 55-99,5% в зависимости, с одной стороны, от условий синтеза и свойств сорбентов (удельная поверхность, размер частиц, диаметр пор и пр.), а с другой стороны – от форм нахождения урана (VI) в том или ином модельном растворе. Установлено, наиболее эффективно (на 85-99,5%) и быстро (за 2 часа) уран (VI) сорбируется в виде катионов уранила UO_2^{2+} и гидроксокомплексов уранила состава $[UO_2OH]^+$, $[UO_2(OH)_2]$, $[UO_2(OH)_3]^-$ из нитратных растворов (pH 5-7 (образцы 1 и 2), pH 6-7 (образец 0)), причем при расходе сорбентов $0,5$ г/дм³ их сорбционная емкость по урану достигает значений 200-230 мг/г. Степень сорбции урана из карбонатных растворов (pH 6-8) при расходе сорбентов 4 г/дм³ и времени сорбции 2 ч не превышает 55% (образцы 1, 2) и 22% (образец 0), что связано, по-видимому, со стерическими затруднениями, сопровождающими сорбцию анионных комплексов уранила состава $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Однако увеличение времени сорбции до 2-3 суток позволяет достичь

практического полного извлечения соединений урана (VI) как из карбонатных, так и из сульфатных растворов с исходными значениями pH.

Необходимо отметить, что образец 1 лучше сорбирует соединения урана (VI) из модельных растворов, чем образец 2. Это может быть связано как с большим содержанием гексацианоферрата кобальта, так и с наличием микропор (центров избирательной сорбции). В отличие от ионообменных смол, для всех образцов характерна низкая скорость сорбции (при исходных значениях pH растворов сорбатов равновесие достигается в течение нескольких суток). Данный факт обусловлен специфическим взаимодействием урана (VI) с сорбентом, а также нанопористостью исследуемых образцов (в доминирующих порах отсутствует свободная вода, в которой подвижность ионов сорбата достигает таких же значений, как и в растворе).

В качестве регенерирующих агентов были апробированы деионизированная вода, 1 М растворы NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH . Установлено, что исследуемые сорбенты практически не регенерируются деионизированной водой (степень десорбции урана не превышает 10%), лучше – растворами NaOH (на 20-35%) и Na_2CO_3 (на 45-50%), а наиболее полно – раствором NaHCO_3 (на 77-100%). Однако при регенерации карбонатными растворами сорбенты переходят в соответствующую форму, которая характеризуется более низкой емкостью по отношению к соединениям урана. Поэтому для воспроизводства сорбционных свойств необходима последующая обработка сорбентов раствором щелочи.

В заключение отметим, что модифицированные сорбенты более целесообразно использовать для извлечения соединений урана (VI) из модельных растворов, поскольку, по сравнению с немодифицированным TiO_2 достигается более высокая степень сорбции, уменьшается время достижения сорбционного равновесия, расширяется область оптимальных pH, уменьшается расход сорбентов, более полно осуществляется и облегчается их регенерация.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО РЕГЕНЕРИРУЕМОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

Н.В. Постернак¹, М.Б. Алехина², В.Н. Шубина¹, Ю.А. Ферапонтов¹

¹*Открытое акционерное общество «Корпорация «Росхимзащита», 392000, г. Тамбов, Моршанское шоссе, д. 19, e-mail: mail@roshimzaschita.ru*

²*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9*

В настоящее время в системах жизнеобеспечения обитаемых объектов гражданского и военного назначения для очистки воздуха от диоксида углерода используются хемосорбенты на основе щелочных и щелочноземельных элементов, например, на основе гидроксида лития. Такие сорбенты обладают высокой емкостью по данному газу, но, не являясь регенерируемыми, могут использоваться однократно. По этой причине на обитаемых герметизированных объектах подводного, подземного и космического базирования на период их длительной автономии вынуждены создавать значительные запасы хемосорбентов, что сделать просто не реально.

Для длительно функционирующих систем целесообразно использование короткоцикловых процессов, для которых основным показателем является не столько адсорбционная емкость поглотителя, сколько легкость его регенерации и восстановления сорбционной активности. Еще одним важным параметром является возможность выделения диоксида углерода с концентрацией не ниже 95-98 %, с целью дальнейшей его переработки, а именно получение кислорода с помощью реакции «Сабатье-Боша». Это условие хорошо выполняется при использовании регенерации адсорбентов водяным паром с так называемым «хроматографическим» эффектом.

На протяжении двух последних десятилетий ОАО «Корпорация «Росхимзащита» проводила интенсивные исследования технологии очистки воздуха от диоксида углерода и получения его в концентрированном виде с помощью сорбентов на основе гидратированных оксидов переходных металлов [1]. Наибольшей емкостью по CO_2 обладает гидратированный оксид циркония, емкость которого, в свою очередь, зависит от способа и условий регенерации.

При использовании регенерации водяным паром, поглотитель на основе гидратированного оксида циркония (ПРЦ-Ц) позволяет глубоко очищать воздух от CO_2 , с последующим его выделением в концентрированном виде, и при этом сохраняет свои сорбционные свойства при длительной эксплуатации в циклической работе (как минимум, 5000 циклов).

Данный поглотитель не выделяет вредных примесей и обладает дезодорирующими свойствами. Результаты санитарно-гигиенических испытаний поглотителя ПРЦ-Ц показали отсутствие у него токсичных и раздражающих свойств и, в связи с этим, получен допуск для его применения на объектах ВМФ.

В настоящее время разработана новая технология получения поглотителя ПРЦ-Ц с использованием экологически чистого исходного сырья, изменена рецептура, найден новый тип связующего, позволяющий получать высокопрочные и водостойкие гранулы. Динамическая активность ПРЦ-Ц увеличена в 1,5 раза и составляет $11 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ поглотителя, прочность гранул достигает 5 кг/гранулу [2].

Экспериментально установлено, что регенерация поглотителя ПРЦ-Ц водяным паром в режиме вытеснительной хроматографии позволяет получать высоко концентрированный CO_2 , с концентрацией 98-99%.

Литература

1. Способ получения регенерируемого поглотителя диоксида углерода.// Патент РФ № 2316391. 2008. МПК D01J 20/06 / Шубина В.Н., Путин С.Б. и др.
2. Гранкина Ю.А., Шубина В.Н. и др. Синтез регенерируемого поглотителя диоксида углерода на основе гидратированного оксида циркония для концентрирования и удаления CO_2 в обитаемых замкнутых объектах /ЖПХ. 2016. Т 89, № 1. С 44-49.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ СЛАБОКИСЛОТНОЙ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ

Л.Н. Пономарева¹, Ю.С. Дзязько², Ю.М. Вольфович³, В.Е. Сосенкин³

¹ Сумский национальный аграрный университет, ул. Герасима Кондратьева,
160, Сумы, 40021, Украина, e-mail: ropomarovna@gmail.com

² Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
Украина, 03680, пр. акад. Палладина, 32/34, Киев-142, Украина,
e-mail: dzyazko@gmail.com

³ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр. 31, 119071, Москва, Россия, e-mail: yuvolf40@mail.ru

Для удаления токсичных катионов металлов из воды широко используются сильнокислотные смолы. Их основным недостатком является низкая селективность. Кроме того, для наиболее полной регенерации сильнокислотных ионитов используют достаточно концентрированные растворы кислот, при этом необходим большой объем воды для промывки ионообменной колонны. В отличие от сильнокислотных, слабокислотные смолы, содержащие группы –COOH, характеризуются более высокой селективностью. Ранее на примере десорбции катионов UO^{2+} , нами было показано, что органо-неорганические иониты на основе сильнокислотной смолы, модифицированные наночастицами гидрофосфата циркония (ГФЦ), регенерируются значительно легче по сравнению с полимерным ионитом. Предполагалось, что неорганическая составляющая усилит селективность и слабокислотной смолы, а также способствует более полной десорбции поглощенных ионов.

В качестве объекта исследования выбрана макропористая слабокислотная смола *DOWEX MAC-3*, для сравнения также изучали гелевый сильнокислотный ионит *Dowex HCR-S* и неорганический – аморфный ГФЦ. Нанокompозиты получали импрегнированием смол раствором $ZrOCl_2$ с последующей обработкой H_3PO_4 . Пористую структуру образцов исследовали методом эталонной контактной порометрии при использовании воды в качестве рабочей жидкости. Поскольку предварительная термообработка при 353 К не обеспечивала полное удаление воды из пор инкорпорированного ГФЦ, метод давал информацию только о полимерной составляющей нанокompозитов. Морфологию образцов

изучали с применением трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии. В качестве сорбатов использовали раствор катионного органического красителя – малахитового зеленого (сорбция в статических условиях), а также 0.001 М раствор Ni^{2+} в водопроводной воде, содержащей 1.3 ммоль дм^{-3} Ca^{2+} и 0,4 ммоль дм^{-3} Mg^{2+} (сорбция в динамических условиях).

Обнаружено, что модифицированные иониты содержат неагрегированные наночастицы ГФЦ (5-10 нм для слабокислотной и 4-20 нм для сильнокислотной полимерных матриц). Кроме того, наночастицы образуют агрегаты и агломераты размером от 0.2 до нескольких микрон. Неагрегированные наночастицы, стабилизированные полимером, располагаются внутри кластеров и каналов гелевой фазы, где локализованы функциональные группы, агрегаты находятся в межгелевых промежутках, а агломераты – в дефектах структуры.

В соответствии с результатами порометрических измерений, слабокислотный ионит содержит мезопоры (кластеры и межгелевые промежутки) как строго определенного размера, так и характеризующиеся расширениями-сужениями и извилистостью. Макропоры (дефекты структуры) является упорядоченными. Инкорпорированные частицы ГФЦ уменьшают объем всех типов пор полимера, при этом размер пор остается без изменений. Для сильнокислотной смолы характерна разупорядоченность пористой структуры. При этом модифицирование неорганической составляющей приводит к уменьшению объема кластеров и межгелевых промежутков и к возрастанию объема дефектов структуры.

Пористая структура полимерной составляющей, а также состав нанокompозитов определяют их сорбционные свойства. Установлено, что временные зависимости скорости адсорбции органического красителя описываются моделью химической реакции псевдо-второго порядка. Неорганическая составляющая ослабляет взаимодействие красителя с нанокompозитом на основе слабокислотной ионообменной смолы – константа реакции уменьшается с 4.1×10^{-4} (полимер) до 8.2×10^{-5} (нанокompозит) $\text{г ммоль}^{-1} \text{с}^{-1}$. Адсорбционная емкость остается практически без изменений (21.1 и 21.6 мг г^{-1} соответственно). Емкость сильнокислотного ионита составляет 7.9 мг г^{-1} , а

нанокompозита на его основе – 3.8 мг г^{-1} . При этом ГФЦ, емкость которого достигает 10 мг г^{-1} , ослабляет взаимодействие красителя с полимером. Сопоставляя данные порометрии и адсорбции, можно предположить, что адсорбционные центры сосредоточены, в основном, в дефектах структуры полимеров.

При исследовании сорбции ионов Ni^{2+} в динамическом режиме установлено, что нанокompозит на основе слабокислотной анионообменной смолы характеризуется большей емкостью до проскока по сравнению с немодифицированным ионитом. В случае сильнокислотного ионита частицы ГФЦ уменьшают обменную емкость: преимущество нанокompозита реализуется только в случае меньшего содержания ионов Ni^{2+} в растворе. Тем не менее, в случаях нанокompозитов (независимо от типа полимерной основы) достигается более глубокая очистка от Ni^{2+} . Это обусловлено дополнительным взаимодействием сорбируемых катионов с функциональными группами ГФЦ.

Для полной десорбции Ni^{2+} с нанокompозитов, содержащих 18-20 масс. % ГФЦ, необходим в 2 раза меньший объем регенерирующего раствора, чем в случае полимерных ионитов.

В заключение следует отметить, что модифицирование ионообменных смол неорганической составляющей приводит к трансформации пористой структуры полимера. Неагрегированные наночастицы ГФЦ и их агрегаты определяют функциональные свойства композитов. Неорганическая составляющая уменьшает сорбируемость органического катионного красителя нанокompозитом на основе сильнокислотной смолы. ГФЦ практически не влияет на адсорбцию на ионите, включающем слабокислотный полимер, но увеличивает динамическую обменную емкость такого нанокompозита по ионам Ni^{2+} . Во всех случаях неорганическая составляющая облегчает регенерацию ионитов. Для десорбции необходимо значительно меньшее количество регенерирующего раствора, чем в случае немодифицированных смол.

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ЦЕЛЕВЫХ МЕТАБОЛИТОВ ИЗ ПЛАЗМЫ КРОВИ

И.В. Полякова¹, Л.Н. Боровикова¹, О.А. Писарев^{1,2}

¹*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, В.О. Большой пр., 31, г. Санкт-Петербург, 199000, Россия; pol_irina_val@list.ru*

²*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, кафедра медицинской физики, Политехническая ул, 29, г. Санкт-Петербург, 195251, Россия; chrom79@yandex.ru*

Разработан метод синтеза гибридных органо-неорганических сорбентов в сложных эмульсиях Пикеринга типа «масло-вода-масло» при сополимеризации гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилатаэтиленгликоля (ДМЭГ) в водных каплях коллоидного раствора, содержащего наноконплексы селена (Se) с поливинилпирролидоном (ПВП), распределенных в гидрофобной эмульсионной среде. Осуществлена оптимизация стадий введения сомономеров в коллоидный раствор, в котором сополимеризация ГЭМА и ДМЭГ протекала непосредственно на поверхности мицелл Se/ПВП, а избыток Se/ПВП являлся стабилизатором фаз в сложных эмульсиях Пикеринга. В зависимости от концентрации Se изменялась эмульгирующая способность Se/ПВП, приводящая к различным морфологическим и структурным особенностям гибридных органо-неорганических гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП. Разработаны и оптимизированы условия импринтинга полимерного слоя в матрицах ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП молекулами глюкозы и холестерина. В сравнении с контрольным сорбентом при сорбции целевых метаболитов из плазмы крови на импринтированных матрицах со свойствами искусственных рецепторов наблюдалось увеличение равновесной емкости сорбции, причем в плазме наблюдалось увеличение концентрации белков. По всей видимости, сильное специфичное сродство импринтированных сорбентов к целевым метаболитам способствовало селективному извлечению их из белковых комплексов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-07968).

СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ЭРИТРОМИЦИНА МОНОЛИТНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ.

И.С. Гаркушина¹, И.В. Полякова¹, О.А. Писарев^{1,2}

¹*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004,
г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., д. 31*

²*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
кафедра медицинской физики, 195251, г. Санкт-Петербург, ул.*

Политехническая, д. 29

E-mail: irin-g16@yandex.ru

Монолитные сорбенты широко используются для аналитического определения биологически активных веществ в различных средах [1]. Большинство монолитных сорбентов обладают высокими величинами эффективных коэффициентов диффузии ($D_{эфф.} \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ см²/с), которые характерны для конвективного массопереноса. Оценка условий достижения равновесного режима динамики сорбции показывает, что возможно достигнуть этот выгодный для практики режим сорбции даже при очень высоких скоростях подвижной фазы [2]. Однако, незначительные величины равновесных сорбционных емкостей, реализуемые на монолитных сорбентах, сдерживают их широкое применение в препаративных процессах [3, 4].

Улучшение сорбционных свойств полимерных сорбентов может быть достигнуто путем создания молекулярно импринтированных полимеров (МИПов) [5]. Синтез МИПов осуществляется в присутствии целевой молекулы в роли шаблона (темплата), удаляемого из полимерной сетки по окончании синтеза. В результате в матрице МИПа формируются импринт-сайты высокоспецифичные к целевой молекуле.

Эритромицин – антибактериальный антибиотик широкого спектра действия, продуцируемый штаммом *Saccharopolyspora erythraea* [6]. Выделение субстанции антибиотика осуществляется многостадийной экстракцией с использованием большого количества токсичных органических растворителей, поэтому существует необходимость разработки сорбционного метода его выделения.

Ранее методом радикальной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ДМЭГ) в присутствии в

полимеризационной среде антибактериального антибиотика эритромицина были синтезированы МИПы и их неимпринтированный аналог – контрольный полимер (КП) [7]. При введении в полимеризационную смесь 4 мол. % эритромицина формировался монолитный сорбент, обладающий пористостью схожей с КП, однако наблюдалось увеличение среднего размера транспортных каналов. При введении темплата в количестве 8 мол. % общая пористость монолита увеличивалась с одновременным уменьшением среднего размера транспортных каналов.

