

**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**



Всероссийский симпозиум
с международным участием

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбЦИИ В
НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ**

**Материалы симпозиума
21 -25 мая 2018 года, Москва, Россия**

**Симпозиум проводится при финансовой поддержке ФАНО и РФФИ
(Проект № 18-03-20007 Г)**

**Москва – Клязьма
2018**

**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



Всероссийский симпозиум
с международным участием

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбЦИИ В
НАНОПористых МАТЕРИАЛАХ**

**Материалы симпозиума
21 -25 мая 2018 года, Москва, Россия**

**Симпозиум проводится при финансовой поддержке ФАНО и РФФИ
(Проект № 18-03-20007 Г)**

**Москва – Клязьма
2018**

УДК 54.723.2

ББК 24.58

Ф50

Ф50 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбЦИИ В НАНОПористых МАТЕРИАЛАХ: Материалы Всероссийского симпозиума с международным участием, 21-25 мая 2018 года, Москва-Клязьма, Россия. – М.: ИФХЭ РАН, 2018. – 310с. ISBN 978-5-4465-1842-5

В сборнике представлены материалы Всероссийского симпозиума «Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах», отражающие последние достижения в области теории и практики адсорбционных процессов. Рассмотрены задачи моделирования адсорбции в пористом пространстве и на поверхности адсорбентов методами молекулярной динамики, Монте-Карло, кинетики и динамики адсорбции в различных условиях, неинертности адсорбентов. 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, состояния адсорбированного вещества, особенностей молекулярной диффузии в порах и на поверхности.

В сборнике представлены результаты исследований в области синтеза новых углеродных и минеральных адсорбентов, цеолитов, силикагелей, композитных и функциональных материалов с использованием фуллеренов и нанотрубок, металлорганических каркасных структур, а также изучения их структуры и физико-химических свойств. Рассмотрены возможности применения новых материалов в высокоэнергетических адсорбционных системах для газовой, химической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности, молекулярно-ситового разделения газов, использования в медицине, а также в технологиях защиты окружающей среды.

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

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.Фrumкина Российской академии наук, Москва, 2018.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В АДсорбЦИИ

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

Н.Г. Крюченкова

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

E.mail: amtolmach@yandex.ru

В настоящем сообщении будут рассмотрены разработанные авторами варианты применения метода молекулярной динамики для количественных расчетов изотерм адсорбции газов и паров и их смесей на микропористых активных углях в широком интервале температур, меньших и больших критических для адсорбтивов.

Методики молекулярно-динамических расчетов (численного эксперимента) были подробно обсуждены на предыдущих симпозиумах. Отметим лишь, что расчеты проводились в ячейках постоянного объема и в ячейках переменного объема, в которых заданное давление поддерживалось с помощью баростата.

В расчетах методом молекулярной динамики, применительно к адсорбции в модельной поре был использован атом-атомный потенциал в виде универсального силового поля OPLS-AA. Подробное описание техники расчетов с использованием программ TINKER или NAMD приведено в работах [1-4].

При переходе к температурам выше критических молекулярно-динамические расчеты позволили решить термодинамическую проблему, связанную с нахождением равновесно согласованных стандартных давлений и предельных величин адсорбции для температур выше критических.

При температурах выше критических после достижения предельной адсорбции (m_s) в ячейке постоянного объема число молекул в газовой фазе резко возрастало с ростом числа добавленных в систему молекул, поскольку поверхностной жидкой фазы не образовывалось. Это позволяло определять значения чисел молекул n_s , равновесные с m_s .

В соответствии с полученными ранее данными [3] зависимости $\ln n_s$ от обратной температуры при температурах выше критических представляли линейное продолжение аналогичных зависимостей при температурах ниже

критических при их экстраполяции в закритическую область температур. Этот результат является доказательством возможности использования $P^*(T)$, как равновесно согласованного стандартного давления при температурах выше критических, поскольку соответствующие зависимости $\ln P_s$ и $\ln p_s$, очевидно, аналогичны и различаются только размерностями P_s и p_s .

Решение этой принципиально важной термодинамической задачи, проверенное на большом числе различных адсорбционных систем, позволило распространить уравнения теории объемного заполнения микропор и решеточной модели на описание изотерм адсорбции газов [3] и осуществлять количественное сравнение экспериментальных и рассчитанных методом молекулярной динамики изотерм в широкой области изменения температур ниже и выше критической с использованием находимых экстраполяцией стандартных значений $P^*(T)$ или $p_s^*(T)$, но и проводить согласованный термодинамический анализ адсорбционных данных при температурах ниже и выше критических в рамках, например, стехиометрической теории адсорбции [1,4].

В докладе подробно анализируются результаты, полученные авторами при расчетах:

- Изотерм адсорбции различных адсорбтивов в широком интервале температур ниже и выше критических на микропористых активных углях, количественно совпадающих с изотермами, полученными в физических экспериментах;
- Изотерм монослойной адсорбции различных адсорбтивов при температурах выше критических на поверхности графена;
- Изотерм полимолекулярной адсорбции на поверхности графена адсорбатов, характеризующихся различными энергиями взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат- адсорбент;
- Изотерм адсорбции компонентов бинарных смесей газов в микропорах и на поверхности графена.

Экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнения Дубинина-Радushкевича и уравнений Тлмачева-Арановича (решеточная модель).

На основании полученных данных показана возможность замены физического эксперимента на численный и обсуждены преимущества и проблемы каждого метода.

Литература

1. А.М. Толмачев //Адсорбция газов,паров и растворов. Из-во Граница. 2012.
2. А.М. Толмачев, К.М. Анучин, Н.Г. Крюченкова, А.А. Фомкин/ Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 451.
3. А.М. Толмачев, К.М. Анучин, А.В. Бибин, Н.Г. Крюченкова, А.А. Фомкин // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. №6. С. 769.
4. А.М. Толмачев, К.М. Анучин, П.Е. Фоменков, Н.Г. Крюченкова, Д.А. Фирсов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 132-136.

АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Ю.К. Товбин

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

*ГНЦ «НИФХИ им. Л.Я.Карпова», Россия, 105064, ул. Воронцово Поле, д. 10
tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

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

Потенциал Гиббса для двухфазных систем наглядно показывает, что поверхностное натяжение является такой же фундаментальной характеристикой, какой давление является для однофазных систем. Судя по количеству справочных данных по поверхностному натяжению количество экспериментальных измерений поверхностного натяжения не менее, чем на три порядка меньше, чем измерений давлений. Это характеризует сложность его экспериментального определения и определяет важность проблемы их теоретического расчета и предсказаний. Не менее сложной является и задача интерпретации имеющихся экспериментальных данных по поверхностному натяжению.

Суть проблемы состоит в том, что в термодинамике могут использоваться два типа поверхностных натяжений связанных с механическим (Юнг, Лаплас, Кельвин) и термодинамическим (Гиббс) определениями. Для макроскопической

системы жидкость-пар эти определения совпадают. Для твердого тела эти определения различаются, и они отвечают разным условиям создания новой поверхности раздела фаз (сигма и гамма по Гиббсу). Для метастабильных капель имеется четыре всем известных способа определений поверхностного натяжения в системах пар – жидкость, и число таких определений формально может удваиваться при переходе от пар – жидкостной системы к системам твердое – пар и твердое жидкость. Недавнее обнаружение (в 2010 г.) строго равновесных капель дополнительно увеличивает число определений поверхностного натяжения. Помимо, этого активно используют понятия динамического поверхностного натяжения. Такая ситуация не способствует развитию методов моделирования и прогнозирования указанных систем: отсутствует однозначное определение *изучаемого объекта*. Для решения данного вопроса необходимо привлечение современной теории молекулярно – статистической теории.

В докладе сформулировано современное состояние знания о поверхностном натяжении, а также дается единственное верное его определение, которое находится в полном соответствии с исходными положениями о фазовом равновесии Гиббса и с представлениями о неавтономности границ раздела фаз, на базе дискретно – континуального подхода (или модифицированной модели решеточного газа) для описания распределения молекул в трех-агрегатных системах. Этот метод является единственным, который гарантирует равноточное описание как самих трех агрегатных состояний, так и их границ раздела фаз. Статистическая теория исправляет ошибки термодинамики для малых систем, связанные с введением приоритета механического равновесия над химическим равновесием, как в хорошо известном термодинамическом уравнении Кельвина.

Рассматриваются типовые ситуации для объемных фаз и адсорбционных систем (с открытой поверхностью и с пористыми дисперсными фазами) с точки зрения возможности расчета поверхностного натяжения.

1) Стартовая задача расчета поверхностного натяжения капель в пар – жидкостных системах в отсутствие внешних полей, включающая отработку корректных методик расчета величин поверхностного натяжения как функции

температуры, плотности и отбора правил расчета компонентов тензора давления внутри переходной области.

2) Разработка методов тестирования корректности расчетов поверхностного натяжения по его размерной зависимости при низких температурах, и установление возможности (или невозможности) существования для относительно малых радиусов капель значений поверхностного натяжения, совпадающих с объемным значением. Этот позволит контролировать разные методы расчета поверхностного натяжения, в том числе и стохастические, которые часто привлекаются для сравнений. Отобранные методики будут последовательно использоваться в порах разной геометрии.

3) Разработка методов расчета распределений локальных значений поверхностного натяжения для мобильных фаз в порах с цилиндрической и щелевидной геометрий переменной ширины.

4) Разработка методов расчета распределений локальных значений поверхностного натяжения для мобильных фаз в порах с геометрий каналов переменного сечения.

5) Разработка анализ геометрий трехфазных областей, формирующих линии натяжения в пористых системах, и построение уравнений для линейного натяжения. Сравнение с линейных натяжение двумерных адсорбционных фаз для открытых поверхностей.

6) Размерные исследования трехфазных областей контактов и их линейного натяжения.

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

АДСОРБЦИЯ, ПОРИСТОСТЬ И АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

А.А. Фомкин

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

Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия

e-mail: fomkinaa@mail.ru

Адсорбционное взаимодействие газ-твердое тело влияет на состоянии самого твердого тела. При этом изменяется его поверхностное натяжение и упруго пластические свойства. Известный эффект Ребиндера отражает именно это явление. Однако при адсорбции газов и паров в микропористых адсорбентах явление адсорбционной деформации имеет свои особенности. Величина и знак адсорбционной деформации зависят от структурно-энергетических характеристик адсорбента, химического состояния его поверхности и физико-химических свойств адсорбируемых веществ. Неравномерные локальные механические напряжения, возникающие в гранулах адсорбента при адсорбции, приводят к их разрушению, ухудшаются динамические характеристики адсорбционных аппаратов, что приводит к необходимости замены адсорбентов. Высокоактивные микропористые сорбенты в реальных процессах претерпевают знакопеременные деформации сжатия – расширения. Работа деформации адсорбента сказывается на энергетике адсорбционных процессов. В связи с этим исследование общих закономерностей адсорбционной деформации адсорбентов является важной и актуальной проблемой.

В работе приводятся результаты анализа зависимости адсорбции и адсорбционной деформации активных углей и цеолитов адсорбентов от a, p, T -параметров адсорбционного процесса и структурно-энергетических характеристик адсорбентов. Рассмотрены случаи проявления структурной и энергетической видов неинертности адсорбентов. Предложен метод определения сжимаемости адсорбентов, основанный на определении внутрипорового давления, как внутреннего давления в жидкости.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИФХЭ РАН и Научного совета РАН по физической химии. Регистрационный № 18 - 03-460 – 01.

АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

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

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

E.mail: amtolmach@yandex.ru

В работах [1,2] были обоснованы возможности метода молекулярной динамики применительно к расчету адсорбционных равновесий.

В докладе на молекулярном уровне анализируются закономерности полимолекулярной адсорбции на поверхности графена. Методом молекулярной динамики рассчитаны плотности первого и последующих слоев адсорбатов и далее степени покрытия поверхности молекулами данного слоя (A) к моменту начала и завершения образования последующего слоя.

В ячейку ($12 \times 12 \times 12$ нм) с подвижными стенками и периодическими граничными условиями помещалась квадратная пластина графена размером 5×5 нм. Затем, в ячейку добавлялось 10000 молекул адсорбтива (метан, бензол, метанол и др.) и проводился расчёт молекулярно-динамических траекторий с использованием универсального силового поля OPLS-AA. Постоянная температура, ниже критической для адсорбтивов, поддерживалась за счёт коллизионного термостата, а давление поддерживалось с помощью баростата. В этом случае в результате усреднения получали равновесные значения в числах молекул $m_n(P)$ в последовательности n слоев для адсорбции на графеновых поверхностях и соответствующие давления.

На рисунке приведен пример молекулярно-динамического расчета плотностей послойного распределения плотностей метана и метана в микропоре и послойного распределения плотностей метана при адсорбции на поверхности графена при заданном давлении.

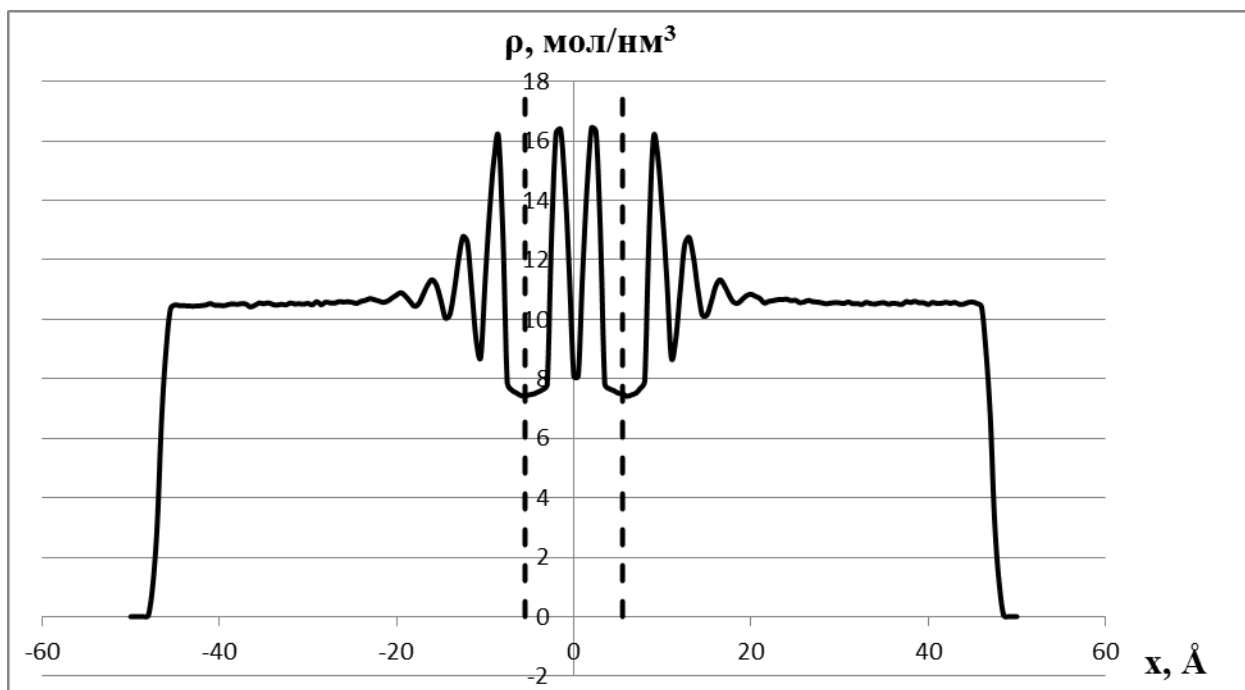


Рис. Распределение плотности молекул метана (ρ) при 170К по координате (x) ячейки с порой (углеродные поверхности поры отмечены пунктирными линиями).

Расчеты проведены в широком интервале изменения давлений для адсорбатов, заметно различающихся энергиями взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат, что позволило определить влияние соотношения этих энергий на закономерности последовательного заполнения слоев с ростом равновесного давления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00333.

Литература.

1. Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 451.
2. Толмачев А.М.//Адсорбция газов,паров и растворов. Из-во Граница. 2012.
3. Толмачев А.М., Анучин К.М., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Фирсов Д.А.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 132-136.