При исследовании фронтальной динамики сорбции эритромицина монолитными сорбентами на основе ГЭМА и ДМЭГ было показано, что сорбция антибиотика осуществлялась посредством как конвективного массопереноса в макропорах, так и диффузионного массопереноса во внутриглобулярном пространстве полимерной монолитной матрицы. Добавочная сорбция, осуществляемая в результате внутриглобулярной диффузии, приводила к увеличению равновесной динамической емкости монолитных сорбентов. Вместе с тем, присутствие в монолитных МИПах импринт-сайтов также способствовало увеличению сорбционных емкостей в отношении эритромицина по сравнению с КП. Данный эффект наблюдался при различных скоростях сорбции и зависел от морфологических особенностей монолитов, обусловленных соотношением функциональный мономер / кросс-агент / темплат.

Десорбция эритромицина с КП осуществлялась единым элюционным фронтом. С ростом скорости подвижной фазы при сорбции эритромицина монолитными сорбентами происходило концентрирование антибиотика при десорбции. Одновременно при элюции антибиотика с МИПов наблюдалось появление второго элюционного фронта в диапазоне концентраций ацетонитрила 40-62 об. %. При этом величина данного фронта не зависела от сорбционной емкости и скорости протекания подвижной фазы при сорбции. Следовательно, второй элюционный фронт характеризует десорбцию антибиотика только с импринт-сайтов.

Таким образом, в сравнении с КП показано увеличение равновесных динамических сорбционных емкостей МИПов. Показана возможность

регулирования динамических сорбционных емкостей полимерных монолитных сорбентов путем варьирования длительности фронтального эксперимента. Определены условия десорбции, которые позволяют с высокой селективностью элюировать эритромицин с МИПов на основе ГЭМА и ДМЭГ.

Литература

1. *Svec F., Lv Y.* // *Anal. Chem.* 2015. V.87. №1. P.250.
2. *Pisarev O.A., Glasova N.V.* // *J. of Chromatogr.* 2003. V.1018. № 2. P.127.
3. *Jungbauer A., Hahn R.* // *Ibid. A.* 2008. V.1184. №1. P.62.
4. *Svec F.* // *Ibid. A.* 2010. V.1217. №2. P.902.
5. *Ежова Н.М., Гаркушина И.С., Писарев О.А.* // *Прикл. биохимия. и микробиол.* 2011. Т.47. №6. С.635.
6. *El-Enshasy H.A., Mohamed N.A., Farid M.A., El-Diwany A.I.* // *Bioresource Technology.* 2008. V.99. №10. P.4263.
7. *Vlakh E.G., Stepanova M.A., Pisarev O.A., Tennikova T.B.* // *J. Sep. Sci.* 2015. V.38. №16. P.2763.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА АДСОРБЦИЮ В МЕЗОПОРАХ

А.Ю. Эльтеков, А.К. Буряк

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

E-mail: a.eltekov@gmail.com

Неионогенные ПАВ получили широкое использование при измельчении и бурении твердых пород, в качестве добавок к косметическим и моющим средствам, и особенно, в нефтедобыче для повышения нефтеотдачи пластов благодаря особенностям химического строения их молекул. Наличие в молекуле неионогенного ПАВ как гидрофильной, так и гидрофобной группы, способствует проявлению большой способности к адсорбции твердыми телами с различной химией поверхности. Особый практический и теоретический интерес представляет изучение взаимодействия водных растворов неионогенных ПАВ с кристаллическими кремнеземными адсорбентами нового поколения, обладающими большой удельной поверхностью и регулярной структурой цилиндрических каналов мезопор.

В настоящей работе кристаллические кремнеземные адсорбенты семейства СБА были синтезированы матричным способом [1]. Структурные характеристики синтезированных адсорбентов были определены методами электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и низкотемпературной адсорбции азота.

Измерения изотерм адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов кристаллическими кремнеземными адсорбентами проводили методом жидкостной хроматографии во фронтальном и циркуляционном вариантах. Применение фронтального и циркуляционного вариантов жидкостной хроматографии позволило получить изотермы адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов на поверхности кремнеземных адсорбентов СБА-15 при температурах 298 и 318 К. Оба варианта дополняют друг друга и показали удовлетворительную точность [2, 3].

Установка для жидкостной хроматографии состояла из насоса К-1100, дегазатора Smartline 1000, смесителя и детектора - дифференциального

рефрактометра К-2310 с объемом кюветы 2 мкл (Кнауер, Германия), стальной микроколонки 20 x 3 мм с адсорбентом и персонального компьютера с программным обеспечением Eurochrom 2000. Во всех хроматографических опытах колонка с адсорбентом термостатировалась. Ошибка в измерении времени удерживания несорбирующегося компонента (тяжелой воды) составляла 0.3%. Состав и молекулярно-массовое распределение изученных ПАВ анализировали методом масс-спектрометрии МАЛДИ.

Для описания экспериментальных изотерм адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов в цилиндрических каналах мезопор кристаллических кремнеземных адсорбентов в широкой области равновесных концентраций было использовано общее уравнение изотермы адсорбции ПАВ [3, 4]. Результаты показали что, в области начальных равновесных концентраций изотермы адсорбции неионогенных ПАВ практически линейны. С постепенным ростом концентрации неионогенных ПАВ величины адсорбции начинают резко возрастать. Этот рост величин адсорбции ПАВ приписан образованию на внутренней поверхности каналов мезопор адсорбентов слоя адсорбированных агрегатов молекул неионогенных ПАВ. Были вычислены константы уравнения изотермы адсорбции для изученных неионогенных ПАВ и обсуждены их зависимости от химического строения молекулы ПАВ и структуры адсорбента.

Литература

1. Findenegg G.H., Eltekov A.Y. // J. Chromatogr., A. 2007. V. 1150. P. 236.
2. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011), Воронеж: Научная книга, 2011. С. 216.
3. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Полимеры-2014 (6-ая Всерос. Каргинская конф.), Москва: МГУ, 2014. С. 656.
4. Eltekov A.Yu. // Сорбц. хроматогр. проц., 2015. Т. 15. С. 456.

АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

А.Ю. Эльтеков, Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков

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

E-mail: a.eltekov@gmail.com

Изучение адсорбции из многокомпонентных растворов традиционным статическим методом является довольно сложным и трудоемким. Современная высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) позволяет определять адсорбционные характеристики для различных адсорбционных систем быстро, с достаточной точностью и воспроизводимостью [1 - 6]. В процессах на межфазной границе раствор ароматического соединения – твердое тело существенное влияние оказывают состав и природа растворителя. Молекулы растворителя часто проявляют способность сильно конкурировать с молекулами ароматического соединения в сорбционном слое, снижая величину адсорбции на поверхности твердого тела. В таких системах замена растворителя или изменение состава растворителя может существенно влиять на поведение молекул ароматического соединения на межфазной границе, увеличивать или уменьшать взаимодействие молекул ароматического соединения с поверхностью твердого тела, а в ряде случаев даже изменять знак избыточной адсорбции молекул ароматического соединения [2 - 5].

В представленной работе взаимодействие в адсорбционных системах оценивали с помощью коэффициентов распределения ароматических соединений между объемной (бинарным растворителем) и адсорбционной (адсорбентом) фазами, полученных из данных ВЭЖХ.

Хроматографический эксперимент проводили на жидкостном микроколоночном хроматографе Милихром-1 (Научприбор, г. Орел) с ультрафиолетовым спектрофотометрическим детектором (кювета 7 мкл) и шприцевым насосом. Адсорбентом заполняли хроматографические колонки из нержавеющей стали 40 x 1.5 мм. В качестве адсорбентов в работе использовали углеродный адсорбент Гиперкарб (Шандон, Великобритания) с размером частиц 10 мкм и кремнеземный адсорбент Сепарон SiCN (Ляхема, Словакия) с

размером частиц 7 мкм.

Для описания зависимости адсорбции (удерживания) молекул ароматических соединений в хроматографических колонках от состава растворителя (подвижной фазы) предложено уравнение изотермы обратимой квазихимической реакции [1 - 3]. Из экспериментально измеренных времен удерживания молекул ароматических соединений определены коэффициенты, отражающие характер взаимообмена в адсорбционной системе и позволяющие оптимизировать процесс распределения молекул в системе по составу растворителя (подвижной фазы). Основное отличие предложенного уравнения от других уравнений концентрационной зависимости параметров адсорбции и удерживания от состава бинарного растворителя в том, что в качестве параметра адсорбции (удерживания) авторы используют коэффициент распределения, а не относительный коэффициент адсорбции (удерживания), который представляет собой избыточную величину и, как было показано, может принимать отрицательные значения [1 - 3].

Обсуждены причины различий рассчитанных по этому уравнению параметров (коэффициентов удерживания, коэффициентов распределения и констант Генри) при изменении состава растворителя (подвижной фазы) и в зависимости от химического строения молекул ароматических соединений и природы поверхности адсорбента.

Литература

1. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Жур. физ. химии 2006. Т. 80. С. 308.
2. Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю., Эльтеков Ю.А. // Сорбц. хроматогр. проц., 2013. Т. 13. С. 939.
3. Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Физикохим. поверхн. защита мат., 2014. Т. 50. С. 49.
4. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2014), Воронеж: Научная книга, 2014. С. 361, 365.
5. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Полимеры-2014 (6-ая Всерос. Каргинская конф.), Москва: МГУ, 2014. С. 656.
6. Eltekov A.Yu. // Сорбц. хроматогр. проц., 2015. Т. 15. С. 456.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТОКСИЧНЫХ ИОНОВ НА СОРБЦИОННЫХ ПАТРОНАХ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ СРЕД

Л.П. Бондарева, А.Ю. Найдыш, Е.Н. Кунахова, А.Г. Прушинская

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий»*

394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19

larbon@mail.ru

Сложность идентификации и количественного определения неорганических и органических ионов в природных водах состоит не только в присутствии их в большом многообразии, но и разном содержании каждого из них, которое к тому же меняется в различных типах вод, что связано с особенностями условий их формирования. Концентрация катионов металлов может определяться концентрацией органических лигандов, с которыми ионы-комплексообразователи образуют устойчивые соединения. Кроме того большинство ионов, мигрируя в воду, находятся в ней в коллоидном состоянии.

Концентрирование ионов из водных растворов должно основываться на процессах, позволяющих при различном исходном составе природных вод привести к требуемому для идентификации и количественного определения содержания ионов в элюате. Такому требованию отвечает сорбционный и, в частности, ионообменный метод выделения компонентов.

С целью разработки мобильного комплекса для селективного выделения токсичных компонентов из сложных растворов, содержащих катионы тяжелых металлов, анионы и анионогенные ПАВ, изучена индивидуальная и совместная сорбция двухзарядных катионов меди, никеля, кобальта и цинка на полиамфолитах; хлорид-, фторид-, нитрат- и нитрит-ионов на анионообменниках в статических и динамических условиях и определены основные сорбционные параметры и характеристики разделения. Кроме того изучена сорбция АПАВ – олеата натрия и додецилсульфата натрия – на активированных углях, энтеросорбенте, шунгите, кремнеземах и ионообменных смолах.

Литературные сведения, ранее выполненные исследования и полученные результаты позволили выбрать эффективные сорбенты и методики выделения целевых компонентов из многокомпонентных растворов, реализованные на

концентрирующих патронах высотой 11 см и диаметром 2 см. Разделения катионов тяжелых металлов из водных растворов проводили на ионообменнике Purolite S930 в депротонированной форме, неорганических анионов – на анионообменнике Purolite A430 в гидроксид-форме, концентрирования АПАВ – на фильтрующем слое, состоящем из активированного угля марки SV-50 и ионообменного волокна ФИБАН АК-22-1. Сорбаты элюировали растворами соляной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия соответственно, затем концентрацию ионов в элюате определяли ионоселективными электродами.

Апробация предложенных способов концентрирования проведена на модельных водных смесях, содержащих катионы металлов, ПАВ, неорганические и органические соединения. Оценку величины и направление влияния различных веществ на сигналы методов при определении ионов проводили помощью многомерного анализа дисперсий (Analysis of Variance, ANOVA) и коэффициентов, рассчитанных методом множественной линейной регрессии. После исключения незначимых компонентов из регрессии и проверки ее адекватности установлено, что компоненты модельной смеси не оказывают мешающего влияния на определение катионов, анионов и АПАВ в водном растворе после их разделения на концентрирующих патронах. Кроме того подобранные селективные сорбенты обеспечивают количественное извлечение токсичных ионов из воды.

Мобильный комплекс может быть использован для мониторинга состояния водных объектов без отбора жидких проб в лабораторию, концентрирования токсичных соединений и оценки эффективности проведенных очистных мероприятий.

Работа выполнена в рамках НИОКР по ГК № 4.2186.2014/К.

**INFLUENCE OF THE ADDITIVES OF LOW-MOLECULAR
ALCOHOLS ON THE ADSORPTION OF MIXTURES OF TWEEN AND
SODIUM DODECYL SULFATE AT THE LIQUID-GAS INTERFACE
AND ESTABLISHMENT OF REGULARITIES OF FLOTATION
EXTRACTION OF SURFACTANTS**

Streltsova E.A. , Mazuryk A.A.

*Mechnikov Odessa National University, Department of Physical and
Colloid Chemistry, Ukraine, Odessa
e-mail:Elen_streltsova@onu.edu.ua*

The investigation of the adsorption process of surfactants at an interface with air from individual solutions and mixtures, which contain alcohols, allows to get useful information about the nature of a specified process and can be used to predict the effective extraction of surfactant from dilute aqueous solutions using methods, in which adsorption is a limiting stage. Flotation in particular relates to these methods.

The aim of the researches was to study the influence of low-molecular alcohols additives on the adsorption of nonionic surfactants from individual aqueous solutions and mixtures, which contain anionic surfactant at the liquid-gas interface and to establish regularities of surfactant flotation extraction from diluted mixed solutions with different compositions.

The subjects of researches have been anionic surfactants - sodium dodecyl sulfate; nonionic surfactant - Tween-20, Tween-40, Tween-60, Tween-80 and mixtures of low-molecular alcohols - ethanol and isopropyl alcohol.

The theoretical additive Faynerman-Miller model has been used for analysis of the influence of ethanol and isopropyl alcohol on the surface tension of the individual solutions and mixtures of Tween and sodium dodecyl sulfate.

Application of low concentration of ethyl maximally decreased the surface tension of aqueous solutions of Tween and sodium dodecyl sulfate, and conversely, the low concentration of isopropyl alcohol increased the surface tension of solutions.

Experiments on the surfactant flotation recovery from the mixed aqueous solutions in the presence of low-molecular alcohols have shown that the

effectivity of the process depends on the nature of surfactant and alcohol, solution composition and conditions of flotation.

In the presence of low-molecular alcohols, the surface tension of individual solutions and mixtures of Tween and sodium dodecyl sulfate decreases and depends on the structure of nonionic surfactant, concentration and nature of alcohol and surfactant. The additives of low-molecular alcohols allow not only to increase the degree of extraction of Tween and sodium dodecyl sulfate from mixed aqueous solutions, but also to increase the rate of flotation, that promotes the intensification of the extraction process of the investigated surfactants.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФО- И ФОСФОРНОКИСЛЫМИ КАТИОНИТАМИ

В.В. Далидович, Л.В. Григорьева, У.А. Нестерович

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет) 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,
e-mail: sekretar_sorbentov@mail.ru*

В настоящее время интерес представляет разработка технологии, позволяющей совместить получение дешевого и качественного ионообменного материала с утилизацией отходов лесопромышленного комплекса. С этой целью была предложена технология получения катионитов из смеси хвои или опилок и гидролизного лигнина (ГЛ) (СТО 67568922-005-2011) методом серно- и фосфорнокислотной активации.

Для переработки больших объемов жидких радиоактивных отходов, накопленных в процессе эксплуатации и вывода из эксплуатации объектов атомной энергетики, промышленности и атомного флота, необходимо проводить сравнительные испытания новых сорбентов. Подобные задачи могут возникать и при разработке мероприятий по обеспечению защиты персонала объектов, населения и окружающей среды в случае радиационных аварий.

Вследствие этого работа была направлена на получение новых видов катионообменных материалов методом сульфо- и фосфорнокислотного обуглероживания из отходов лесопромышленного комплекса и исследование сорбции радионуклидов.

В процессе проведения работы были проведены следующие исследования:

1. сорбция радионуклидов на примере ^{137}Cs и ^{60}Co СК.
2. сорбция радионуклидов на примере ^{137}Cs и ^{60}Co ФК.
3. сорбция радионуклидов ФК различного исходного состава (опилки + лигнин и хвоя + лигнин).

Определение эффективности очистки воды от радионуклидов ^{137}Cs и ^{60}Co сульфокатионитами (СК) и фосфорнокислыми катионитами (ФК), полученными из бинарных смесей опилок и гидролизного лигнина (соотношение О:Л=1:1), а также хвои и гидролизного лигнина (соотношение Х:Л=1:1), проводили с

использованием рабочего раствора хлорида натрия с концентрацией NaCl 1 моль/л, содержащего радионуклиды цезия в количестве (5-7) 10⁵ Бк/л.