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

М.Р. Гумеров, П.Е. Фоменков, Н.Г. Крюченкова, А.М. Толмачев
*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова. Химический
факультет 199992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение
E.mail: amtolmach@yandex.ru*

В развитие предложенного ранее метода [1,2] рассмотрены разработанные авторами варианты применения метода молекулярной динамики для количественных расчетов изотерм адсорбции компонентов смесей газов на микропористых активных углях и графеновых поверхностях в широком интервале температур и показана возможность их количественного описания уравнениями Толмачева-Арановича, полученными в рамках решеточной модели.

В ячейку (12x12x12 нм.) с подвижными стенками и периодическими граничными условиями помещалась щелевидная микропора, ограниченная квадратными пластинами графена размером 5×5 нм. В этом случае адсорбция осуществлялась как внутри пор, так и на их внешних поверхностях. Затем, в ячейку добавлялось 10000 молекул адсорбтива и проводился расчёт молекулярно-динамических траекторий с использованием универсального силового поля OPLS-AA. Постоянная температура поддерживалась за счёт коллизионного термостата, а давление поддерживалось с помощью баростата. В этом случае в результате усреднения получали равновесные значения в числах молекул $m(P)$ для адсорбции в микропоре и на внешних графеновых поверхностях и соответствующие давления.

Применительно к адсорбции бинарных смесей газов при условии полного насыщения адсорбционной фазы суммой адсорбатов уравнения для абсолютной монослойной адсорбции компонентов на графеновых поверхностях и при двухслойной адсорбции в микропорах имеют вид (1,2):

$$\ln Y_1(1-X_1)/X_1(1-Y_1) - B + \Delta/kT(AY_1 - 12X_1) = 0 \quad (1)$$

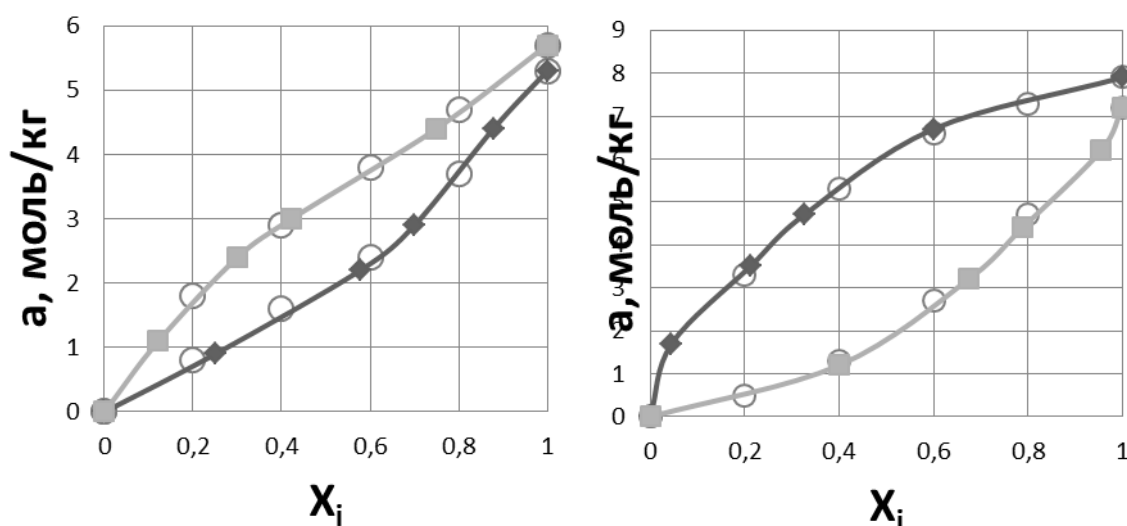
$$Y_1 = a/Na_{1m} \quad (2)$$

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:

$$B = -[\epsilon_{02} - \epsilon_{01} + z_B(\epsilon_{22} - \epsilon_{12})]/kT, \quad \Delta = 2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}$$

ϵ_{0i} , ϵ_{22} , ϵ_{11} , ϵ_{12} -энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент и адсорбат-адсорбат. Различия в энергиях взаимодействия адсорбат – адсорбат в объемной и адсорбционной фазах незначительны и не учитываются в уравнении (1) [3].

На рисунке 1а,б в качестве примера приведены рассчитанные изотермы компонентов смеси на графеновых поверхностях (этан-этилен) и микропорах (метан-ксенон) при 313К и результаты их описания уравнениями (1,2).



Видно, что уравнения решеточной модели количественно описывают изотермы адсорбции в микропорах и на графеновых поверхностях, а параметры уравнений, приведенные в таблице, удовлетворительно согласуются.

Таблица. Параметры уравнений решеточной модели для адсорбции при 313К компонентов смесей: этана и этилена, метана и ксенона в микропорах и на графеновых поверхностях.

Параметры	Этан пора	Этан пов.	Этилен пора	Этилен пов.	Метан пора	Метан пов.	Ксенон пора	Ксенон пов.
a_0	5.60	5.29	6.12	5.70	8.38	7.87	7.76	7.18
Δ/kT	1.49	1.48	1.96	1.98	1.67	1.66	1.20	1.15
B	2.67	2.66	2.15	2.11	1.91	1.95	1.91	1.95

Интересно отметить, что отсутствие второй поверхности при адсорбции на графеновых поверхностях приводит к небольшому уменьшению плотности упаковки молекул и, как следствие этого, к тому, что изотермы адсорбции на графеновых поверхностях идут ниже соответствующих изотерм в микропорах. При этом параметры уравнений, характеризующие различие энергий взаимодействия адсорбатов друг с другом и с адсорбентом, практически не различаются.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00333.

Литература.

1. Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 451.
2. Толмачев А.М., Анучин К.М., Бибин А.В., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А. // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. №6. С. 769.
3. Толмачев А.М.//Адсорбция газов,паров и растворов. Из-во Граница. 2012.

МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, КООРДИНИРОВАННЫХ 1,1- ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНОМ, ДЛЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНА И ВОДОРОДА

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

Адсорбционное аккумулирование энергетических газов, в частности, водорода и метана, является актуальной задачей, способной решить проблему применения перспективных видов топлива. Такого рода системы отличаются простотой использования, из-за обратимости процессов адсорбции-десорбции и обладают повышенной пожаро- взрывобезопасностью. Однако на настоящий момент 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 [1]: упакованными в заданной последовательности нанотрубками.

В работе предложен подход численного моделирования методом молекулярной динамики к самоорганизации супрамолекулярных структур на основе углеродных нанотрубок и молекул координаторов – 1,1-диметилциклопентана. Для моделирования были 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 были выбраны молекулы 1,1- диметилциклопентана в количестве 300 молекул в ячейке моделирования. Температура исследованных систем 298 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 было установлено, что в заданных условиях происходила самоорганизация нанотрубок в триангулярную упаковку. Дальнейшее парциальное (по 50 молекул) удаление молекул координаторов из системы моделирования (до 50 молекул) Приводило к образованию пористого пространства между нанотрубками и молекулами координаторами без разрушения супрамолекулярной структуры. Среднее расстояние между центрами нанотрубок в скоординированном состоянии составило 1.98 нм (эквивалентный диаметр образованной нанопоры 1.26 нм). Таким образом, в работе была показана возможность образования супрамолекулярных структур на основе нанотрубок и молекул координаторов нафталина. Предельная величина адсорбции метана в такой модельной системе, при условии сорбции только в образованной вторичной пористости, составляет 446 нм³/м³ (42 %масс.). Предельная величина адсорбции водорода составляет 109 нм³/м³ (10 %масс.).

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики СП-1312.2016.1.

Литература

1. Школин А.В., Фомкин А.А, Стриженов Е.М., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50. №3. С.227-235.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ШЕРОХОВАТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАНОАЭРОЗОЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ БЫСТРЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ, И АДСОРБЦИИ НА НИХ

Е.С. Зайцева¹, А.Б. Рабинович¹, Ю.К. Товбин^{1,2}

¹ГНЦ «НИФХИ им. Л.Я.Карпова», Россия, 105064, ул. Воронцово Поле, д. 10

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр-т, 31
tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Монослойная плоская граница раздела фаз является сильной идеализацией структуры поверхности реальных аэрозольных частиц: она во многом зависит от условий процесса их формирования. Среди разных процессов можно выделить ситуацию, когда структуру поверхности можно описывать равновесными уравнениями, если считать, что в ходе резкого охлаждения капля быстро замораживается, сохраняя свою равновесную поверхностную структуру, которая у нее была до охлаждения. Это позволяет изучить неравновесный концентрационный профиль в задачах быстрой закалки малых частиц аэрозолей на выходе из сопел различных двигателей либо в ходе формирования малых нанокompозитов из диффузоров напыления материалов в паровой фазе. Знание концентрационного профиля в неоднородных областях на границах фаз также необходимо при моделировании синтеза новых адсорбентов из углерода, силикагеля и других материалов, склонных к аморфизации.