Выбор радионуклидов определялся тем, что они входят в группу наиболее часто встречающихся при эксплуатации радиационно-опасных объектов.

В герметично закрывающиеся стеклянные пробирки вносили по 20 мл указанного раствора и по 100 мг сорбентов. Пробирки, содержащие радиоактивные растворы с навесками сорбентов, помещали в перемешивающее устройство. Механическое перемешивание продолжали в течение 6-7 часов. Далее пробирки приводили в вертикальное положение и отстаивали раствор в течение 15-17 часов, после чего отбирали пробу осветленного равновесного раствора для ее радиометрирования на установке PS-2000 РАДЭК с датчиком на бета-излучение типа СБТ-13.

По найденным значениям активности исходного и равновесного растворов рассчитывали коэффициент распределения радионуклидов (K_p , мл/г) по формуле:

$$K_p = \frac{I_{исх} - I_{равн}}{I_{равн}} \cdot \frac{V}{m},$$

где $I_{исх}$ - удельная объемная активность по цезию-137 (кобальту-60) исходного раствора (Бк·л⁻¹); $I_{равн}$ - удельная объемная активность по цезию-137 (кобальту-60) равновесного раствора (Бк·л⁻¹); V - объем раствора (мл); m - масса сорбента, контактирующего с раствором (г).

Таблица 1 - Эффективность сорбции радионуклидов цезия и кобальта из 1 моль/л раствора хлорида натрия

Материал	Коэффициент распределения K_p , мл/г	
	¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co
Сорбент		
СК (О+Л) порошок	17	30
СК (О+Л) гранулы 90 мин	29	48
СК (О+Л) гранулы 180 мин	34	41
ФК (О+Л) гранулы	45	-
ФК (Х+Л) гранулы	160	-
СУ (СМ-1)	26	42
КУ-2-8	43	57

Приведенные данные свидетельствуют о высокой эффективности сорбции радионуклидов цезия и кобальта разработанными СК, особенно ФК. Показано, что использование бинарной смеси из отходов древесины для создания ионообменных материалов приводит в ряде случаев к улучшению характеристик получаемых СК и ФК по сравнению с промышленным сульфоуглем.

Сравнение ФК и СК выявило преимущество использования метода фосфорнокислотной активации с последующим гранулированием и термообработкой в течение 180 минут.

На основании полученных результатов можно утверждать, что гранулированный ФК состава – опилки + хвоя дает значительно лучшие показатели по сравнению с гранулированным ФК состава – опилки + лигнин.

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА В УСЛОВИЯХ КОНКУРИРУЮЩЕЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ

С.С. Попова, О.Г. Коваленко, Т.О. Рябухова, Н.А. Окишева

Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Россия, 413100, г. Энгельс Саратовской области, пл. Свободы, 17

e-mail: eti@techn.sstu.ru

Благодаря своей биосовместимости, антимикробному действию, высокой сорбционной активности по отношению к ионам самых различных металлов, способности удерживать в своей структуре как растворитель, так и растворенные в нем вещества, хитозан относится к числу перспективных объектов исследования, нашедших применение в различных отраслях науки и техники, биотехнологии и медицины. Особый интерес представляет его способность к волокну- и пленкообразованию. Целью настоящей работы было исследовать процесс формирования пленок хитозана на титановом электроде методом электрохимического осаждения из водного раствора в условиях конкурирующей адсорбции фосфат- и молибдат-ионов. Выбор электрохимической системы $Ti/Na_2MoO_4+H_3PO_4$ для формирования пленок хитозана обусловлен тем, что при выбранном нами потенциостатическом режиме электролиза ($E=-2,7$ В, отн. ХСЭ, $t=30$ мин; $c_{Na_2MoO_4} = 0,01$ моль/л; $c_{H_3PO_4} = 1$ моль/л) на поверхности титана в водных растворах возможно образование оксидов титана промежуточной валентности общей формулы Ti_nO_{2n-1} ($n=2\dots 10$). Реальную структуру можно записать в виде $Ti_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z} \equiv TiO_y$, где $y=z/x$, \blacksquare и \square - структурные вакансии Ti- и O- подрешеток. Содержание вакансий в подрешетках титана и кислорода даже в случае монооксида титана TiO 16,7 ат. %.

При электролизе растворов молибдатов щелочных металлов происходит адсорбция молибдат-ионов в полианионной форме и образование продуктов их неполного восстановления, которые блокируют поверхность. Вследствие этого процесс вплоть до $E=-1,5$ В протекает с низкой скоростью ($\leq 0,2$ мА/см²).

Диффузионная константа процесса $k = \frac{\Delta i}{\Delta \frac{1}{\sqrt{t}}}$ в растворе Na_2MoO_4 при добавлении H_3PO_4 возрастает от ~ 14 до $27 \text{ mA/cm}^2 \cdot \text{c}^{\frac{1}{2}}$, соответственно плотность тока стадии разряда молибдат-ионов возрастает от ~ 63 до 70 mA/cm^2 . На электроде образуется покрытие толщиной 80-100 мкм трубчатой структуры коричневого оттенка с голубыми вкраплениями. Краевой угол смачивания возрастает до 170° . Особенности поведения молибдат-ионов обусловлены тем, что в растворе имеет место равновесие $7 \text{ MoO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4 \text{H}_2\text{O}$. При $\text{pH}=3$ преобладают гептамолибдат-ионы; при $\text{pH}=9$ мономолибдат-ионы; при $\text{pH}=6$ – и те и другие. Таким образом, с введением фосфорной кислоты в растворе должны преобладать ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, в которых молибден находится в октаэдрическом окружении с высоким положительным зарядом на центральном атоме [1]. Это значительно облегчает его электрохимическую адсорбцию и встраивание продуктов восстановления в кристаллическую решетку поверхностного слоя на Ti-катоде.

Согласно [2], с введением фосфорной кислоты в растворе возможно образование молибдат-фосфатов щелочного металла (натрия), которые в кристаллическом состоянии, согласно данным РФА и ИКС, в частности, при адсорбции на поверхности Ti-электрода, являются твердыми растворами замещения $\text{Na}_{1-y}\text{Me}_2^{\text{IV}}(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ в области $0 \leq y \leq 0,6$. Эта область составов обусловлена размером щелочного катиона и существенным различием длин связей молибден-кислород и фосфор-кислород.

Фосфаты титана, сами по себе, в кислых растворах проявляют высокий селективный эффект относительно одновалентных катионов. При переводе их из водородной формы $\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в солевую межслоевое пространство в их структуре увеличивается от 7,6 до 11 \AA , что значительно облегчает процесс диффузии катионов из раствора в твердую фазу. Слоевое разупорядочение структуры при замещении водорода на щелочной металл (натрий) и гидролитическое разрушение фосфата титана приводят к аморфизации поверхностного слоя, что подтвердили результаты исследования морфологии

поверхности титанового электрода после катодной обработки в заданном режиме.

Величина бестокового потенциала $E_{6/T}$ титана в растворе Na_2MoO_4 в момент погружения с введением H_3PO_4 меняется от -0,20 до -0,25В. С введением хитозана смещается еще далее в отрицательную область – до -0,30 В. После катодной поляризации она достигает $E_{6/T} = -0,48$ В.

С введением хитозана плотность тока на электроде резко падает уже в первые секунды: при заданной величине катодного потенциала ($E = -2,7$ В) она не превышает при $t \geq 10$ с $\sim 0,1 \pm 0,05$ мА/см².

Таким образом, в условиях конкурирующей адсорбции молибдат- и фосфат-ионов можно формировать композиционные хитозансодержащие слои различной структуры и толщины. Полученный нами новый материал на титановой основе может найти применение в электрохимических устройствах.

Литература

1. Руднев В.С., Богута Д.Л., Недозоров П.М., Кайдалова Т.А. Оксидно-фосфатные слои, формируемые в полифосфатных электролитах на вентильных металлах// ЖПХ, 2006. Т 79, Вып.2. С.257-262.

2. Текуцкая Е.Е., Турьян И.Я., Кравцов В.И., Кондратьев В.В. Потенциометрическое исследование равновесия реакций образования полиядерных комплексов молибдена (VI)//Электрохимия, 1991. Вып.3. С. 407-409.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОДНОКЛЕТОЧНЫХ ДРОЖЖЕЙ В ОТНОШЕНИИ МИКОТОКСИНА Т-2

А.В. Канарский¹, З.А. Канарская¹, Э.И. Семенов², Л.С. Кочева^{3,4},
А.П. Карманов^{4,5}, Н.И. Богданович⁶

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет. 420015, Казань, К. Маркса, 68. Россия. E-mail: alb46@yandex.ru

² Федеральный центр токсикологической и радиационной безопасности животных. 420075, Казань, Научный городок, 2, Россия.

³ Институт геологии Коми научного центра УрО РАН. 167982, Сыктывкар, Первомайская, 54. Россия. Тел: (8212) 24-54-16. E-mail: lskocheva@geo.komisc.ru

⁴ Сыктывкарский государственный университет им. Путьирима Сорокина. 167001, [Сыктывкар, Октябрьский просп., 55](#). Россия.

⁵ Институт биологии Коми НЦ УрО РАН. 167982, Сыктывкар, Коммунистическая, 28. Россия. E-mail: apk0948@ib.komisc.ru

⁶ Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова. 163002, Архангельск, Набережная Северной Двины, 17, Россия, E-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Заражение растений и зерна микотоксинами, в том числе Т-2 микотоксином, представляет собой глобальную проблему. Корма, загрязненные микотоксинами, становятся причиной серьезных заболеваний и даже падежа сельскохозяйственных животных. Наиболее надежным способом защиты животных от микотоксикозов является использование адсорбентов, способных связывать микотоксины в желудочно-кишечном тракте.

Анализ ветеринарной практики и нормативных документов по требованиям к энтеросорбентам показывает, что весьма перспективным классом адсорбентов микотоксина Т-2 являются препараты типа инактивированных дрожжей. Исследования показали, что некоторые виды дрожжей характеризуются биологической инертностью по отношению к организму животных и избирательной адсорбцией экзо- и эндометаболитов, т.е. пригодны для создания энтеросорбентов.

В связи с этим одной из актуальных задач по созданию эффективных энтеросорбентов микотоксинов является поиск новых препаратов на основе дрожжей, а также исследование проблем адсорбционной селективности и механизмов адсорбции.

В настоящей работе проведено исследование химического состава и адсорбционных свойств в отношении микотоксина Т-2 промышленно выпускаемых препаратов дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и *Candida scottii* штамм К-41, а также препаратов психротолерантных дрожжей вида *Guehomyces pullulans* и *Debaryomyces hansenii*, полученных в лабораторных условиях.

Адсорбцию Т-2 микотоксина *in vitro* проводили при концентрации его в растворе 50 мкг, соотношении токсин: адсорбент 1 : 1000 и температуре 38 °С. Затем раствор центрифугировали, из фугата токсин переэкстрагировали в хлороформ трижды по 20 мл, хлороформенные экстракты объединяли и упаривали досуха на ротационном испарителе. Количественное определение остаточных количеств микотоксина Т-2 в сухом остатке проводили методом тонкослойной хроматографии с биоавтографическим завершением с использованием культуры *Candida pseudotropicalis* штамм 44 ПК.

Определяли показатель общей адсорбции микотоксина при рН 7 и рН 2, что моделирует условия адсорбции Т-2, соответственно, в ротовой полости и желудке животных. Показатель адсорбции выражали в % от общего количества микотоксина, взятого в эксперименте. Количество прочно (необратимо) сорбированного микотоксина определяли исходя из разности показателя общей адсорбции и величины десорбции. Как показали исследования, адсорбция Т-2 токсина зависит от вида препарата дрожжей (таблица).

Промышленные препараты вида *Saccharomyces cerevisiae* разных производителей характеризуются приблизительно одинаковой адсорбционной способностью, не превышающей величины 35 %. Экспериментальные образцы дрожжей вида *Debaryomyces hansenii* и *Guehomyces pullulans* показали наиболее высокие значения показателя адсорбции, превышающие в 2 и более раза образец дрожжей *Candida scottii* штамм К-41.

Таблица. Характеристика и адсорбционные свойства образцов дрожжей в отношении микотоксина Т-2

Род и вид дрожжей	Производитель	Содержание, %		Адсорбция <i>in vitro</i> , %
		сырого протеина	белка	pH 7
<i>Candida scottii</i> штамм К-41	ОАО «Кировский Биохимзавод»	44,0	42	25,6±1,0
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	ОАО «Буинский сахарный завод»	44,0	37	33,2±2,5
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	S.I.Lesaffre, Франция	40,3	37	34,7±1,4
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	ОАО «Буинский сахарный завод»	44,0	37	34,6±1,6
<i>Debaryomyces hansenii</i>	Экспериментальный образец	44,0	42	49,9±1,0
<i>Guehomyces pullulans</i>	Экспериментальный образец	44,0	42	61,2±1,0

Таким образом, проведена характеристика и сравнительное исследование адсорбционных свойств промышленно выпускаемых препаратов дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и *Candida scottii* штамм К-41, а также экспериментальных препаратов психротолерантных дрожжей вида *Guehomyces pullulans* и *Debaryomyces hansenii*. Показано, что экспериментальные препараты дрожжей обладают более высокой адсорбционной способностью в отношении микотоксина Т-2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ УрО РАН (проект 15-11-5-33).

**ПРОБЛЕМЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННЫХ
АКУСТОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК**

В.Н. Симонов, Д.А. Власов, А.А. Фомкин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 115409,
Ленинский проспект, 31, simonov.valer@yandex.ru*

Использование метода кварцевого микровзвешивания (QCM-метода,) в режиме акустогравиметрии для разработки химических сенсоров и датчиков концентрации газов или паров хорошо известно [1,2]. Оно предполагает нанесение на резонатор – обычно кварцевый – пленки, являющейся сорбентом по отношению к анализируемому газу. При изменении концентрации газа происходит изменение массы и упругих свойств пленки, что приводит к пропорциональному изменению резонансной частоты. Известной проблемой таких устройств, впрочем, как и всех химических детекторов, является проблема влияния на чувствительный элемент посторонних химических агентов, т.е. проблема селективности. Эта проблема решается выбором материала чувствительного элемента, исходя из статической и кинетической изменяемости его свойств.

В данной работе методы повышения селективности были исследованы на примере кварцевого сенсора паров ацетона в выдыхаемом воздухе, в котором в качестве чувствительного элемента служит бутадиен-стирольная пленка, нанесенная на поверхность резонатора. В качестве посторонних агентов выбраны вода, этанол, бутилацетат и диметилформамид.

Измерения относительных изменений резонансной частоты (ΔF) и акустических потерь (ΔD) резонатора с пленкой в условиях воздействия перечисленных химических агентов показали, что эти изменения зависят от параметра дистанции Хансена R_a :

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{dp} - \delta_{ds})^2 + (\delta_{pp} - \delta_{ps})^2 + (\delta_{np} - \delta_{ns})^2}, \text{ где } \delta_{dp}, \delta_{pp}, \delta_{np} -$$

параметры растворимости соответственно дисперсионных взаимодействий, дипольных взаимодействий и взаимодействий водородных связей, индекс p относится к полимеру, а s – к растворителю (рис.1).

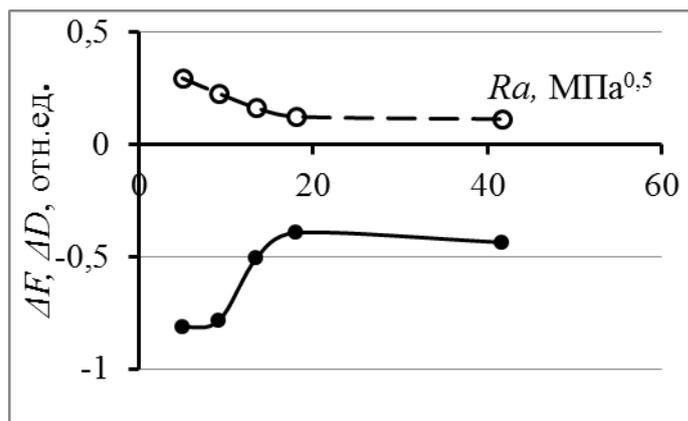


Рис.1. Относительные изменения резонансной частоты (сплошная линия) и потерь (пунктир) под влиянием паров растворителей по сравнению с частотой и потерями резонатора с пленкой, находящихся в сухом воздухе

Из рис.1 следует, что, во-первых, изменения частоты и потерь в диапазоне $R_a < 13 \text{ МПа}^{0,5}$ в несколько раз выше, чем при $R_a \geq 13 \text{ МПа}^{0,5}$, во-вторых, пары даже таких относительно слабых растворителей бутадиевстирола, как вода и этанол довольно сильно перестраивают частоту и потери системы: отличие по сравнению с более сильными растворителями невелико – в 2-3 раза.

Результаты исследований кинетики сорбционных процессов, происходящих в пленке в парах растворителей, изображены на рис.2 в виде зависимости изменения частоты резонатора от времени протекания процесса.

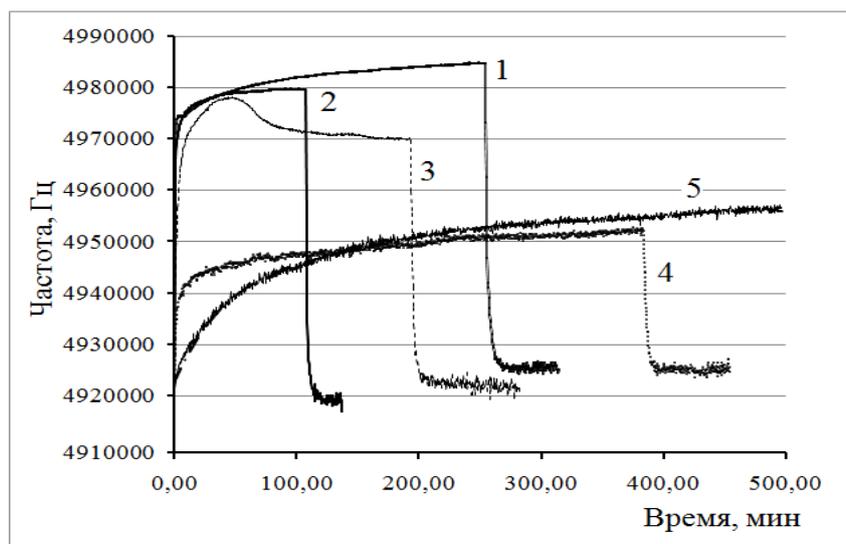


Рис.2. Кинетические процессы сорбции паров бутилацетата (кривая 1), ацетона (2), ДМФ (3), этанола (4), и воды (5)

Эти зависимости были обработаны с использованием экспоненциальных составляющих и разбивки процесса на два временных интервала. Поведение частоты f системы в зависимости от времени t для всех растворителей, кроме ДМФ, с точностью до нескольких процентов от полного изменения частоты описывается двумя экспонентами:

$$f(t) = f_0 + A_0(1 - \exp(-\frac{t}{\tau_1})) + A_1(1 - \exp(-\frac{t}{\tau_2})),$$

где $f_0 = 4922560$ Гц, а A_0, A_1, τ_0, τ_1 – параметры, зависящие от R_a растворителя.

Тенденция зависимостей параметров A_0, A_1, τ_0, τ_1 от дистанции R_a , близка к аналогичной тенденции для частоты и потерь. Однако, постоянная τ_0 , которая характеризует начало переходного процесса, на два порядка меньше, чем τ_1 , и более сильно и практически линейно зависит от R_a (рис.3).

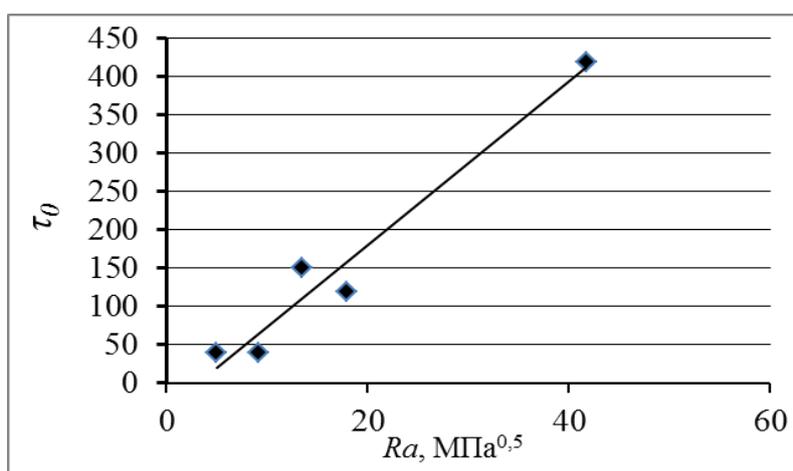


Рис.3. Зависимость постоянной времени τ_0 от R_a

Таким образом, использование различия в скорости изменения частоты резонатора в условиях одновременного воздействия насыщенных паров ацетона, воды и этанола при времени измерения 2,5 минуты позволяет снизить влияние воды и этанола по сравнению с влиянием ацетона соответственно в 12,5 и 3 раза.

Литература

1. R. Lucklum, P. Hauptmann. Acoustic microsensors – the challenge behind microgravimetry. Anal BioanalChem (2006) 384, p.p 667–682. DOI 10.1007/s00216-005-0236-x.
2. Симонов В.Н., Фомкин А.А., Власов Д.А. Измерение сорбции паров на композитной пленке «латекс-активный уголь» методом кварцевого микровзвешивания, Измерительная техника, 2016, 10, с. 65-67.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ, МОДЕЛИРУЮЩЕЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.С. Кузнецова, И.С. Пыцкий, А.К. Буряк

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: eskuznetsova8@yandex.ru*

В современной промышленности широко используются катализаторы на основе благородных металлов, нанесенные на развитые поверхности различных типов. Подобные системы эффективно катализируют необходимые реакции и обеспечивают большую поверхность взаимодействия. Однако механизмы каталитических процессов, происходящих на границе раздела фаз, изучены недостаточно. Согласно последним исследованиям важную роль в процессе катализа играют кластеры благородных металлов, образующиеся при протекании реакций. Исследование кластерообразования на поверхности углеродной бумаги дает важную информацию о происходящих на ней процессах.

Целью данной работы является исследование поверхностных процессов кластерообразования благородных металлов на поверхности углеродных сорбентов методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией (МАЛДИ). Исследования проводили на образце углеродной бумаги. Масс-спектрометрический анализ выполняли на MALDI-TOF-времяпролетном масс-спектрометре Bruker UltraFlex II, оснащенном азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Проанализирован модельный катализатор, нанесенный на углеродную бумагу. Исследованы модельный образец сравнения и образец после моделирования на нем процесса катализа. Метод МАЛДИ позволил идентифицировать некоторые кластеры благородных металлов. Обнаружен смешанный металлический кластер $PtPd^+$. Определение этого кластера методом МАЛДИ показывает возможность стабилизации подобных кластерных систем при нормальных условиях. Кроме того, идентифицированы кластерные ионы хлорида $PdCl_2$ и высокоинтенсивные ионы PdO_2 .

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 1.9

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛАСТЕРООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ТСХ-МАЛДИ-МС

И.С. Пыцкий, Е.С. Кузнецова, А.К. Буряк

Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail:ivanpic4586@gmail.com

Определение аминокислот в реальных образцах является важной практической задачей. Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией (МАЛДИ) в сочетании с тонкослойной хроматографией (ТСХ) является одним из наиболее оптимальных методов для решения этой проблемы. Тонкослойная хроматография позволяет проводить разделение сложных смесей почти без пробоподготовки. Кроме того, пластина ТСХ может быть помещена в масс-спектрометр без дополнительных операций. Метод ТСХ-МАЛДИ-МС достаточно прост в исполнении и применяется для поиска целевых соединений после разделения на ТСХ-пластине. В настоящей работе предложено использовать кластерообразующие соединения, в качестве которых выбраны соли благородных металлов (хлорид и нитрат Ag). Применение этих соединений позволяет получить дополнительные пики искомым соединений. Проведена масс-спектрометрическая идентификация аминокислот с использованием хлорида серебра и без него. Показано, что благодаря перераспределению энергии при кластерообразовании возможно получение большего количества пиков производных аминокислот, что значительно повышает надёжность идентификации. Обнаружено, что при хроматографическом выделении смеси аминокислот с неполным разделением возможно детектирование всех искомым аминокислот в виде $M+Ag^+$ с характерным изотопным распределением серебра. Особенно стоит отметить, что при работе с поверхностью ТСХ-пластины не всегда удаётся получить достаточное разрешение пиков и точность масс. Именно в этом случае важна идентификация по дополнительным ионам. При полном разделении все аминокислоты детектируются по дополнительным ионам аддуктов и димеров.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 1.9

ГЕМ-ФОРМЫ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ РОДИЙ

Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4,
socolova@phycbe.ac.ru*

Структура и свойства адслоев на основе родия вызывают неизменный интерес как в технологии, так и в научных исследованиях. Ранее нами было показано, что для высокодисперсных металлов характерно наличие на поверхности значительной доли группировок, атомы в которых отличаются как структурными (соседнее окружение), так и электронными свойствами (электронная ненасыщенность), определяющими их более высокую реакционную способность при адсорбции газов и при взаимодействии с другими веществами. В связи с этим в химии поверхности большое значение приобретает идентификация поверхностных комплексов на таких системах, что позволяет понять, почему активна та или другая форма адсорбции и что происходит с поверхностью при разрушении адсорбционного слоя.

Цель данной работы - исследование состояния поверхности и взаимного влияния компонентов в системе родий - палладий - золото. Ранее нами в работах с Р.А. Булгаковой и Е.И.Кочетковой было установлено возникновение и изучено поведение гем - форм $M(CO)_2$ адсорбции, а также структура центров, на которых они образуются. Показано, что при десорбции в системе идет не только разрушение этих форм, но и их взаимные превращения. Подробно анализируется состояние центров, на которых эти формы возникают.

Обнаружено, что металлические кластеры не являются однородной смесью этих металлов. Имеются отдельные частицы родия и фазы, где родий равномерно распределен в золоте. Такие участки вносят дополнительный вклад в образование активных центров на которых СО хемосорбируется в виде дикарбонильных комплексов. Атомы палладия в основном находятся в приповерхностных слоях и в объеме частиц, о чем свидетельствует отсутствие непосредственного участия этого металла в хемосорбции оксида углерода.

**К РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ**

И.В. Кунилова, Я.М. Шимкунас, Г.Ю. Гольберг, А.А. Лавриненко

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
проблем комплексного освоения недр Российской академии наук*

Россия, 111020, г. Москва, Крюковский туп., д. 4

e-mail: ivkunilova@yandex,

Для повышения эффективности извлечения ценных компонентов - благородных, платиновых металлов, редких и редкоземельных элементов - из шлака от сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна исследованы варианты способов подготовки шлака к выщелачиванию ценных компонентов. На основании анализа содержания элементов и их распределения в органической и минеральной фазах шлака от сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна, данных по реагентному режиму их обработки и составу продуктов выщелачивания предложена схема и получены исходные данные для разработки основ технологии переработки шлака. Схема включает измельчение, флотационное отделение органической части (недожога), содержащей благородные металлы, и последующее отдельное выщелачивание ценных элементов из концентрата и хвостов флотации, сорбционное извлечение благородных, платиновых металлов и редких, редкоземельных элементов из продуктивных растворов при различных величинах рН.

Выделение недожога из классифицированных золошлаковых отходов перед выщелачиванием позволяет повысить полноту извлечения ценных элементов благодаря устранению возможности их сорбции частицами несгоревшего угля в процессе выщелачивания шлака и одновременно получить углеродный концентрат в качестве дополнительного топлива к углям ТЭС.

Для селективного выщелачивания ценных элементов из кека первичной кислотной обработки и хвостов флотации шлака впервые применен комплексобразующий реагент на основе фосфинатов. В слабокислой среде (рН 4-5) в продуктивный раствор извлекается сумма РЗЭ с содержанием 1,3 мг/л, в т.ч. 0,5 мг/л Y, 0,3 мг/л Ce, 0,2 мг/л La; а также 0,9 мг/л Ge, 41 мкг/л Pd, при этом

отмечен повышенный переход в раствор ионов железа (6,5г/л) и марганца (0,3 г/л). В слабощелочной среде (рН 7,5) происходит селективное извлечение золота в раствор с содержанием 5,6 мкг/л.

Полученные исходные данные для разработки технологии сорбционного извлечения редкоземельных элементов из растворов выщелачивания золошлаковых отходов выявили необходимость проведения стадийного процесса сорбции с целью селективного концентрирования ценных элементов, прежде всего иттрия, церия и лантана. Рекомендуемый часто при комплексной переработке способ селективной экстракции растворителями (высокомолекулярными кислотами или аминами) нецелесообразен в связи с низкими концентрациями РЗЭ.

**ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЕ АКТИВИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ОКСИДИРОВАНИЯ НАД ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННОЙ ЗОНОЙ
ВАКУУМНЫХ НАНОКОНДЕНСАТОВ СПЛАВА $Fe_{1-x}Cr_x$ ДЛЯ
СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКОЙ
УСТОЙЧИВОСТЬЮ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕДАХ**

В. А. Котенев, Д. Н. Тюрин, А. А. Аверин, В. В. Высоцкий,

И. И. Бардышев, Е. Н. Каблов, А. Ю. Цивадзе

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т,
д. 31, e-mail: kotenev@phycbe.ac.ru*

Исследован процесс избирательного оксидирования над электродиффузионной зоной пленок сплавов $Fe_{1-x}Cr_x$. Формируемые при реактивном вакуумном осаждении в присутствии кислорода металл-оксидные конденсаты на основе железа и сплавов железо-хром часто представляют собой мелкозернистые пористые пленки. Кислород при реактивном осаждении может адсорбироваться и диффундировать нормально к поверхности по границам зерен вглубь пленки. При электроконтактном активировании пленки тангенциальным к поверхности электрическим током, возможна сильная интенсификация процессов электрооксидирования по границам зерен с ускоренным формированием нанопористого оксида над электродиффузионной зоной. Формируемые металл-оксидные нанокомпозиты могут проявлять свойства адсорбентов и катализаторов в сочетании с устойчивостью в природных и техногенных средах. В работе методами гравиметрии, эллипсометрической томографии, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния исследовано влияние электроконтактного активирования постоянным током на процесс газового окисления реактивно осажденных электропроводящих пленок на основе $Fe_{1-x}Cr_x$ ($0 < x < 0.2$) в областях парциальных давлений кислорода, соответствующих низкотемпературному активированию сплава данного состава.

Показано, что при низкотемпературном электроконтактном (400 С , $10^4 - 10^5\text{ А/см}^2$) вакуумном отжиге в атмосфере кислорода ($2 \cdot 10^{-2}\text{ Торр}$) на поверхности формируется насыщенный окислами железа и/или хрома оксидный слой со скоростью существенно выше, чем при печном нагреве. По сравнению с печным

нагревом, где лимитирующим фактором процесса оксидирования является перенос атомов металла из металлической матрицы в оксидную с формированием вакансий в металлической матрице, при электроконтактном нагреве постоянным током средняя концентрация вакансий и атомов металла на границе метал-оксид за счет тангенциальной электродиффузии постоянно возобновляется, что поддерживает высокую скорость формирования и роста оксидной фазы над электродиффузионной зоной. На последующих стадиях происходит вскрытие границ зерен на поверхности металла и формирование каналов ускоренной диффузии кислорода из окружающей среды в объем проводника, что приводит к ускоренному формированию оксида в объеме конденсата металла.

Показано, что при низкотемпературном электроконтактном отжиге на поверхности формируется «гематитовый лес» - волокнистый слой наноигол, наночешуек и нанолистьев гематита, вертикально растущих из поверхности композита. Данная структура помимо собственных функциональных (сенсорных, каталитических, адсорбционных, фильтрационных) также обладает свойствами матрицы для дальнейшего формирования функциональных покрытий с высокой устойчивостью в природных и техногенных средах.

**ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛАТЕКСНЫХ
ПОЛИМЕРОВ В СОСТАВЕ МОРОЗОСТОЙКИХ ВОДНО-
ДИСПЕРСИОННЫХ ГРУНТОВ ГЛУБОКОГО ПРОНИКНОВЕНИЯ,
МОДИФИЦИРУЕМЫХ ИНДАНТРЕНОВЫМ И ФТАЛОЦИАНИНОВЫМ
МОДИФИКАТОРАМИ**

**Т.Р. Асламазова, В.И. Золотаревский, Н.Ю. Ломовская,
В.А. Ломовской, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе**

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т,
д. 31, e-mail: kotenev@phycbe.ac.ru*

Создание новых морозостойких композиционных материалов с участием латексных полимерных связующих для различных технологических применений является перспективным, так как они могут широко использоваться в различных областях жизни человека, в частности, для их использования в целях улучшения качества жизни населения, проживающего и работающего в низкотемпературных условиях.

Особый представляют интерес морозостойкие строительные грунты, полимерным связующим в которых является стирол-акрилатные латексы с низкой температурой стеклования. Из выпускаемого ассортимента грунтов мы остановились на грунтах глубокого проникновения, характеризующихся наноразмерностью частиц латексного связующего 30 ± 60 нм. Предпочтение последнего перед другими грунтами основано на результатах производственных испытаний, свидетельствующих о его наиболее высоких адгезионных характеристиках к гипсовым и цементно-песчаным подложкам.