Работа по моделированию свойств капель ориентирована была на два направления. В первом подходе рассмотрена проверка самосогласованности описания состояния равновесной капли до замораживания с помощью исходных уравнений на равновесное распределение частиц и с помощью кинетических уравнений формирования капли в многостадийном процессе адсорбции – десорбции. Сравнение двух подходов позволяет оценить надежность экспресс-оценку характеристик шероховатой поверхности замороженной капли вместо решения кинетической модели (сегодня в кинетике преимущественно рассматриваются модели с гладкой сферической поверхностью – без учета ее шероховатости). По первому направлению получено, что самосогласованность

описания шероховатого профиля капли с помощью кинетических уравнений (через равенство рассчитываемых скоростей десорбции и конденсации) и равновесных уравнений в распределенной дискретной модели сложной геометрии шероховатой поверхности выполняется. При переходе на усредненные модели такое самосогласование может не выполняться. Условия самосогласованности для усредненных моделей должны быть тестироваться в конкретных ситуациях.

Во втором подходе профиль замороженных капель используется для моделирования процессов адсорбции другого вещества, как на сильно неоднородном адсорбенте. Состояние поверхности капли определяется тепловой шероховатостью границы раздела пар – жидкость, вызванной переменной плотности вещества при переходе от жидкости к пару. Ширина переходной области зависит от температуры, от которой происходит резкое понижение температуры.

Дан метод анализа структуры замороженной поверхности и оценки емкости монослоя адсорбентов. Сформулирован подход для теоретического описания структуры шероховатой поверхности малого аэрозоля, получаемого из жидкой капли при ее быстром охлаждении. Нахождение концентрационного профиля переходной области капля – пар позволяет выделить локальные доли свободных узлов и их пар, представляющие собой центры адсорбции.

Такая детальная информация о вакантных узлах внутри переходной области капля – пар позволяет:

1. оценить емкость монослоя на поверхности адсорбента и рассчитать удельную площадь поверхности;
2. установить влияние развитости поверхности адсорбента на вид изотермы адсорбции адсорбата на нем;
3. исследовать связь между точкой перегиба изотермы адсорбции и степенью монослойного заполнения поверхности.

Установлено влияние развитости поверхности аэрозоля на вид изотермы адсорбции адсорбата на нем. Результаты модели позволили исследовать связь между точкой перегиба изотермы адсорбции и степенью монослойного

заполнения поверхности. Показано, что степень заполненности монослоя в точке перегиба всегда меньше единицы (в рассмотренном примере адсорбции N_2 на SiO_2 при 77 К она составила 0.78).

На базе традиционных энергетических оценок сформулирован подход для оценок вероятностей формирования шероховатых поверхностей при варьировании температуры из разных начальных состояний поверхностей. Данный подход может быть использован не только для чистых веществ, но и в присутствии адсорбата.

Предложенные методы описания поверхностей могут быть обобщены и использованы для анализа влияния размера поверхностей с другой макроскопической симметрией (плоских, вогнутых, цилиндрических, и т.д.) с целью предсказания, как способ формирования малых равновесных тел влияет на адсорбционные характеристики адсорбента.

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

ОБ УЧЕТЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВКЛАДОВ В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ АДСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Титов С.В.^{1,2}, Зайцева Е.С.², Товбин Ю.К.^{2,3}

¹ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 117342, Москва, ул. Бутлерова,
17А, Россия

²ГНЦ «НИФХИ им. Л.Я.Карпова», Москва, 105064, ул. Воронцово Поле, д. 10.
Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991
Москва, Ленинский пр-т, 31. Россия,
tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Континуальное рассмотрение адсорбции позволяет вводить чёткую математическую поверхность раздела фаз и записать термодинамические соотношения для свободной энергии. Однако при атомистическом рассмотрении эта простота исчезает, поскольку в реальной системе невозможно однозначным образом провести разбиение на подсистемы с точно установленными предельными свойствами. Поэтому приходится работать со всей системой целиком, не конкретизируя локальных свойств частиц занимающих определённые пространственные положения.

Начата разработка атомарной модели адсорбента с учетом изменения его плотности вблизи открытой поверхности и учетом колебательных вкладов атомов адсорбента и адсорбата в полную свободную энергию адсорбционной системы. С этой целью формулируется задача о генерации переходной области между объемной фазой адсорбента и объемной фазой адсорбата переменной плотности. В самом общем виде задача формулируется в случае двух твердых фаз с так называемой когерентной границей. Для моделирования поверхности раздела фаз двух инертных газов (например, аргона и криптона) в данном случае может быть предложен способ квазистатического выращивания в первоначально однородной решётке одного газа (Ar) на части узлов, которые будут отданы в распоряжение второму веществу (Kr), атомов второго газа.

Данная процедура деформирует исходную решётку наименьшим образом и допускает проверку, в которой газы меняются местами, а подрешётка аргона получается из части узлов первоначальной решётки криптона. Поскольку

трансформация узлов расположения атомов протекает под контролем динамической процедуры с заданными внешними условиями температуры и давления, то полученная комбинированная решётка является равновесной как по термодинамическим (Т,Р) параметрам, так и по динамическим параметрам (условно называемым колебательными), поскольку новые узлы расположены в небольшой окрестности локальных потенциальных минимумов.

Нами выбраны 3 основных способа разбиения исходной ГЦК решётки аргона на две подрешётки с границей раздела плоскостями (001), (011), (111). Для комбинированных решёток, разделённых этими плоскостями проведено решение уравнений МРГ в узлах приповерхностных атомов для $R=4$ и составлены профили поверхностного натяжения по концентрации адсорбента и адсорбата.

Обсуждаются условия, когда изменение плотности атомов адсорбента связано наличием дефектности его поверхностных слоев.

Разработаны программы для расчета поверхностного натяжения в четырех указанных случаях ситуаций: адсорбция пара на твердом теле для условий, отвечающих сосуществующим фазам, адсорбция жидкости на твердом теле для условий, отвечающих сосуществующим фазам, адсорбция пара на твердом теле иного вещества и адсорбция жидкости на твердом теле иного вещества, для всего температурного диапазона (от температуры точки плавления до критической температуры), и исследованы температурные зависимости адсорбции.

Разработка моделей, а также алгоритмов и программ, адсорбции вещества на твердую подложку с учетом их колебательных вкладов в свободную энергию системы позволяет уточнить описание температурных зависимостей адсорбции и их связь с поверхностным натяжением. Эффекты деформированности твердого тела могут моделироваться с помощью свойств поверхностных структур твердого тела, отвечающих замороженным состояниям известным состояниям твердого тела, находящихся под нагрузкой.

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

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Е.И. Акулинин, О.О. Голубятников, Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий
¹ФГБОУВО «Тамбовский государственный технический университет»,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106,
e-mail: akulinin-2006@yandex.ru

Разработаны математические модели динамики короткоцикловых процессов адсорбционного разделения синтез-газа (на водород, диоксид и оксид углерода) и атмосферного воздуха (на кислород и азот), позволяющие рассчитывать профили концентраций компонентов и температуры в газовой и твердой фазах, давления и скорости газовой смеси по высоте адсорбента в зависимости от времени. Модели включают уравнения: 1) процессов массо- и теплообмена, протекающих при адсорбции (десорбции) сорбтива гранулированным и блочным цеолитовыми адсорбентами CaA , NaX , $LiLSX$; 2) кинетики смешанно-диффузионного переноса адсорбтива и изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха (при разделении синтез-газа), кинетики внешней диффузии и изотермы Дубинина-Радushкевича (при разделении воздуха); 3) Эргуна для расчета давления и скорости газовой смеси в адсорбенте. Методом математического моделирования определено влияние изменения температуры, состава и давления исходной газовой смеси на чистоту, степень извлечения и температуру продукционного продукта (водорода и кислорода) в широком диапазоне изменения времени цикла «адсорбция – десорбция» и давления на стадии адсорбции. Исследованы динамика процесса адсорбции компонентов газовой смеси и характер движения сорбционного и теплового фронтов по высоте слоя адсорбента в адсорбере и связи производительности установки короткоцикловой безнагревной адсорбцией с чистотой получаемого продукта (водорода, кислорода).