В данной работе было изучено релаксационное поведение латексного полимера с температурой стеклования ниже 5°C в составе морозостойкой водно-дисперсионной грунтовки, модифицированного водорастворимым синим красителем индантренового типа, в сопоставлении со свободным латексным полимером. Структура и свойства латексного полимера в грунтовых композициях изучены с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии, в основе которого лежит анализ релаксационного поведения полимера при различных температурах. Исследование проводилось в области температур от -150° до $+50^{\circ}\text{C}$. Эффект

красителя сопоставляли с водорастворимым ионным фталоцианином $C_{88}H_{42}N_8Na_8O_{24}$.

Установлено, что характер изменения диссипативных процессов α -релаксации в латексном стирол-акриловом полимере в составе морозостойкой грунтовой композиции в области температуры стеклования $\sim 5^\circ C$ при его модификации водорастворимым красителем противоположен характеру диссипативных процессов в свободном латексном полимере. Эта тенденция сохраняется при модификации латексного полимера водорастворимым фталоцианином. Этот эффект является следствием снижения или полного нивелирования взаимодействия краситель-полимер в присутствии пластифицирующих добавок грунтовой композиции.

Показано, что снижение интенсивности диссипативных процессов в области температуры стеклования полимера в грунтовой композиции с введением модификатора коррелирует со спадом частоты колебательного процесса релаксации, что указывает на рост его упругости.

В области отрицательных температур в полимере в составе грунтовой композиции обнаруживаются локальные максимумы, интенсивность которых изменяется в присутствии модификатора. По данным зондовой микроскопии причиной наблюдаемого различия в релаксационном поведении может явиться существенное изменение фазового состояния модифицированного полимера при варьировании температуры.

ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ПОРФИРИНАТОВ МЕДИ(II), ПЛАТИНЫ(II) И ОСМИЯ(II) В МАТРИЦЕ ПОЛИСТИРОЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 77К И 298К

А.Ю. Чернядьев, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, e-mail: kotenev@phyche.ac.ru

Краун-замещенные порфирины и порфирилаты металлов интенсивно поглощают свет видимого диапазона и обладают люминесцентными свойствами, что позволяет применять эти соединения в качестве супрамолекулярных люминесцентных сенсоров на сорбцию катионов металлов и супрамолекулярных диад, а также как активные компоненты электронно-оптических устройств. Действительно, ранее было установлено, что люминесцентные свойства порфирилатов металлов существенно зависят от катиона металла-комплексообразователя, связанного с тетрапиррольным циклом. Например, легкий катион магния, связанный с тетрафенилпорфином может увеличивать квантовый выход флуоресценции порфиринового цикла. Катионы таких тяжелых металлов как платина, осмий, иридий, связанные с порфириновым циклом, могут способствовать проявлению фосфоресцентных свойств макроциклической молекулой за счет сильного кулоновского поля тяжелых ядер металлов, а связывание катиона никеля с порфириновым циклом приводит к фактически полному исчезновению люминесцентных свойств макроциклической молекулы.

На примере краун-порфирилата палладия (IV) ранее нами было показано, что порфирилаты металлов могут применяться и как люминесцентные сенсоры температуры.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ спектров фосфоресценции 15-краун-5-замещенных порфирилатов меди(II) (Cu(II)TSP), платины(II) (Pt(II)TSP) и осмия(II) (Os(II)TSP) в пленке полистирола, а также кривых затухания фосфоресценции при температурах 298К и 77К. Установлено, что полуширина полос эмиссии в спектрах фосфоресценции при охлаждении уменьшается по причине уменьшения заселенности колебательных спутников

электронных переходов, и наблюдается смещение максимумов полос эмиссии в синюю область спектра. Проведен анализ кривых затухания фосфоресценции порфиринов металлов при 298 К и 77 К. Показано, что порфиринат меди(II) Cu(II)TCSP может представлять интерес как низкотемпературный сенсор температуры ввиду значительного изменения величины времени жизни фосфоресценции при понижении температуры.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ С КАТИОНО – АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ МОЗАИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Ю.М. Вольфович¹, А.Ю. Рычагов¹, А.А. Михалин¹, М.М. Кардаш²,
Н.А. Кононенко³, Д.В. Айнетдинов², М. А. Фоменко³, В.Е. Сосенкин¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Ленинский пр. 31, 119071, Москва, Россия, yuvolf40@mail.ru

²Энгельсский государственный технологический институт, Энгельс, Россия
m_kardash@mail.ru

³Кубанский государственный университет, Краснодар,
kononenk@chem.kubsu.ru

Метод емкостной деионизации воды (ЕДВ) – это новый перспективный и наиболее экономичный метод опреснения воды: Он заключается в прокачке морской или солоноватой воды между двумя пористыми электродами на основе активированных углей (АУ) с высокоразвитой поверхностью ($S = 500 - 2700 \text{ м}^2/\text{г}$), между которыми задается определенная разность потенциалов $>1,2 \text{ В}$. Основной проблемой получения чистой питьевой воды методом ЕДВ являются большие энергозатраты, обусловленные большими омическими потерями энергии вследствие огромного сопротивления чистой воды. Ранее нами было показано, что вследствие того, что в АУ имеет место поверхностная проводимость вследствие наличия поверхностных ионогенных групп, то даже в чистой воде ионная электропроводность электродов на основе АУ достаточно высокая; причем она пропорциональна обменной емкости АУ. Поэтому на конечном этапе деионизации энергозатраты лимитируются не низкой ионной проводимостью АУ электродов, а практически нулевой ионной электропроводностью воды, содержащейся в порах сепаратора, расположенного между электродами. Чтобы резко снизить энергозатраты в установке ЕДВ при получении чистой питьевой воды, вместо обычного пористого сепаратора, который обычно применяется в ЕДВ, мы впервые стали использовать специально изготовленную катионо-анионообменную мембрану мозаичной структуры, сокращенно «мозаичную мембрану» (ММ). Такая мембрана состоит из гомогенно перемешанных друг с другом частичек катионита и анионита. Были использованы два типа ММ: пленочного типа и волокнистого типа:

пленочного типа и волокнистого типа. Пленочная гетерогенная мембрана ММ производства НИИПМ, изготавливалась путем смешивания порошка анионообменной смолы АВ-17 и катионообменной смолы КУ- 2 в соотношении 70%: 30 %, а также полиэтилена в качестве связующего. Методика изготовления волокнистой мозаичной мембраны «Поликон» была разработана в ЭТИ, г. Энгельс на основе разработанного ранее поликонденсационного способа наполнения полимерных композиционных материалов. В работе использовались два типа электродов, изготовленных из активированного угля (АУ): Norit (Нидерланды) а также АУ ткань СН900 компании Kuragay (Япония).

Из зависимостей электропроводности обеих ММ от концентрации раствора NaCl следует, что в обоих случаях при экстраполяции этих кривых на нулевую концентрацию удельная электропроводность достаточно высокая проводимости функциональных групп.

В симметричной статической ячейке мозаичная мембрана и два одинаковых АУ электрода пропитывались дважды перегнанной водой. Циклические вольт-фарадные кривые для различных скоростей развертки потенциала показали экстремальный тип зависимости тока от напряжения. Максимальные величины удельной емкости АУ электродов для обеих исследованных ячеек находятся в пределах от 56 до 66 Ф/г АУ электрода. Такие высокие значения в чистой воде доказывают возможность применения ММ и АУ электродов для получения чистой воды. Установлен механизм работы такой электрохимической ячейки.

В динамической электрохимической ячейке с волокнистой ММ были измерены зависимости электропроводности раствора KCl от времени для стадий деионизации и концентрирования для исходной концентрации 0.005 М. Известно, что в стадии концентрирования, т.е. регенерации энергии, энергия возвращается в установку для ЕДВ и поэтому происходит частичная компенсация затрат на деионизацию. Поэтому результирующая энергия деионизации W_{CDI} равна разности $W_{CDI} = W_{deion} - W_{conc}$, где W_{CDI} - энергия, затраченная на стадии деионизации, а W_{conc} - энергия, высвободившаяся при концентрировании. Было проведено сравнение затрат энергии в зависимости от напряжения для ЕДВ с волокнистой ММ и для ЕДВ с пористым стеклянным

сепаратором для стадий деионизации, концентрирования и результирующей энергии. В результате были сделаны следующие выводы: 1) для ЕДВ с обоими типами спейсеров результирующая энергия существенно уменьшается за счет стадии концентрирования; 2) все виды энергии возрастают с увеличением напряжения; 3) величины W_{CDI} для ЕДВ с ММ значительно меньше по сравнению с W_{CDI} со стеклянным сепаратором. На рис. 1 для сравнения приведены зависимости удельной результирующей энергии деионизации w_{CDI} (на один моль соли) от напряжения для ЕДВ с ММ (2) и для сравнения для ЕДВ с пористым стеклянным сепаратором (1), где w_{CDI} – это результирующая энергия деионизации W_{CDI} , деленная на количество молей соли, десорбированных из электродов.

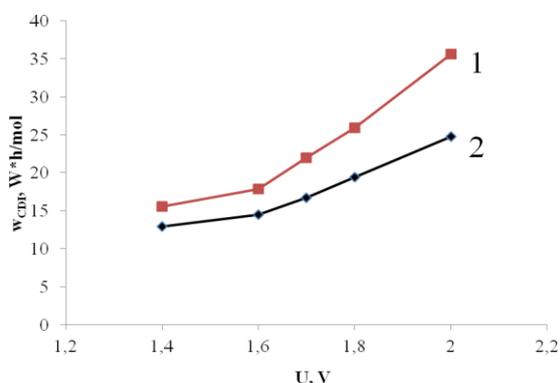


Рис. 1. Зависимости удельной результирующей энергии деионизации w_{CDI} от напряжения для ЕДВ с мозаичной тканевой мембраной (2) и для ЕДВ с пористым стеклянным сепаратором (1). Исходная концентрация 0,005 М КСl, скорость потока раствора 5 мл/мин

На основании всех полученных данных можно считать доказанным существенное преимущество для получения чистой воды ЕДВ с мозаичной мембраной по сравнению с ЕДВ с пористым сепаратором.

Работа была выполнена в результате выполнения проекта РФФИ № 17-03-00092

МЕХАНИЗМ ЧАСТИЧНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ПРИ СПЕЦИФИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПАВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

Р.Н. Куклин, В.В. Емец

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

Электрохимические свойства равновесных межфазных границ металл – электролит такие как разность потенциалов, удельный заряд и электрическая емкость межфазной границы и др. зависят от специфической адсорбции на ней поверхностно активных веществ (ПАВ) раствора. Исследование природы адсорбционных потенциалов и физических факторов, определяющих взаимодействия ПАВ с электродом представляет актуальную задачу фундаментальной и прикладной электрохимии. Интерес к теме питается открывающимися возможностями применений в теории электрокатализа и эмиссионной электроники. В работе рассмотрен электронный механизм специфического взаимодействия нейтрального ПАВ с незаряженной поверхностью металла в ходе элементарного адсорбционного акта. Внимание акцентировано на роли в адсорбционном процессе остаточного электронного взаимодействия при обмене электронной плотностью валентной обители адсорбата с электронной системой металла (Ферми – морем).

В рассматриваемой составной электронной системе металл – валентное состояние молекулы ПАВ взаимодействие электронов осуществляется через разделяющий их потенциальный барьер. Частичный перенос заряда с орбитали ПАВ в металл происходит в момент туннелирования валентного электрона в металл, при этом поле потенциала молекулы ПАВ, действующего на электроны металла, переключается с короткодействующего на далекодействующее кулоновское. Это кардинально меняет характер волновой функции системы и влечет катастрофу ортогональности [1]. Показано, что рассматриваемая задача принадлежит к классу проблем, имеющих прямое отношение к краевым Ферми-сингулярностям. Поэтому для интерпретации донорно-акцепторных эффектов при специфическом взаимодействии используется постановка проблемы в духе теории Нозьера – Де Доминисиса [2], использованной указанными авторами для

описания эффектов излучения и поглощения рентгеновского излучения вблизи порога эмиссии. Применение модели к описанию адсорбции позволяет исследовать электронный вклад в кинетику и термодинамику элементарного акта. Взаимодействие электронных систем ПАВ и металла моделируется кулоновским электрон-дырочным потенциалом. Получены выражения спектральных характеристик локализованной электронной плотности и времени туннелирования, которые проанализированы с точки зрения рассматриваемой проблемы. Показана прямая связь установившихся адсорбционных параметров ПАВ с разностью энергий Ферми и энергии валентной орбитали исходного состояния ПАВ и фазами рассеяния электронов проводимости экранированным в металле потенциальным полем дырки на валентной орбитали ПАВ. Установлено, что факторами, определяющими физическую природу адсорбционной связи, являются конкуренция туннельного механизма и катастрофы ортогональности. На рис. 1, 2 представлены потенциальные барьеры исходной и установившейся в результате взаимодействия систем, а также волновые функции валентного и связующего электронов.

Теория используется для интерпретации экспериментальных данных лиофильно – лиофобных поляризационных зависимостей межфазной границы металл – раствор электролита при идеальной поляризации [3].

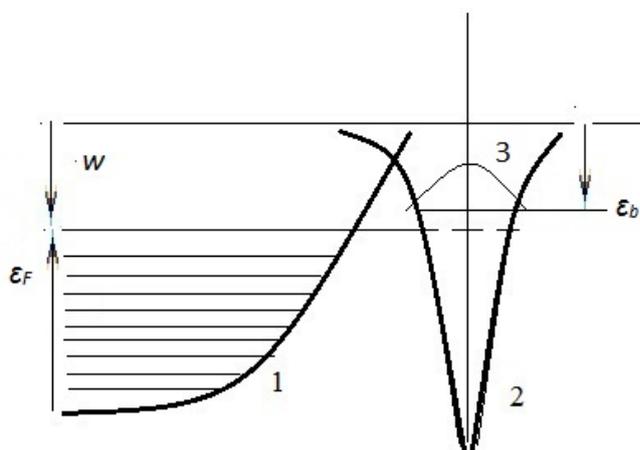


Рис. 1. Схематическое изображение исходного потенциального барьера валентного электронного состояния с поверхностью металла: 1, 2 – потенциалы металла и валентного состояния; 3 – волновая функция валентного электрона ПАВ.

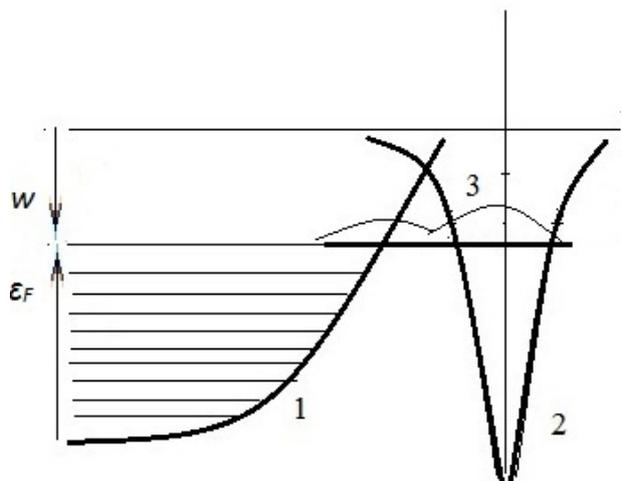


Рис. 2. Схематическое изображение установившегося потенциального барьера связующего электронного состояния молекулы ПАВ с поверхностью металла: 1, 2 – потенциалы металла и валентного состояния; 3 – волновая функция связующего электрона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантом РФФИ №16-3-01078.

Литература.

1. Anderson P W. //Phys. Rev. Lett. 1967. V. 18. P. 1049.
2. Nozières P., De Dominicis C.N. //Phys. Rev. 1969. V. 178. P. 1097.
3. Куклин Р.Н. Устойчивость адсорбционных фаз в электролитах. Размерные критерии нанoeлектрохимии. М.: ГЕОС. 2015.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДВОЙНОГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ
ГАЛОИД ИОНОВ НА ЖИДКОМ (CD-GA)-ЭЛЕКТРОДЕ В
АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

А.А. Мельников, В.В. Емец

*Лаборатория электрокатализа, ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский
проспект, 31, корп. 5 lyosha.melnikov@mail.ru*

На жидком обновляющемся (Cd-Ga) электроде в растворителях с существенно различными донорными числами (ДЧ) ацетонитриле (АН, ДЧ=14) и диметилформамиде (ДМФА, ДЧ=26.8) исследовано влияние природы растворителя на структуру двойного электрического слоя, хемосорбционное взаимодействие (Cd-Ga)-растворитель и специфическую адсорбцию галоид ионов. Исследование проводили методом дифференциальной емкости и методом струйчатого электрода в АН и ДМФ растворах различных электролитов: LiBF₄ и LiClO₄, LiCl, LiBr, LiI.