В задаче оптимизации технологического процесса получения водорода определялись режимные параметры u (давление P_{ads}^* на стадии адсорбции и продолжительность t_{ads}^* стадии адсорбции, при которых среднее значение

концентрации y_1^{out} продукционного водорода на отрезке времени $[0, t_y]$, соответствующем "установившемся" режиму работы установки КБА, достигает максимального значения, т.е. $I(u^* = \frac{1}{t_y} \int_0^{t_y} y_1^{out}(u^*) dt = \max_{u=\{P_{ads}, t_{ads}\}} \left(\frac{1}{t_y} \int_0^{t_y} y_1^{out}(u) dt \right)$, при связях в форме уравнений математической модели динамики процесса адсорбционного разделения газовой смеси и концентрирования водорода [1] и ограничениях на концентрацию продукционного водорода и производительность установки. Максимальное значение средней концентрации достигается на уровне свыше 99% об. Причем, если на входе установки концентрация диоксида углерода изменяется от 34% об. (номинальное значение) до 45% об., то максимальное значение концентрации в результате оптимизации будет равно 95,76% об. (без оптимизации – 89,46% об.).

Сформулирована и решена задача оптимизации режимных переменных (продолжительности стадии адсорбции t_{ads}^* , давлений на стадиях адсорбции P_{ads}^{in} и десорбции P_{des}^{in} , коэффициента обратного потока θ) установки короткоцикловой безнагревной адсорбции (КБА) по критерию максимальной степени извлечения η азота из атмосферного воздуха цеолитовым адсорбентом NaX в установке КБА (для заданной производительности установки $Q=1,7 \cdot 10^{-5}$ м³/с) [2]. Для 2-х адсорберной вакуум - напорной установки КБА с гранулированным цеолитовым адсорбентом NaX при нагрузке по расходу атмосферного воздуха $G^in=17 \times 10^{-5}$ м³/с определены значения оптимальных режимных параметров (длительность стадии адсорбции $t_{ads}^*=5$ с, $t_{ads}^* = t_{des}^*$; входные давления на стадиях адсорбции $P_{ads}^{in}=3,06 \cdot 10^5$ Па и десорбции $P_{des}^{in}=0,79 \cdot 10^5$ Па, коэффициент обратного потока $\theta=0,52$), при которых 99,93% азота извлекается из атмосферного воздуха при заданных значениях концентрации кислорода $\sim 90\%$ об. и производительности установки КБА $\sim 1,67 \times 10^{-5}$ м³/с. Максимальная производительность установки КБА достигается на уровне $Q = 2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/с при $t_{ads} = 8$ с, $P_{ads}^{in} = 3,56 \cdot 10^5$ Па, $P_{des}^{in} = 0,5 \cdot 10^5$ Па, $\theta = 0,28$.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания № 10.3533.2017/ПЧ

1. Akulinin, E.I. Modeling and automation of adsorption processes with cyclically changing pressure during the separation of gas mixtures / E.I. Akulinin, A.A. Ishin, S.A. Skvortsov, S.I. Dvoretzky, D.S. Dvoretzky// 17th international multidisciplinary scientific geoconference SGEM, Bulgaria, Albena, 2017, p. 527-535.
2. Акулинин, Е.И. Оптимальное проектирование короткоцикловых адсорбционных установок для концентрирования кислорода / Е.И. Акулинин, О.О. Голубятников, Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий// Известия СПбГТИ(ТУ). - 2017. - №41(67). -С.119-127.

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ НА ЭФФЕКТ АСИММЕТРИИ ГАЗОПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТНУЮ МЕМБРАНУ

В.В. Угрозов

*Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации,
Департамент анализа данных, принятия решений и финансовых технологий,
Россия, 123995, г. Москва, ул. Щербаковская 38, Тел.: +7 (499)2272137
E-mail: vugr@rambler.ru*

В настоящее время активно разрабатываются различные многослойные мембраны, которые находят все более широко применение в сорбционных и мембранных процессах, медицине, пищевой промышленности. Однако разделительные свойства таких материалов изучены еще крайне недостаточно.

В работе проведено математическое моделирование газопереноса в композитной полимерной мембране, состоящей из двух различных непористых мембранных слоев (рис.1).

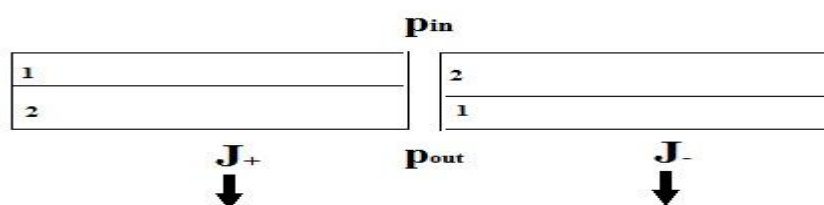


Рис.1. Схематическое изображение газопереноса через мембрану, состоящую из полимерных слоев 1 и 2.

С этой целью была разработана математическая модель переноса газа через такую мембрану, в рамках которой предполагалось:

- на внешних поверхностях мембраны не установилось термодинамическое равновесие и газоперенос определяется конечными скоростями адсорбции;
- скорость переноса в слоях определяется внутренней диффузией;
- на границе мембранных слоев установилось термодинамическое равновесие;
- давление газа на внешних поверхностях мембраны удовлетворяет следующему условию: $p_{in} \gg p_{out}$, причем $p_{out} \approx 0$.

В рамках принятых допущений, получены аналитические выражения газового потока через мембрану при противоположных направлениях газопереноса (J_+ и J_-). Показано, что величина потока газа через мембрану может зависеть от направления переноса (т.е. ($J_+ \neq J_-$)). Данный эффект известен в

литературе, как «эффект асимметрии переноса» (ЭАП). Получено аналитическое выражение коэффициента асимметрии переноса – $\eta = J_+/J_-$, характеризующий интенсивность эффекта асимметрии. Показано, что интенсивность ЭАП зависит от следующих безразмерных параметров: отношения диффузионных проводимостей мембранных слоев; отношения диффузионной и кинетической проводимостей в соответствующем мембранном слое; параметров Ленгмюра, определяющих степень нелинейности изотермы сорбции газа в соответствующих мембранных слоях и давления- p_{in} .

Методом математического моделирования исследовано влияние указанных параметров мембранной системы на интенсивность эффекта асимметрии переноса. Установлено, что эффект асимметрии газопереноса в данной системе может возникать при различии скоростей адсорбции на внешних поверхностях мембраны, даже если параметры Ленгмюра газа для обоих слоев близки, причем такой «чисто кинетический» эффект асимметрии может возникать не только в бислойных, но и в однослойных поверхностно-модифицированных мембранах. Показано, что эффект асимметрии переноса газа возрастает с уменьшением общей толщины мембраны и ростом внешнего давления газа. Обнаружено, что, если газоперенос лимитируется скоростью кинетики адсорбции, мембранная система может функционировать, как «диффузионный диод», пропуская газ практически только в одном направлении.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании эффективных многослойных мембран, сорбентов и пленок различного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №17-08-1287

ИЗМЕРЕНИЕ КРИВЫХ ВАН-ДЕЕМТЕРА НЕУДЕРЖИВАЕМЫХ МАРКЕРОВ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ О МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ СЛОЯ АДСОРБЕНТА

Л.Д. Аснин

*Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет
614000 г. Пермь, пр. Комсомольский, 29
asninld@pstu.ru*

Зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке, (H) от линейной скорости подвижной фазы (u), известные как кривые Ван-Деемтера, широко используют для изучения динамики адсорбции в хроматографических колонках. Долгое время теоретической основой такого анализа являлось уравнение Ван-Деемтера (вД) [1], основанное на допущении об аддитивности вкладов вихревой и молекулярной диффузии в размывание хроматографического пика. Гиддингс подверг сомнению гипотезу аддитивности, предположив, что процессы вихревой и молекулярной диффузии действуют сопряжённо [2]. В его интерпретации уравнение вД выглядит следующим образом:

$$H = \frac{B}{u} + (C_e + C_p + C_a)u + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{1/a_i + b_i/u} \quad (1)$$

где параметр B характеризует молекулярную диффузию, параметры C_e , C_p и C_a отвечают за внешнюю диффузию, внутреннюю диффузию и кинетику адсорбции-десорбции соответственно. Последний терм ур-ия (1) описывает вихревую диффузию, осложнённую молекулярной, и состоит из трёх членов, связанных с микронеоднородностями в колонке на уровне канала между зёрнами адсорбента ($i = 1$), на уровне нескольких соседних каналов ($i = 2$) и в масштабе поперечного сечения колонки ($i = 3$).

В последнее десятилетие накоплен большой экспериментальный материал, подтверждающий гипотезу Гиддингса, и предложены методы теоретического расчёта, либо независимой экспериментальной оценки параметров B , C_e , a_1 , a_2 , b_1 и b_2 [3, 4]. В сочетании с аппроксимацией экспериментальных зависимостей H - u ур-ем (1) это позволяет определить сумму

$C_p + C_a$ и параметры транс-колоночного размывания зоны массопереноса a_3 и b_3 . В случае неудерживаемого вещества ($C_a = 0$), можно определить параметр внутридиффузионного размывания C_p , характеризующий структуру пор зерна адсорбента.

Представленная работа демонстрирует применение указанного подхода к определению параметров слоя адсорбента в колонке Nautilus-R (250 x 4.6 мм) (Биохиммак СТ, Москва), заполненной силикагелем с привитым антибиотиком ристомидином. В качестве неудерживаемого маркера использовали ацетон, а в качестве элюента – смесь вода-ацетонитрил (65:35). Соответствующая кривая Ван-Деемтера приведена на рис. 1 вместе с парциальными вкладами молекулярной диффузии, кинетического и транс-колоночного размывания.

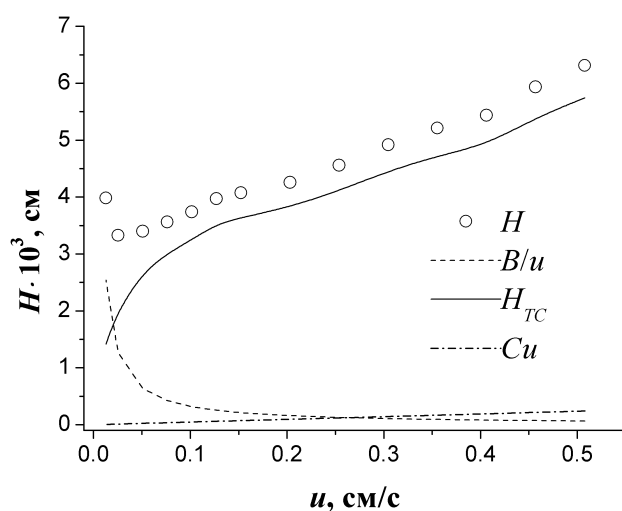


Рисунок 1. Кривая Ван-Деемтера ацетона на колонке Nautilus-R (H) и составляющие её парциальные эффекты: молекулярной диффузии (B/u), транс-колоночного размывания (H_{TC}) и кинетики массопереноса (C_u , где $C = C_e + C_p$). Температура 25°C.

Терм внутриканальной дисперсии ($i = 1$) оказался пренебрежимо мал и не показан на рисунке. Основной вклад в размывание зоны массопереноса вносит транс-колоночный фактор ($i = 3$), обусловленный «стеночным» эффектом и неоднородностью в распределении насадки по колонке. Влияние

внутридиффузионного торможения оказалось невелико, что указывает на отсутствие заметной фракции микропор.

Кроме того, в докладе обсуждаются проблемы определения коэффициентов извилистости в слое адсорбента и в зерне адсорбента, а так же влияние и методы оценки внеколоночных эффектов.

Список литературы

1. van Deemter J.J., Zuiderweg F.J., Klinkenberg A. // Chem. Eng. Sci. 1956. V. 5. P. 271-289.
2. Giddings J.C. Dynamics of Chromatography. New York: M. Dekker, 1965.
- 3 Gritti F., Guiochon G. // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1302. P. 1-13.
4. Gritti F., Guiochon G. // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 5137-5151.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ С УЧАСТИЕМ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

С.И. Третьяков, Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович
*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Архангельск
163002, г. Архангельск, ул. Набережная Сев.Двины 17, ВШЕНуТ,
s.tretyakov@narfu.ru*

Для понимания механизма протекания межфазных процессов необходимо знание кинетических характеристик этих процессов. Технологические процессы (адсорбция, сушка, экстракция и др.), скорость протекания которых определяется скоростью переноса вещества из пограничных фаз, рассматриваются как массообменные процессы [1]. Если скорость массообменных процессов лимитируется молекулярной диффузией, тогда применяют математический аппарат для диффузионных процессов. Для указанных межфазных технологических процессов, связанных едиными явлениями конвективного перехода и молекулярной диффузии, могут быть использованы общие кинетические уравнения.

На практике не редко применяют для характеристики реальных технологических процессов уравнения кинетики для идеальных процессов, не учитывающих множество факторов, вызывающих отклонение систем от идеальности. И взамен градиента химического потенциала $\text{grad}\mu$, как движущей силы потока частиц в химическом поле, выбирают градиент концентрации частиц $\text{grad}C$. Связано это с известными трудностями в определении химического потенциала компонентов растительного сырья μ_i .

Целью изучения кинетики лабораторного или промышленного процесса адсорбции, экстракции, сушки и др. с помощью адекватно выбранной по отношению к реальному процессу математической модели, является оценка оптимального времени, обеспечивающего эффективность процесса при соответствующих условиях и режиме. Как правило, это связано с вычислениями эффективного коэффициента диффузии D^* или константы скорости k_s , энергии активации процесса E_a , погрешностей (Δ , δ) и функции ошибок (erf), связанных с

вычислениями и методикой проводимых исследований, и с прочими характеристиками.

Поскольку экспериментально возможна организация межфазового процесса, преимущественно протекающего во внутридиффузионной области, предлагается упрощенный алгоритм определения коэффициентов внутренней диффузии по экспоненциальному кинетическому уравнению с параметром γ . Для экстрактивного процесса через концентрации кинетическое уравнение примет вид

$$(C_{\tau}-C_p)/(C_0-C_p)=B\exp(-D\tau)^{\gamma}, \quad (1)$$

где C_{τ} , C_0 , C_p —соответственно концентрация целевого экстрагируемого компонента в момент времени τ , начальное и равновесное (конечное) значение, D —коэффициент молекулярной диффузии, B — константа. Эффективный коэффициент массопроводности реального экстракционного процесса: $D^{\gamma}=D^*$. Тогда

$$(C_{\tau}-C_p)/(C_0-C_p) = B\exp(-D^*\tau^{\gamma}). \quad (2)$$

Замечательным свойством уравнений (1-2) является возможность получения коэффициентов γ , а с ними путем логарифмирования равенства $k_c^{\gamma}=k_c^*$ и равенства $D^{\gamma}=D^*$ соответственно констант скоростей k_c и коэффициентов диффузии D , как физических констант, несущих надежную информацию об исследуемых гетерогенных системах. Действительно, выражения $\gamma=\ln k_c^*/\ln k_c=\ln D^*/\ln D$ в виде соотношения логарифмов констант скорости и коэффициентов диффузии можно достаточно строго рассматривать как отношение работ реального и идеального массообменного процессов $RT\ln k_c^*/RT\ln k_c=RT\ln D^*/RT\ln D$, затраченных 1 моль частицами (молекулами) при их переходе в гетерогенной системе в сопредельную фазу. А это не что иное, как фактор g (GNF) – «обобщенный фактор неидеальности», предложенный Н.А. Макаревичем. Следовательно, в основные кинетические уравнения реальных массообменных процессов (1-2) вместо коэффициента γ можно ставить фактор g . Тогда $k_c^g=k_c^*$, соответственно, $D_c^g=D_c^*$, уравнение (2) будет представлено как

$$(C_{\tau}-C_p)/(C_0-C_p) = B \exp(-D^* \tau^g). \quad (3)$$

Это не формальное преобразование, связанное с заменой γ на g , желательно применить и для реальных адсорбционных процессов.