Показано, что на границах раздела (Cd-Ga)/АН и (Cd-Ga)/ДМФ поверхностно-неактивными электролитами являются LiBF₄ и LiClO₄. По минимуму дифференциальной емкости в разбавленных растворах LiBF₄ и LiClO₄ и с помощью струйчатого электрода определены потенциалы нулевого заряда (п.н.з.) на указанных границах неискаженные специфической адсорбцией ионов. Для (Cd-Ga) электрода в АН и ДМФА получены зависимости емкости от заряда электрода и заряда от потенциала. На основании сопоставления этих данных с соответствующими данными на границах Hg/АН и Hg/ДМФА определены значения электрохимические работы выхода электронов из (Cd-Ga) в вакуум $(\Delta_M^{Hg} W_e / e_0)_{el}$ и хемосорбционные скачки потенциала растворителя $(\Delta_M^{Hg} E_{chem})_q$. Показано, что хемосорбционное взаимодействие (Cd-Ga)-растворитель во всем исследованном интервале зарядов существенно возрастает при переходе от АН к ДМФА по мере увеличения донорного числа растворителя. Хемосорбированные диполи АН и ДМФА ориентированы отрицательным концом диполя к поверхности (Cd-Ga)-электрода и являются донорами электронной пары по отношению к металлу. Полученные результаты

указывают на донорно – акцепторную природой взаимодействия (Cd-Ga) – растворитель.

Результаты измерения дифференциальной емкости и потенциалов струйчатого электрода в растворах LiCl, LiBr, LiI указывают на специфическую адсорбцию этих ионов. Показано, что параметры специфической адсорбции существенно зависят как от природы иона так и от природы растворителя. Установлено, что при переходе от ДМФА к АН специфическая адсорбция галоид ионов существенно возрастает. Полученный результат можно объяснить в рамках модели Андерсена – Бокриса согласно которой, специфически адсорбированные ионы вытесняют из двойного слоя хемосорбированные молекулы растворителя. Рост специфической адсорбции галоид ионов при переходе от ДМФА к АН связан со значительно более слабым хемосорбционным взаимодействием (Cd-Ga)-АН по сравнению с (Cd-Ga)-ДМФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-01078 А

ПОЗИТРОННАЯ МИКРОДЕФЕКТОСКОПИЯ ГАММА-НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕННОГО ПОРОШКА НИТРИДА БОРА

И.И. Бардышев, А.В. Гольданский, А.В. Котенев, А.Ю. Цивадзе

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

E-mail: bardyshev@phychе.ac.ru

Нитрид бора - уникальный материал по химическим, механическим и электрофизическим свойствам. α -BN применяется для получения высокоогнеупорных материалов, поглотителя нейтронов в ядерных реакторах и как термостойкое покрытие, прозрачное для радиоволн. При этом физико-химические свойства материала из BN в значительной степени определяются наличием в нем микродефектов структуры.

В связи с этим важно контролировать изменение степени дефектности при воздействии на материал (керамика) радиационного воздействия и высокой температуры. Приводятся результаты исследования с помощью Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) микродефектной структуры спеченного BN, подвергнутого жесткому импульсному гамма-нейтронному облучению. ПАС обладает уникальной чувствительностью к присутствию в твердом теле вакансионных дефектов наноразмерного диапазона, которые являются эффективными ловушками внедренных в материал позитронов. При этом захваченные в дефекты позитроны находятся в области с пониженной электронной плотностью по сравнению с бездефектной кристаллической решеткой, вследствие чего измеряемые ПАС характеристики - среднее время жизни позитронов (ВЖ) и угловая корреляция аннигиляционных парных электрон-позитронных гамма-квантов (УКАИ), отличаются от таковых для бездефектного кристалла.

Объектом изучения был пористый α -BN, полученный спеканием сформированных заготовок при 1800°C в атмосфере азота. Условия облучения: интегральная плотность потока 10^{13} - 10^{14} нейтрон/см², гамма-излучения 10^3 - 10^5 Р, средняя энергия нейтронов 1.7 МэВ, гамма-квантов 1.0 МэВ. Отжиг облученных

образцов проводили при 600°C в течение 4 часов. Результаты измерений приведены в таблице.

	$\tau_1,$ 10^{-12} с	$I_1,$ %	$\tau_2,$ 10^{-12} с	$I_2,$ %	$\tau_3,$ 10^{-12} с	$I_3,$ %	w_n 10^{-3} рад
$BN_{исх.}$	220±20	49±5	443±40	47±3	1560±100	4±1	8.0±0.05
$BN_{обл.}$	220±20	56±5	545±30	44±2	-	-	8.7±0.05
$BN_{отожж.}$	220±20	71±5	640±30	29±2	-	-	9.1±0.05

Компонента τ_1 связана с аннигиляцией позитронов в объеме кристаллов, τ_2 – с аннигиляцией в вакансионных дефектах, τ_3 -с аннигиляцией позитронов, вышедших на поверхность кристаллов. В исходном образце в спектрах ВЖ наблюдается долгоживущая компонента τ_3 , которая исчезает после облучения. Облучение приводит также к уширению УКАИ. Полученный результат можно объяснить тем, что при облучении в объеме кристаллов образуются вакансионные центры, эффективно захватывающие позитроны и таким образом уменьшающие вероятность выхода позитронов на поверхность кристаллов (τ_3). Отжиг облученного образца BN приводит к уменьшению концентрации радиационных дефектов при увеличении их размера (τ_2).

Полученные значения времени жизни позитронов (τ_2) и интенсивности (I_2) позволяют оценить средний размер вакансионных дефектов в облученном материале ($9 \cdot 10^{-8}$ см) и их концентрацию (10^{16} - 10^{18} см⁻³)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ТРИМЕКАИНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Н.Б. Жоржوليани, Л.А. Метревели, К.Д. Амирханашвили,
О.Г. Ломтадзе

*Тбилисский Государственный Университет им. И.Джавахишвили, Институт
физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили.Грузия, 0186 Тбилиси,
ул. Анны Политковской, 31. E-mail: nanizhorzholi@gmail.com*

Координационные соединения металлов обладают противомикробными, противогрибковыми, противовирусными свойствами, а также антиоксидантной активностью. В процессе поиска новых биологически активных веществ была разработана методика синтеза соединений состава: $MТmX_2$ и $M(ТmH)_2X_4 \cdot nH_2O$, где $M=Zn^{II}$, Cd^{II} , $X=Cl^I, Br, I^I, n=0,1$, Tm -тримекаин- анестезирующее вещество. Известно, что анестезирующая активность веществ, содержащих в молекуле способный к протонированию третичный атом азота, зависит от соотношения протонированных и непротонированных форм. Мы сочли целесообразным исследовать, насколько меняются конформации тримекаина-основания и его галогенгидратов в различных растворителях, с целью выявления корреляции между конформацией и биологической активностью.

Сравнительное исследование спектров изучаемых соединений показало, что при переходе от Tm к его галогенгидратам наблюдается смещение в слабые поля сигналов протонов соседних с аминогруппой $-CH_2$ -групп (Таблица). Это объясняется присоединением протона к расположенному между этими группами третичному азоту и, в итоге, дезэранированием протонов упомянутых групп. Смещение еще усиливается при переходе к соединениям состава $M(ТmH)_2X_4 \cdot nH_2O$, что на первый взгляд можно объяснить различием связанных с катионом $(ТmH)^+$ анионов. Но если учесть, что в других растворителях (вода, этиловый спирт) при переходе от галогенгидратов к соответствующим комплексам такое смещение не наблюдается, вероятно в данном растворителе в координационной связи участвуют карбонильная и аминогруппы.

При сравнении ПМР спектров хлор, бром и иод-содержащих соединений видно, что смещение сигналов этиленовых $-CH_2$ -групп усиливается в ряду $Cl^I > Br^I \approx I^I$. Дезэранирование протонов соседней с карбонилем $-CH_2-$ группы в

большей степени наблюдается в хлор-содержащих комплексах. Исключение составляют соединения состава Z_nTmX_2 .

Таблица

Химические сдвиги протонов тримекаина и его соединений с металлами

№	Соединения	$-CH_3(\text{эм})$ (t)	$-CH_3(\text{ап})$ (s)	$-CH(\text{эм})$ (q)	$-CH_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ (s)	$-CH(\text{ап})$ (s)
1	Тримекаин (T_m)	1.20	2.26; 2.36	2.78	3.26	7.00
2	$T_m \cdot HCl \cdot H_2O$	1.48	1.23; 2.27	3.50	4.37	6.84
3	$T_m \cdot HBr \cdot H_2O$	1.43	2.18; 2.22	3.40	4.46	6.86
4	$Zn(TmH)_2Cl_4 \cdot H_2O$	1.43	2.23; 2.28	3.56	4.74	6.83
5	$Zn(TmH)Br_4$	1.44	2.22; 2.26	3.60	4.77	6.93
6	$Zn(TmH)I_4$	1.37	2.20; 2.23	3.31	4.23	6.96
7	$ZnTmCl_2$	1.26	2.20; 2.26	3.05	4.00	6.96
8	$ZnTmBr_2$	1.18	2.20; 2.25	3.15	4.00	6.96
9	$ZnTmI_2$	1.19	2.22; 2.26	3.14	3.98	6.96
10	$Cd(TmH)_2Cl_4 \cdot H_2O$	1.44	2.20; 2.26	3.60	4.73	6.86
11	$Cd(TmH)_2Br_4$	1.46	2.22; 2.25	3.65	4.72	6.90
12	$Cd(TmH)_2I_4$	1.46	2.21; 2.25	3.58	4.56	6.90
13	$CdTmCl_2$	1.22	2.18; 2.27	3.04	3.90	7.02
14	$CdTmBr_2$	1,25	2.20; 2,26	3.05	3.77	6.93
15	$CdTmI_2$	1.24	2.21; 2.26	3.04	3.86	6.96

Таким образом, при растворении в воде и этаноле конформация тримекаина не меняется, а в ацетоне, возможно, рядом со внешнесферным катионом $(TmH)^+$ существуют и координированные по карбонильной, или аминогруппам молекулы тримекаина(Tm).

НОВЫЙ ТИП АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ ШИХТЫ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА И ВИНОГРАДНЫХ КОСТОЧЕК

В.М. Мухин¹, Т.Г. Лупашку², В.В. Гурьянов¹, А.А. Курилкин¹,
С.Г. Киреев¹

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

E-mail: info@neorganika.ru

² Институт химии Академии наук Молдовы, MD-2028, г. Кишинёв,
ул. Академий, д. 3, E-mail: lupascut@gmail.com

В настоящее время существует много типов растительного углеродсодержащего сырья, и каждый из них обладает своими уникальными свойствами для получения качественного углеродного сорбента. Однако возможно повысить качество углеродных адсорбентов путём использования смеси нескольких типов углеродсодержащего сырья.

Известно, что в России в больших объёмах перерабатывается кедровый орех, при этом отход его скорлупы составляет в урожайном году 6-8 тыс. т. Активный уголь (АУ) из скорлупы кедрового ореха характеризуется достаточно высокой прочностью при истирании (74-87%) и низкой насыпной плотностью – 165 г/дм³.

В то же время в Республике Молдова в больших объёмах перерабатывается виноград, и при этом его косточки как отход производства скапливаются в количестве до 30 тыс. т в год. Активный уголь из косточек винограда имеют низкую прочность при истирании (43%), но обладает насыпной плотностью 350-400 г/дм³.

Пористая структура и адсорбционные свойства обоих типов АУ достаточно близки, поэтому авторы решили провести совместную работу по получению нового типа углеродного сорбента на основе шихты скорлупы кедрового ореха и виноградных косточек в объёмном соотношении 1:1.

Методика получения нового типа АУ заключалась в следующем. Шихтовую смесь загружали в стальную реторту, которую закрывали крышкой с отводами и помещали в электропечь, подавая в реторту азот для создания инертной атмосферы. Реторту нагревали со скоростью подъёма температуры

1-20 °С/мин до 450-500 °С и выдерживали при конечной температуре карбонизации в течение 30-60 мин. После завершения процесса карбонизации реторту охлаждали до комнатной температуры и выгружали карбонизат. Активацию проводили в ретортной печи перегретым водяным паром при температуре 820-850 °С. Пар подавали с расходом 3-5 кг на 1 кг карбонизованного продукта. После завершения активации ретортную печь охлаждали до комнатной температуры, выгружали полученный активный уголь и определяли его адсорбционную способность и другие физико-химические показатели. Полученный кедрово-виноградный активный уголь (КВАУ) имел следующую характеристику:

- насыпная плотность – 343 г/дм³;
- прочность при истирании – 68% ;
- массовая доля воды – 0.7%;
- массовая доля золы – 8.2%;
- суммарный объём пор – 1,51 см³/г;
- объём микропор – 0.21 см³/г;
- адсорбционная способность: по йоду – 78%,
по метиленовому голубому – 56 мг/г;
- содержание летучих – 3.9%.

Как следует из результатов, полученный КВАУ имеет показатели качества, благоприятные для его использования в ликёроводочной промышленности России и винодельческой индустрии Республики Молдова.

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного Совета РАН по физической химии по теме 2.15.7.АТП «Разработка технологии получения активных углей на основе растительных сельхозостатков».

УСЛОВИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ КАК ФАКТОР, ВЛИЯЮЩИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА LSX

А.А. Леонова, А.Б. Аюпов, М.С. Мельгунов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090,
e-mail: aaleonova@catalysis.ru*

Синтетические цеолиты со структурой фожазита нашли широкое применение в промышленности. К этому структурному типу относятся низкомодульные цеолиты X и LSX (low-silica X) и средне-высокомодульные цеолиты Y и USY (ultra-stable Y). Первые перспективны или уже используются в процессах адсорбционного разделения, удаления тяжелых металлов из воды, адсорбционном хранении водорода; катализаторы на основе Y и USY применяются в нефтехимии. Отличительная особенность цеолита LSX – высокие адсорбционные свойства, но при этом он является наименее стабильным из фожазитов. Вместе с тем, этот цеолит является наименее изученной из обсуждаемых систем. Изучение особенностей его эволюции в различных условиях может пролить свет на механизмы его разрушения что, в перспективе, позволит разработать подходы увеличения его стабильности. Особенно это касается H-формы цеолита, получаемой через обмен в аммониевых солях. При термообработке NH₄-LSX обычно происходит частичная, либо полная аморфизация его каркаса.

В докладе обсуждается влияние условий термообработки LSX после частичного обмена K⁺ и Na⁺ на NH₄⁺ на адсорбционные и текстурные свойства получаемых материалов. Исследованные образцы обозначены LSX-xxx-T-v, где xxx индикатор проведения ионного обмена (ini – исходный цеолит, 1M – после обмена в 1M NH₄Cl, степень обмена ~60%), T – условия сушки (либо 120°C на воздухе, либо 40°C в вакууме), v – скорость нагрева на заключительной стадии вакуумной дегазации с конечной температурой 200°C (o – заключительная стадия не проводилась, m – скорость 10°C/час, б – 100°C/час).

Степень кристалличности рассчитывали из РФА спектров образцов без

дополнительной термopодготовки по рефлексу (642); кристалличность исходного образца была принята за 100%. Заключительную вакуумную дегазацию при 200°C проводили только перед измерениями изотерм адсорбции CO₂ (0°C). Объем микропор рассчитывали методом Дубинина-Радускевича (использовано классическое уравнение $W=W_0 \exp(-D [\lg(p/p^0)]^2)$) линеаризацию

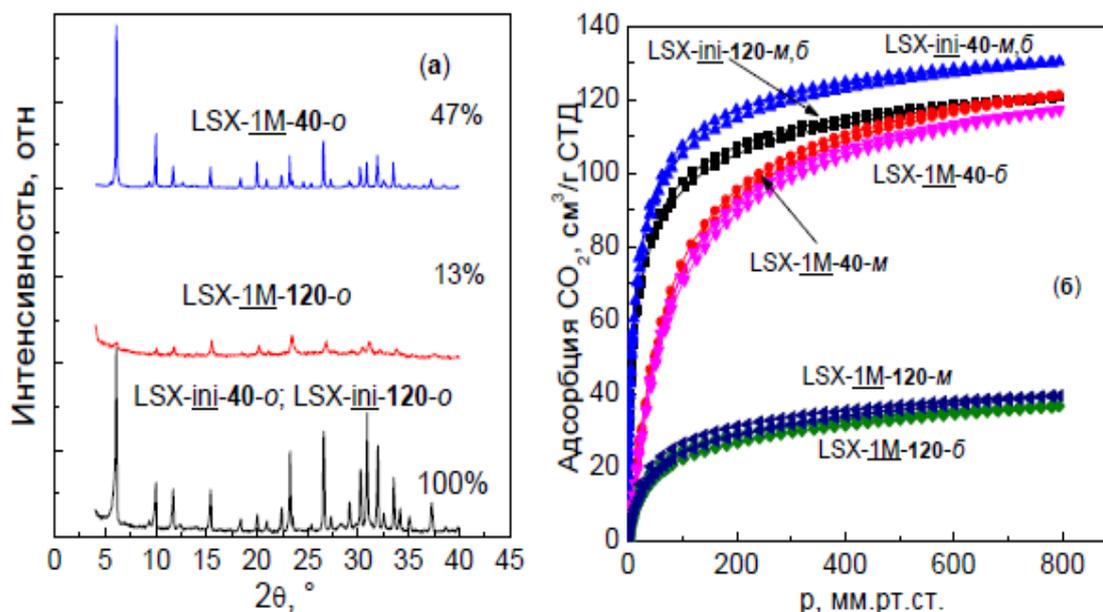


Рис.1. **а** – Дифрактограммы РФА, **б** – изотермы адсорбции CO₂ (273K).