Если сравнивать процессы адсорбции, экстракции и конвективной сушки относительно компонентов древесины по критерию g , то для первых двух отклонение от идеальности вызвано преимущественно межмолекулярным притяжением ($g < 1$), природой и формой частиц дисперсного материала, а для сушки – преимущественно распадом ($g > 1$) ассоциатов влаги и так же природой и формой частиц дисперсного материала.

Предложено экспоненциальное уравнение диффузионной кинетики для адсорбции, экстракции, сушки веществ из растительного сырья с параметром g , учитывающее межчастичные взаимодействия в капиллярно-пористой анизотропной структуре твердой фазы. Установлено, что в процессах адсорбции и экстракции с участием компонентов растительного сырья отклонение от идеальности вызвано преимущественно межмолекулярным притяжением частиц, участвующих в диффузионном массопереносе ($g < 1$), в процессах конвективной сушки – преимущественно распадом ассоциатов влаги ($g > 1$), а так же природой и формой частиц дисперсного материала.

Литература

1. Lewis, W.K. The rate of drying of solids materials//The Journal of Industrial and Engineering Chemistry.1921.v.13, n.5.p.427-432.
2. Crank, J. The mathematics of diffusion (2nd ed.). London: Oxford University Press. 1975. 414p.
3. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гостехиздат, 1965.
4. Романков П.Г., Курочкина М.И. Экстрагирование из твердых материалов. Л.: «Химия», 1983.
5. Tomas K. Sherwood. Adsorption and extraction. New York, London. McGraw-Hill book company, inc. 1937. 278p
6. Pakowski, Z.; Mujumdar, A.S. Basic Process Calculations and Simulations in Drying // Handbook of Industrial Drying.3rd Edition, Mujumdar, A.S. Eds.; CRC Press, 2007. Pp.54-179.

ВЛИЯНИЕ ВХОДНОГО СИГНАЛА В ФОРМЕ ПРОИЗВОЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИВОЙ ЭЛЮИРОВАНИЯ

А. В. Ларин

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

119071 Москва, Ленинский проспект, 31

e-mail: larin@phycha.ac.ru

Работы по влиянию внеколоночных эффектов (или влиянию входного сигнала) были начаты в хроматографии до начала широкого применения метода моментов. В дальнейшем эта проблема рассматривалась применительно к теории метода статистических моментов. Были получены решения для различных входных сигналов, заданных прямоугольником, экспонентой, прямоугольным треугольником со склоном вправо, параболой и т.п.

Экспериментально наблюдаемые выходные сигналы, получаемые при вводе вещества шприцем в поток подвижной фазы, проходящей через колонку без адсорбента, по форме более сложны. Если исходить из простых геометрических форм, то здесь скорее следует использовать произвольный треугольник со смещенной вершиной. Целью работы явилось получение решений для центра тяжести и второго центрального момента для входного сигнала, заданного произвольным треугольником.

Входной сигнал был задан в виде произвольного треугольника, высота которого h , делит основание на две части A и B . При разных соотношениях A и B можно получать различные формы треугольника. При условии $A < B$ треугольник наиболее правдоподобно соответствует входному сигналу, который получают в газовой хроматографии при вводе вещества шприцем. И хотя такой входной сигнал аппроксимируется более сложными функциями, но наличие решения в виде простейшей фигуры треугольника, возможно, позволит находить разумные решения для моментов входного сигнала в виде числовых отрезков.

Начальные условия записываются в виде

$$c(t) = \begin{cases} ht/A & \text{при } 0 \leq t \leq A \end{cases} \quad (1)$$

$$-ht/B + hA/B + h \quad \text{при } A \leq t \leq A + B,$$

где $c(t)$ – концентрация вводимого вещества, t – время.

Для условий (1) были получены выражения для центра тяжести (t_c) и второго центрального момента (μ_2)

$$t_c = (2A + B)/3, \quad (2)$$

$$\mu_2 = (6A^2B + 6AB^2 + 3A^3 + 3B^3)/54(A + B). \quad (3)$$

Отметим, что уравнения (2) и (3) не включают в себя значения высоты треугольника h . Общее решение можно привести к виду

$$t_c^0 = k_{t_c} T_f \quad \text{и} \quad \mu_2^0 = k_{\mu_2} T_f^2. \quad (4)$$

По уравнениям (2) и (3) с шагом $A/T_f = 0.1$, где $T_f = A + B$, в интервале $0 \leq A/T_f \leq 1$ были рассчитаны коэффициенты уравнений (4) как функции соотношения $A/(A + B)$. Обнаружено, что зависимость k_{t_c} от A/T_f является линейной, а для k_{μ_2} наблюдается параболическая зависимость. Аппроксимация указанных зависимостей соответствующими функциями с коэффициентом детерминации $R^2 = 1$ приводит к следующим эмпирическим уравнениям:

$$k_{t_c} = 0.3333 (A/T_f) + 0.3333, \quad (5)$$

$$k_{\mu_2} = 0.0556 (A/T_f)^2 - 0.0556 (A/T_f) + 0.0556. \quad (6)$$

Отметим, что изменение соотношения между A и B не приводит к пропорциональному изменению коэффициентов k_{t_c} и k_{μ_2} . Используя уравнения (4), (5) и (6), можно получить решения для t_c^0 и μ_2^0 для треугольного входного сигнала при различных соотношениях между A и B , т.е. для треугольного сигнала произвольной формы.

Полученные результаты могут быть полезными при проведении измерений адсорбционной константы Генри и эффективности слоя адсорбента методом хроматографии в случае малого количества адсорбента, когда влияние входного сигнала является существенным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-08-00315а).

МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ КРИВОЙ ЭЛЮИРОВАНИЯ В НЕАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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@phyche.ac.ru*

В линейной хроматографии для определения адсорбционных констант применяется метод моментов. При вычислениях моментов кривых элюирования возникают ошибки, связанные с завышением интервала интегрирования. Это связано с тем, что флуктуация цифрового сигнала и дрейф базовой линии участков полученного сигнала, не относящихся собственно к экспериментальной кривой элюирования, могут значительно изменить точность вычисления. Точность вычисления увеличивается при минимизации интервала интегрирования.

В последнее время появляются работы, в которых представлены программы для ЭВМ, позволяющие вычислять моменты с повышенной точностью. Все эти работы базируются на теории скоростей и применяются в высокоэффективной хроматографии. Для определения интервала интегрирования в этих работах используется дисперсия кривой элюирования, а сама кривая представляется в виде гауссовой кривой или в виде экспоненциальной модификации гауссовой кривой.

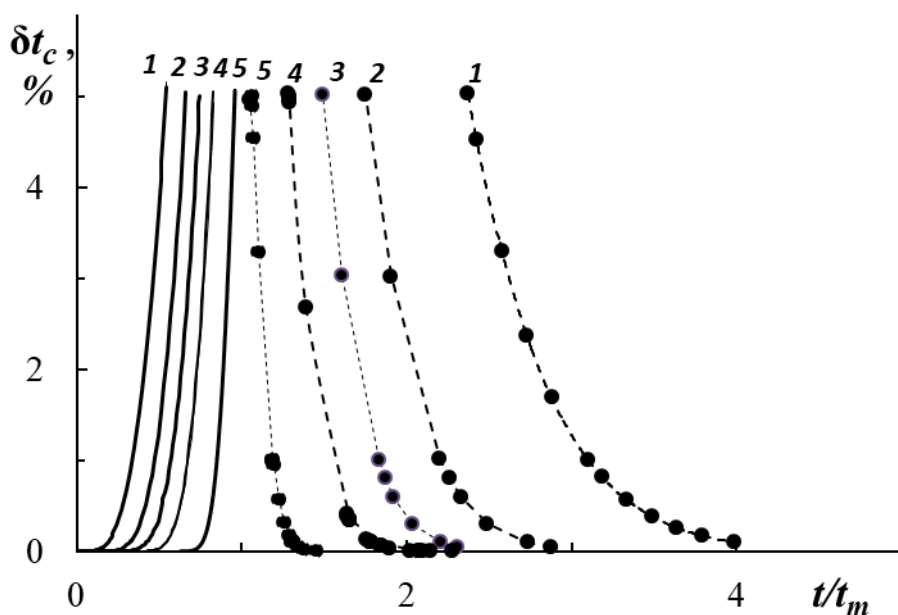
В неаналитической хроматографии, исследующей адсорбционные свойства твердых тел, этот подход не применим, так как используемые слои адсорбента обладают малой относительной длиной и не описываются теорией скоростей. Становится актуальным отыскание возможностей минимизации интервала интегрирования на слоях адсорбента относительно малой длины. Целью работы явилось установление связи ошибки вычисления моментов от величины интервала интегрирования при определении центра тяжести кривой элюирования в зависимости от относительной длины слоя адсорбента.