Согласно полученным данным (рис. 1 и табл. 1), скорость нагрева исходного образца и образцов после ионного обмена не оказывает существенного влияния на свойства получаемых материалов. Сушка образцов в вакууме при 40°C по сравнению с сушкой на воздухе при 120°C даёт: а) увеличение адсорбционной ёмкости исходного цеолита на ~10%, б) преимущественное сохранение адсорбционной ёмкости цеолита после ионного обмена. Ионный обмен приводит к снижению наклона изотерм при малых давлениях, что свидетельствует о снижении адсорбционной селективности к CO₂. Нагрев LSX после ионного обмена при 120°C приводит к существенному снижению степени кристалличности и адсорбционной ёмкости. При этом, как по дифракционным данным, так и по данным элементного анализа повышается модуль цеолита, и LSX трансформируется в X.

Таблица 1. Объем микропор исследованных материалов.

Образец	V(микропор), см ³ /г
LSX-ini-40-м, LSX-ini-40-б	0.32
LSX-ini-120-м, LSX-ini-120-б	0.29
LSX-1M-40-м	0.34
LSX-1M-40-б	0.33
LSX-1M-120-м	0.12
LSX-1M-120-б	0.11

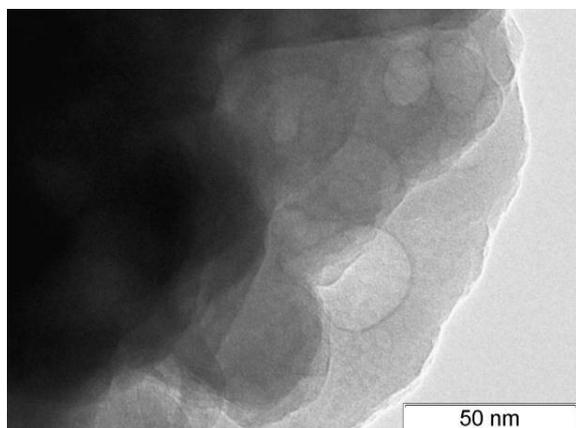


Рис. 2. Изображение ПЭМ цеолита LSX после ионного обмена в NH₄Cl и мягкой вакуумной термообработки.

Таким образом, критичным условием сохранения предельной адсорбции цеолита LSX является мягкая дегазация после ионного обмена в NH₄Cl. Степень ионного обмена (60%) и доля потерянной кристалличности (53%) близки. На данный момент нельзя исключить, что потеря кристалличности происходит во внутреннем объеме кристаллитов, доступ к которым возможен только через внешнюю «корочку», которая остаётся микропористой. Отчасти это подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии, показывающей формирование областей с пониженной плотностью внутри кристаллитов (Рис. 2).

Работа выполняется в рамках базового бюджетного финансирования (проект РАН и ФАНО №0303-2016-0002).

**ВЫЯВЛЕНИЕ НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВОЙ МОДИФИКАЦИИ
СТРУКТУРЫ ТИПА MOF-199, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ
УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕЙ.**

**Е.Б. Маркова^{1,2}, А.А. Фомкин², А.В. Школин², Т.Ю. Гранкина²,
Е.В. Хозина², В.Н. Симонов^{2,3}**

¹ *Федеральной государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН), Москва, Россия.*

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия.*

³ *Научно-исследовательский ядерный университет Московский инженерно-физический институт, Москва, Россия.*

E-mail: ebmarkova@gmail.com, simonov.valer@yandex.ru

В настоящее время, быстрыми темпами развивается наука о пористых твердых материалах. Эти системы находят применение в адсорбции, разделении и очистке воздуха от вредных примесей, катализе и т.д. В связи с этим, разработка функциональных пористых материалов для применения в указанных областях науки и техники является объектом интенсивных исследований.

Лабораторией сорбционных процессов ИФХЭ РАН ведутся исследования по использованию такого рода материалов в качестве сорбента нового поколения для адсорбционного накопления метана.

Однако, не все материалы типа MOF могут быть устойчивы к агрессивным средам, присущим природным газам. Поэтому создание устойчивых к агрессивным средам и изучение поверхности новых металлорганических каркасных соединений типа MOF и их модификации весьма актуально. Синтез MOF-199 структуры Cu(BTS) осуществлялась по известной методике [4].

В качестве подложки был использован микропористый сорбент с малой долей мезопор, распределение пор по размеру варьируется в небольших пределах, а удельная поверхность сопоставима для выбранных в качестве матриц углей и составляет от 500 до 800 м²/г. Несмотря на схожие характеристики, стабилизация каркасного соединения MOF-199 происходит в разной степени эффективно.

При укреплении MOF-199 углеродной матрицей, система становится более устойчивой к изменению рН среды. Эта тенденция наиболее характерна для изменения рН в щелочную сторону. При этом образец с максимальным количеством кислотных центров в исходной матрице оказывается наиболее устойчивым (таблица 1).

Таблица 1. Значения кажущихся констант диссоциации при критическом значении рН для угля с различной кислотностью

адсорбент	$K_{\text{кис}}$	$K_{\text{щел}}$	рН	рН	$N_{\text{макугля}}$ мкмоль/г
MOF	0.00218	8.67×10^{-9}	3.1	8.5	
MOF AP-B	0.00024	1.34×10^{-11}	2.75	10	29
MOF АГН-2	0.00043	6.43×10^{-10}	2.87	8.7	23
MOF АРТ-1	0.00046	9.17×10^{-10}	2.9	8.6	17
MOF ВАУ	0.00037	3.28×10^{-11}	2.85	9.9	27
MOF MeKC	0.00037	3.28×10^{-11}	2.85	9.9	27

Таким образом, заключение каркасных соединений в углеродную матрицу приводит к их стабильности в большем диапазоне рН, которая достигает максимума в пределах от 2.2 до 11.

- 1- F. Gándara, H. Furukawa, S. Lee, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 5271–5274

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдурахманов Э.Б.	145
Аверин А.А.	75, 241
Айнетдинов Д.В.	247
Акулинин Е.И.	123
Алехина М.Б.	128, 133, 207
Амирханашвили К.Д.	257
Анисимов М.В.	161, 164
Анучин К.М.	4, 16
Анциферова Д.С.	78
Аристов Ю.И.	50, 52
Архилин М.А.	125
Асламазова Т.Р.	243
Аюпов А.Б.	35, 137, 261
Балакарев В.Г.	87
Бардышев И.И.	75, 241, 255
Батракова М.К.	179
Белоусова З.П.	174
Бельчинская Л.И.	161, 164
Богданович Н.И.	76, 78, 84, 98, 103, 125, 230
Бограчев Д.А.	7
Бондарев Б.А.	158
Бондарева Л.П.	220
Бондаренко А.В.	158
Боровикова Л.Н.	212
Буланова А.В.	174
Бурмистрова Н.Н.	128
Буряк А.К.	106, 216, 236, 237
Верулава Ш.И.	156
Власов Д.А.	233
Воищева О.В.	161
Вольфович Ю.М.	7, 209, 247
Воропаева Н.Л.	78, 84, 87
Воскресенский Н.М.	55
Высоцкий В.В.	241
Гаврилов В.Ю.	10
Гаркушина И.С.	213
Гирник И.С.	52
Гиоргадзе И.М.	156
Гольберг Г.Ю.	239
Гольданский А.В.	255
Горбунов А.М.	75
Гордеева Л.Г.	55
Гранкина Т.Ю.	264

Григорьева Л.В.	177, 224
Губайдуллина Г.Ф.	131
Гумеров М.Р.	4, 16
Гурьянов В.В.	87, 259
Гутникова М.А.	89
Далидович В.В.	177, 224
Дворецкий С.И.	123
Дзязько Ю.С.	204, 209
Дмитриенкова А.Г.	43
Долаберидзе Н.М.	131
Драгунский А.В.	111
Дубинина Л.А.	158
Дударев В.И.	109, 111
Дударева Г.Н.	113
Емец В.В.	250, 253
Жоржолиани Н.Б.	257
Зайцева Е.С.	30
Золотаревский В.И.	243
Иванец А.И.	181, 184, 104
Иванов С.И.	128
Иванова Е.Н.	128, 133
Иринчинова Н.В.	113
Каблов Е.Н.	241
Канарский А.В.	230
Канарская З.А.	230
Кардаш М.М.	247
Киреев С.Г.	259
Карманов А.П.	230
Кировская И.А.	187, 190
Кича М.А.	101
Климова О.В.	109
Коваленко О.Г.	227
Кононенко Н.А.	247
Колмаков С.А.	120
Кордзахия Т.Н.	156
Корельская Ю.С.	78
Коробков Д.А.	59, 62
Коххаров М.Х.	147, 149
Котельникова Т.А.	201
Котенев В.А.	241, 243, 245, 255

Кочева Л.С.	230
Крюченкова Н.Г.	22
Кряжев Ю.Г.	68
Кудряшов С.Ю.	38
Кузнецова Е.С.	236, 237
Кузнецова Л.Н.	103
Кузнецова Т.А.	16
Кузнецова Т.Ф.	181, 184, 194
Куклин Р.Н.	250
Кулькова Т.А.	106
Кунахова Е.Н.	220
Кунилова И.В.	239
Курилкин А.А.	87, 259
Лавриненко А.А.	239
Лагунова Е.А.	98, 103
Лагутова М.С.	170
Ланин С.Н.	118
Ларин А.В.	43, 115
Леонова А.А.	137, 261
Лихолобов В.А.	68
Ломовская Н.Ю.	243
Ломовской В.А.	243
Ломтадзе Н.О.	153
Ломтадзе О.Г.,	153, 257
Лупашку Т.Г.	259
Ляпин С.Б.	145
Макаревич Н.А.	98
Малиновская А.А.	204
Маркова Е.Б.	264
Мельгунов М.С.	10, 35, 137, 261
Мельгунова Е.А.	35
Мельников А.А.	253
Меньшутина Н.В.	128
Меньщиков И.Е.	28, 57
Метревели Л.А.	257
Милютин В.В.	194
Мирдзвели Н.А.	131
Михалин А.А.	7, 247
Моргун Н.П.	120
Морозова Е.М.	75
Мурдмаа К.О.	25, 92
Мухин В.М.	78, 81, 84, 87, 89, 259
Найдыш А.Ю.	220
Некрасова Н.А.	194
Нестерович У.А.	224

Нижарадзе М.О.	131
Никольская А.Б.	172
Новиков А.К.	75
Новикова Л.А.	161, 164
Окишева Н.А.	227
Окунев Б.Н.	55
Пальчик А.В.	204
Плетнева В.А.	59, 62
Полякова И.В.	212, 213
Полякова И.Я.	75
Перлова Н.А.	204
Перлова О.В.	204
Петровская А.О.	194
Петухова Г.А.	75, 106, 158
Писарев О.А.	212, 213
Подвязников М.Л.	101, 167
Пожидаев Ю.Н.	151
Полунина И.А.	115
Помазкина О.И.	151
Пономарева Л.Н.	209
Попова С.С.	227
Постернак Н.В.	123, 207
Прибылов А.А.	25, 92
Прозорович В.Г.	194
Прушинская А.Г.	220
Пулин А.Л.	28
Пыцкий И.С.	236, 237
Пьянова Л.Г.	71
Рабинович А.Б.	30
Рябухова Т.О.	227
Рахматкариев Г.У.	143, 145, 147, 149
Рахматкариева Ф.Г.	143
Романенко К.А.	76, 78, 84
Ростокин В.И.	65
Рощина Т.М.	170, 172
Рычагов А.Ю.	7, 247
Савка Ю.Д.	181, 184
Сайфутдинов Б.Р.	20
Самонин В.В.	101, 167
Самсонова В.В.	125
Сапожников С.В.	94, 96
Сафин М.Р.	38
Сафонов В.В.	94, 96

Семенов Э.И.	230
Симонов В.Н.	233, 264
Славина Л.А.	167
Смирнова А.И.	76
Соколов В.В.	10
Соколова Н.П.	75, 238
Соловей В.Н.	167
Соловцова О.В.	179
Соловьев С.Н.	89
Сосенкин В.Е.	7, 209, 247
Спиридонов Ю.Я.	84, 87
Спиридонова Е.А.	101
Стафеева Е.А.	125
Стрельникова О.Ю.	161
Стриженов Е.М.	28
Схвитаридзе Р.Е.	156
Тимошенко Ю.С.	111
Товбин Ю.К.	14, 30
Толмачев А.М.	4, 16, 22
Торопов Ю.П.	106
Третьяков И.Н.	76
Третьяков С.И.	98
Третьякова А.Е.	94, 96
Тюрин Д.Н.	241
Угрозов В.В.	47
Устинов Е.А.	10
Филатова Е.Г.	109, 151
Ферапонтов Ю.А.	123, 207
Фирсов Д.А.	22
Фоменко М.А.	247
Фоменков П.Е.	4, 16
Фомкин А.А.	19, 28, 32, 41, 57, 94, 96, 179, 233, 264
Фридман А.Я.	75
Ходосова Н.А.	161, 164
Хозина Е.В.	32, 264
Хохлова Т.Д.	118, 197, 199
Хрылова Е.Д.	101
Хромышева Е.А.	204
Цаплина С.А.	103
Цветнов М.А.	120
Цивадзе А.Ю.	75, 179, 238, 241, 245, 255
Цыганков П.Ю.	128
Цинцкаладзе Г.П.	156

Цицишвили В.Г.	131
Чернядьев А.Ю.	243
Черняховская Ю.И.	113
Чимакадзе Г.А.	153
Чирков Ю.Г.	65
Шабанов М.П.	75
Шалвашвили Н.И.	153
Шафигулин Р.В.	174
Шимкунас Я.М.	239
Школин А.В.	28, 32, 41, 57, 179, 264
Шония Н.К.	170, 172
Шубина В.Н.	207
Шутова А.А.	76, 98
Эльтеков А.Ю.	216, 218
Эльтеков Ю.А.	218
Эльтекова Н.А.	218
Эргашев О.К.	147, 149
Юнусова Г.Р.	118
Ядрова А.А.	174
Яковлев В.Ю.	32

AUTHOR INDEX

Bondarenko V.	158
Eprikashvili L.G.	140
Kordzakhia T.N.	140
Mazuryk A.A.	222
Ruello M.L.	158
Sharashenidze T.I.	140
Streltsova E.A.	222
Tsintskaladze G.P.	140
Tsitsishvili V.G.	140
Zautashvili M.G.	140

СОДЕРЖАНИЕ		Стр.
1	Толмачев А.М., Анучин К.М., Фоменков П. Е., Гумеров М.Р. МОЛЕКУЛЯРНО – ДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ АДСОРБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ	4
2	Бограчев Д.А., Вольфович Ю.М., Рычагов А.Ю., Михалин А.А., Сосенкин В.Е. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ	7
3	Устинов Е.А., Гаврилов В.Ю., Мельгунов М.С., Соколов В.В. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА	10
4	Товбин Ю.К. ОСНОВЫ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ ОГРАНИЧЕННОСТИ ОБЪЕМА СИСТЕМЫ НА ЕЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ	14
5	Толмачев А.М., Фоменков П. Е., Кузнецова Т.А., Анучин К.М., Гумеров М.Р. ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ	16
6	Фомкин А.А. АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В МОФ- СТРУКТУРАХ	19
7	Сайфутдинов Б.Р. НОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ СЕЛЕКТИВНОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ, СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СЕТКАХ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СШИВАНИЯ И ГРАФИТОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ	20
8	Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Крюченкова Н.Г. АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ НА МАКРО - И МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ.	22
9	Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. О ТЕРМИЧЕСКОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ АДСОРБЦИИ	25
10	Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЩЕЛЕВИДНОЙ ГРАФЕНОВОЙ МИКРОПОРЕ	28
11	Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КАПЛИ НА ПОЛИСЛОЙНУЮ АДСОРБЦИЮ МОЛЕКУЛ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ	30

12	Яковлев В.Ю., Школин А.В., Хозина Е.В., Фомкин А.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЕНТА С ГРАФИТОБОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ АКУМУЛИРОВАНИЯ НЕОНА	32
13	Мельгунов М.С., Аюпов А.Б., Мельгунова Е.А. НОВЫЙ ПОДХОД В ИЗМЕРЕНИИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ	35
14	Кудряшов С.Ю., Сафин М.Р. АДСОРБЦИЯ АНИЛИНА И БЕНЗОНИТРИЛА НА ГРАФИТЕ: РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО	38
15	Школин А.В., Фомкин А.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК И МОЛЕКУЛ КООРДИНАТОРОВ НАФТАЛИНА ДЛЯ АДСОРБЦИИ ТОПЛИВНЫХ ГАЗОВ	41
16	Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В. МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ РАСЧЕТАХ МОМЕНТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПРОЯВИТЕЛЬНЫХ КРИВЫХ	43
17	Угрозов В.В. ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ВАНАДИЕВОЙ МЕМБРАНЫ	47
18	Аристов Ю.И. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АДСОРБЕНТЫ, СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛА	50
19	Гирник И.С., Аристов Ю.И. ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ МЕТАНОЛА НА УГЛЕ АСМ-35.4 В УСЛОВИЯХ НОВОГО АДСОРБЦИОННОГО ЦИКЛА "ТЕПХОЛ"	52
20	Воскресенский Н.М., Окунев Б.Н., Гордеева Л.Г. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАБОЧЕЙ ПАРЫ «МЕТАНОЛ- СОРБЕНТ» НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛА «ТЕПЛО ИЗ ХОЛОДА»	55
21	Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. АДСОРБЦИОННАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА	57
22	Коробков Д.А., Плетнева В.А. ПРИМЕНЕНИЕ ИММЕРСИОННОЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОРИСТЫХ СРЕД	59
23	Плетнева В.А., Коробков Д.А. ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ КАЛОРИМЕТРИИ	62
24	Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ: ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫЙ (ВОЗДУШНЫЙ) ИСТОЧНИК ТОКА, ПРОЦЕСС РАЗРЯДА, ТЕОРИЯ МОНОПОРИСТОГО КАТОДА	65
25	Кряжев Ю.Г., Лихолобов В.А. ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	68

	РАЗЛИЧНОЙ MORFOЛОГИИ ИЗ КАРБОЦЕПНЫХ ХЛОРПОЛИМЕРОВ	
26	Пьянова Л.Г. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ	71
27	Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Шабанов М.П., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Петухова Г.А., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Бардышев И.И., Аверин А.А. СЛОИ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ ЭТАНОЛАМИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПВХ	75
28	Богданович Н.И., Романенко К.А., Шутова А.А., Смирнова А.И., Третьяков И.Н. СИНТЕЗ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ	76
29	Воропаева Н.Л., Богданович Н.И., Романенко К.А., Мухин В.М., Корельская Ю.С., Анциферова Д.С. НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА	78
30	Мухин В.М. АКТИВНЫЕ УГЛИ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ЭКОЦИДА	81
31	Спиридонов Ю.Я., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Богданович Н.И., Романенко К.А. АГРОСОРБЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ	84
32	Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Гурьянов В.В., Балакарев В.Г., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ ШЕЛУХИ ПОДСОЛНЕЧНИКА	87
33	Мухин В.М., Соловьев С.Н., Гутникова М.А. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЙОДА В СИСТЕМАХ ГАЗООЧИСТКИ АЭС	89
34	Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ И СРЕДНЯЯ ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ	92
35	Сапожников С.В., Фомкин А.А., Сафонов В.В., Третьякова А.Е. ВЫБОР ЭФФЕКТИВНОГО УГЛЕРОДНОГО МИКРОПОРИСТОГО СОРБЕНТА ДЛЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНА	94
36	Сапожников С.В., Фомкин А.А., Сафонов В.В., Третьякова А.Е. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНИСТОМ СОРБЕНТЕ С-300	96
37	Третьяков С.И., Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Лагунова Е.А., Шутова А.А. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ	98

	АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ	
38	Самонин В.В., Подвязников М.Л., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Кича М.А. МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ Фуллеренами для повышения времени защитного действия в условиях увлажненных сред	101
39	Лагунова Е.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А., Романенко К.А. Пористая структура углеродных адсорбентов термохимической активации черного щелока	103
40	Кулькова Т.А., Топоров Ю.П., Петухова Г.А., Буряк А.К. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ШУНГИТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	106
41	Дударев В.И., Климова О.В., Филатова Е.Г. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ К ИОНАМ ХРОМА(VI)	109
42	Дударев В.И., Драгунский А.В., Тимошенко Ю.С. АДСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	111
43	Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Черняховская Ю.И. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ	113
44	Ларин А.В., Полунина И.А. ЭЛЮИРОВАНИЕ МЕТАНА ПОТОКОМ ГЕЛИЯ ЧЕРЕЗ АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ	115
45	Хохлова Т.Д., Юнусова Г.Р., Ланин С.Н. АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА УЛЬТРАДИСПЕРСНОМ АЛМАЗЕ	118
46	Цветнов М.А., Колмаков С.А., Моргун Н.П. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ СМЕШАННЫМ СОРБЕНТОМ ПАРОВ ВОДЫ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОРБЦИИ АЗОТА	120
47	Акулинин Е.И., Ферапонтов Ю.А., Постернак Н.В., Дворецкий С.И. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ БЕЗНАГРЕВНОЙ АДСОРБЦИИ ОБОГАЩЕНИЯ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ	123
48	Самсонова В.В., Стафеева Е.А., Архилин М.А., Богданович Н.И. ФЕРРОМАГНИТНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ	125
49	Бурмистрова Н.Н., Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю., Иванов С.И., Меньшутина Н.В. АДСОРБЦИЯ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА НА АЭРОГЕЛЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	128
50	Цицишвили В.Г., Долаберидзе Н.М., Мирдзвели Н.А., Нижарадзе М.О. ОБРАЗОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА NaA ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИРОДНОГО АНАЛЬЦИМА	131

51	Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Губайдуллина Г.Ф. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ АРГОН-КИСЛОРОД	133
52	Леонова А.А., Аюпов А.Б., Мельгунов М.С. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА Li-LSX С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ КАТИОННОГО ОБМЕНА ПО ОТНОШЕНИЮ К N ₂ , CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	137
53	Tsintskaladze G.P., Kordzakhia T.N., Tsitsishvili V.G., Zautashvili M.G., Eprikashvili L.G., Sharashenidze T.I. POSSIBILITY OF USE OF NEW ZEOLITE MATERIALS IN MAXILLOFACIAL SURGERY	140
54	Рахматкариев Г.У., Рахматкариева Ф.Г. ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ В ЧИСТОКРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5	143
55	Рахматкариев Г.У., Абдурахманов Э.Б., Ляпин С.Б. ЭНЕРГЕТИКА, СТРУКТУРА И ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ФОЖАЗИТЕ	145
56	Рахматкариев Г.У., Эргашев О.К., Коххаров М.Х. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ В СОДАЛИТЕ	147
57	Рахматкариев Г.У., Эргашев О.К., Коххаров М.Х. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ В ЙОДИД СОДАЛИТЕ	149
58	Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ NI (II), CU (II) И ZN (II) ПРИРОДНЫМ АЛЮМОСИЛИКАТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ N,N'- БИС(3-ТРИЭТОКСИСИЛИЛПРОПИЛ)ТИОКАРБАМИДОМ	151
59	Ломтадзе О.Г., Чимакадзе Г.А., Шалвашвили Н.И., Ломтадзе Н.О. ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПАРАТОВ ПРОЛОНГИРОВАННОГО АКАРИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ	153
60	Кордзахия Т.Н., Схвитаридзе Р.Е., Цинцкаладзе Г.П., Гиоргадзе И.М., Верулава Ш.И. АДСОРБЦИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИРОДНЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ	156
61	Bondarenko V., Ruello M.L., Бондаренко А.В., Бондарев Б.А., Дубинина Л.А., Петухова Г.А. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА TiO ₂ /КАОЛИНИТ	158
62	Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю., Новикова Л.А., Анисимов М.В., Воищева О.В. ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАГНИТООБРАБОТАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА ПРИ АДСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ВОДЫ	161
63	Бельчинская Л.И., Новикова Л.А., Ходосова Н.А., Анисимов М.В. СООТНОШЕНИЕ АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИРОДНЫХ, ИСКУССТВЕННЫХ И МАГНИТООБРАБОТАННЫХ СОРБЕНТАХ	164

64	Славина Л.А., Соловей В.Н., Подвязников М.Л., Самонин В.В. КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБИРУЮЩИЕ ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСУШКИ ВОЗДУХА	167
65	Рощина Т.М., Шония Н.К., Лагутова М.С. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГИДРОФОБИЗОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ	170
66	Рощина Т.М., Шония Н.К., Никольская А.Б. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРОВ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫМИ СЛОЯМИ НА НАНОПОРИСТОМ КРЕМНЕЗЕМЕ	172
67	Шафигулин Р.В., Ядрова А.А., Буланова А.В., Белоусова З.П. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА И БЕНЗИМИДАЗОЛА НА ОКТАДЕЦИЛСИЛИКАГЕЛЕ И СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ	174
68	Григорьева Л.В., Далидович В.В. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕЗОФАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	177
69	Батракова М.К., Школин А.В., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ AI-VTC	179
70	Кузнецова Т.Ф., Савка Ю.Д., Иванец А.И. МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛОСИЛИКАТЫ ТИПА МСМ -41 ДЛЯ ПАРЕНТЕРАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ	181
71	Кузнецова Т.Ф., Савка Ю.Д., Иванец А.И. СИНТЕЗ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА(II, III) И КРЕМНИЯ(IV)	184
72	Кировская И.А. НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬМОГЕНИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	187
73	Кировская И.А. ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И АКТИВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ (ZNTE)X (CDS)1-X	190
74	Иванец А.И., Прозорович В.Г., Кузнецова Т.Ф., Петровская А.О., Милютин В.В., Некрасова Н.А. СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ МАРГАНЦА, ПОЛУЧЕННЫХ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ	194
75	Хохлова Т.Д. СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	197
76	Хохлова Т.Д. АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА МАГНИТНОМ КОМПОЗИТЕ γ -Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	199
77	Котельникова Т.А.	201

	ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА НА ИХ СТРУКТУРУ, АДСОРБЦИОННЫЕ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
78	Перлова О.В., Дзязько Ю.С., Перлова Н.А., Малиновская А.А., Пальчик А.В., Хромышева Е.А. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА (VI) ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НАНОПОРИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО TiO ₂	204
79	Постернак Н.В., Алехина М.Б., Шубина В.Н., Ферапонтов Ю.А. РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО РЕГЕНЕРИРУЕМОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ	207
80	Пономарева Л.Н., Дзязько Ю.С., Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е. ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ СЛАБОКИСЛОТНОЙ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ	209
81	Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ЦЕЛЕВЫХ МЕТАБОЛИТОВ ИЗ ПЛАЗМЫ КРОВИ	212
82	Гаркушина И.С., Полякова И.В., Писарев О.А. СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ЭРИТРОМИЦИНА МОНОЛИТНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ	213
83	Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА АДСОРБЦИЮ В МЕЗОПОРАХ	216
84	Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ	218
85	Бондарева Л.П., Найдыш А.Ю., Кунахова Е.Н., Прушинская А.Г. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТОКСИЧНЫХ ИОНОВ НА СОРБЦИОННЫХ ПАТРОНАХ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ СРЕД	220
86	Streltsova E.A., Mazuryk A.A. INFLUENCE OF THE ADDITIVES OF LOW-MOLECULAR ALCOHOLS ON THE ADSORPTION OF MIXTURES OF TWEEN AND SODIUM DODECYL SULFATE AT THE LIQUID-GAS INTERFACE AND ESTABLISHMENT OF REGULARITIES OF FLOTATION EXTRACTION OF SURFACTANTS	222
87	Далидович В.В., Григорьева Л.В., Нестерович У.А. СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФО- И ФОСФОРНОКИСЛЫМИ КАТИОНИТАМИ	224
88	Попова С.С., Коваленко О.Г., Рябухова Т.О., Окишева Н.А. ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА В УСЛОВИЯХ КОНКУРИРУЮЩЕЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ	227
89	Канарский А.В., Канарская З.А., Семенов Э.И., Кочева Л.С.,	230

- Карманов А.П., Богданович Н.И.**
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОДНОКЛЕТОЧНЫХ ДРОЖЖЕЙ В
ОТНОШЕНИИ МИКОТОКСИНА Т-2
- 90 **Симонов В.Н., Власов Д.А., Фомкин А.А.** 233
ПРОБЛЕМЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННЫХ
АКУСТОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ
ПЛЕНОК
- 91 **Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.** 236
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ, МОДЕЛИРУЮЩЕЙ КАТАЛИЗАТОР
НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
- 92 **Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.** 237
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛАСТЕРООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ТСХ-МАЛДИ-МС
- 93 **Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю.** 238
ГЕМ-ФОРМЫ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСИСТЕМ,
ВКЛЮЧАЮЩИХ РОДИЙ
- 94 **Кунилова И.В., Шимкунас Я.М., Гольберг Г.Ю., Лавриненко А.А.** 239
К РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ
- 95 **Котенев В.А., Тюрин Д.Н., Аверин А.А., Высоцкий В.В., Бардышев И.И.,
Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю.** 241
ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЕ АКТИВИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ОКСИДИРОВАНИЯ НАД ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННОЙ ЗОНОЙ
ВАКУУМНЫХ НАНОКОНДЕНСАТОВ СПЛАВА Fe1-XCRX ДЛЯ
СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКОЙ
УСТОЙЧИВОСТЬЮ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕДАХ
- 96 **Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А.,
Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.** 243
ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛАТЕКСНЫХ
ПОЛИМЕРОВ В СОСТАВЕ МОРОЗОСТОЙКИХ ВОДНО-
ДИСПЕРСИОННЫХ ГРУНТОВ ГЛУБОКОГО ПРОНИКНОВЕНИЯ,
МОДИФИЦИРУЕМЫХ ИНДАНТРЕНОВЫМ И ФТАЛОЦИАНИНОВЫМ
МОДИФИКАТОРАМИ
- 97 **Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.** 245
ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ПОРФИРИНАТОВ МЕДИ(II),
ПЛАТИНЫ(II) И ОСМИЯ(II) В МАТРИЦЕ ПОЛИСТИРОЛА ПРИ
ТЕМПЕРАТУРАХ 77К И 298К
- 98 **Вольфович Ю.М., Рычагов А.Ю., Михалин А.А., Кардаш М.М.,
Кононенко Н.А., Айнетдинов Д.В., Фоменко М.А., Сосенкин В.Е.** 247
ИССЛЕДОВАНИЕ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ С КАТИОНО –
АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ МОЗАИЧНОЙ СТРУКТУРЫ
- 99 **Куклин Р.Н., Емец В.В.** 250
МЕХАНИЗМ ЧАСТИЧНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ПРИ

	СПЕЦИФИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПАВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА	
100	Мельников А.А., Емец В.В. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ГАЛОИД ИОНОВ НА ЖИДКОМ (CD-GA)-ЭЛЕКТРОДЕ В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ	253
101	Бардышев И.И., Гольданский А.В., Котенев В.А, Цивадзе А.Ю. ПОЗИТРОННАЯ МИКРОДЕФЕКТОСКОПИЯ ГАММА-НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕННОГО ПОРОШКА НИТРИДА БОРА	255
102	Жоржوليани Н.Б., Метревели Л.А., Амирханашвили К.Д., Ломтадзе О.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ТРИМЕКАИНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ	257
103	Мухин В.М., Лупашку Т.Г., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Киреев С.Г. НОВЫЙ ТИП АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ ШИХТЫ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА И ВИНОГРАДНЫХ КОСТОЧЕК	259
104	Леонова А.А., Аюпов А.Б., Мельгунов М.С. УСЛОВИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ КАК ФАКТОР, ВЛИЯЮЩИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА LSX	261
105	Маркова Е.Б., Фомкин А.А., Школин А.В., Гранкина Т.Ю., Хозина Е.В., Симонов В.Н. ВЫЯВЛЕНИЕ НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВОЙ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ ТИПА MOF-199 СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕЙ.	264
	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	266
	СОДЕРЖАНИЕ	272