Кривые элюирования рассчитывали в соответствии с уравнением модели слоя равновесной адсорбции

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

где $c_n(t)$ – кривая элюирования на слое 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 элюирования при длине слоя адсорбента $n = 1$, $b = u/(1 + \Gamma)L_e$, u – линейная скорость элюента, Γ – константа Генри.

Моделировали кривые элюирования в интервале относительных длин слоя адсорбента $3 \leq n \leq 100$ при $b = 0,303 \text{ с}^{-1}$. Для каждого n рассчитывали начальные моменты и величины центра тяжести (t_c^*). Относительные ошибки расчета центра тяжести $\delta t_c = 100(t_c - t_c^*)/t_c$ соотносились со значениями t/t_m , где t_m – время, соответствующее максимуму кривой элюирования. Из полученных результатов определялись зависимости δt_c от t/t_m , которые представлены на рисунке.



Зависимость ошибки вычисления центра тяжести от времени удерживания для левой части (сплошная линия) и для правой части (символы) кривой элюирования. Длина слоя адсорбента n : 1 – 5, 2 – 9, 3 – 14, 4 – 25 и 5 – 100.

Выбранные интервалы интегрирования t позволили определить относительные ошибки вычисления центра тяжести в интервале от 0,1 до 5 %. Далее, из полученных результатов для фиксированных значений δt_c , равных 0,1, 0,5, 1 и 5 %, определялись зависимости: для левой части кривой элюирования t/t_m от n и для правой части кривой элюирования t_m/t от n .

Эти зависимости являются выпуклыми к оси абсцисс и имеют характер асимптотического приближения к своим постоянным при возрастании n . В целом, поведение этих зависимостей является близким поведению зависимости коэффициента симметрии от n в неаналитической хроматографии, обнаруженной ранее.

Таким образом, выявленные зависимости позволяют уменьшать интервал интегрирования, регулируя ошибку вычисления центра тяжести вследствие потери части экспериментальных данных. Использование полученных результатов может уменьшить ошибку вычисления центра тяжести кривой элюирования и, соответственно, повысить точность вычисления константы Генри.

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Пьянова Л.Г.

ФГБОУ ВО «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

Применение сорбентов в медицине направлено на нейтрализацию негативного воздействия эндо- и экзотоксинов на организм человека и животных. Различные нарушения «биохимического гомеостаза» не могут не отразиться на системах защиты организма: органах детоксикации, экскреции, иммунитета. «Токсический прессинг» вызывает каскад последующих расстройств, с которыми организм животных уже не может справиться самостоятельно или с помощью медикаментозной терапии. Это приводит к развитию состояния хронической интоксикации, усугубляющей течение других патологических процессов.

Для достижения эффективности терапии необходимо провести санацию внутренней среды, снизить токсическую нагрузку на органы иммунной системы, вывести из организма токсины, что достигается различными методами эфферентной терапии.

Для повышения адсорбционных свойств сорбентов по отношению к токсичным соединениям проводят химическое модифицирование ферментами, аминокислотами, различными химическими соединениями, при этом получают био- и иммуноспецифические сорбенты.

Цель работы – разработка физико-химических основ процесса модифицирования углеродных сорбентов биологически активными веществами и изучение их физико-химических и медико-биологических свойств.

Исходным материалом для модифицирования был выбран энтеросорбент углеродный ЗООКАРБ (ТУ 9318-003-71069834-2006), разработанный в

Институте проблем переработки углеводов СО РАН.

В докладе представлен синтез модифицированных сорбентов, результаты исследований их физико-химических и медико-биологических свойств.

Показано, что углеродные сорбенты, модифицированные аргинином и бетулином, позволяют проводить коррекцию иммунотоксических эффектов при остром отравлении животных противопаразитарными препаратами.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЗЕРНЁНЫХ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ

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

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

E-mail: info@neorganika.ru

Стремительное расширение областей применения углеродных адсорбентов в промышленности и других отраслях народного хозяйства, задачи повышения эффективности адсорбционных процессов на их основе требуют разработки углеродных адсорбентов с существенно улучшенными эксплуатационными свойствами, которым не удовлетворяют в ряде случаев промышленные адсорбенты.

Такие адсорбенты должны обладать развитой структурой сорбирующих пор, высокой механической прочностью, практически отсутствием зольных примесей, гладкой непылящей поверхностью, что особенно важно при использовании их в процессах гемо- и энтеросорбции для детоксикации организма человека.

В России энтеросорбенты готовят двух видов – диспергированных порошков углеродных адсорбентов (пастообразные энтеросорбенты) и таблетированных сорбентов на основе прессованных порошков промышленных марок активных углей (БАУ или КАД). Существенный недостаток обоих видов энтеросорбентов заключается в том, что они состоят из порошков (< 90 мкм), приём которых в течение длительного времени приводит к забиванию губчатой оболочки желудка, нарушающее обмен веществ, а наиболее мелкие частицы (< 10 мкм) способны проникать в кровь через стенки желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) и вызывать тромбозы [1].

В связи с вышесказанным наиболее перспективно создание гранулированных энтеросорбентов на основе полимерного сырья. Так, в АО «ЭНПО «Неорганика» разработана принципиально новая промышленная технология получения практически беззольных, непылящих углеродных адсорбентов марки ФАС со сфероидальной формой частиц, характеризующихся

уникально высокой механической прочностью (до 99%) и развитой структурой сорбирующих пор (микро- и мезопор).

В качестве сырья для получения адсорбента ФАС использован синтетический мономер – фурфурол, крупнотоннажное производство которого в России осуществляется в результате переработки различных видов воспроизводимого растительного сырья. Грануляция сферических гранул проводится на основе жидкостного формования фурфурола с использованием оригинального процесса, основанного на совмещении стадий осмоления фурфурола в кислой среде, формования смолы в сферический продукт и его отверждения [2].

Сформованный продукт направляют на дальнейшую обработку, включающую стадии термообработки и парогазовой активации во вращающихся электропечах. Полученный энтеросорбент ФАС представляет собой сфероидальные гранулы диаметром 1,5-2,5 мм с гладкой, блестящей и непылящей поверхностью.

Таблица. Характеристика сферических углеродных сорбентов ФАС

Насыпная плотность, г/дм ³	Суммарный объём пор, см ³ /г (ГОСТ 17219)	Объём микропор, см ³ /г	Объём мезопор, см ³ /г	Объём макропор, см ³ /г	Зольность, % (ГОСТ 12596)	Прочность при истирании, % (ГОСТ 16188)
605	0.66	0.29	0.37	0.0	0.02	99.1
574	0.76	0.34	0.42	0.0	0.01	99.0
509	0.92	0.45	0.47	0.0	0.03	99.7
490	0.97	0.48	0.49	0.0	0.03	99.3
436	1.08	0.56	0.53	0.0	0.02	98.8
405	1.25	0.66	0.56	0.0	0.01	99.5
343	1.50	0.80	0.70	0.0	0.06	98.0

Кроме того, как видно из данных таблицы, адсорбенты ФАС, обладая уникально высокой механической прочностью, характеризуются наличием развитой структуры микро- и мезопор, что делает их перспективными для детоксикации организма человека в процессах энтеросорбции. В результате проведённых в НПО «Биотехнология» исследований острой токсичности,

субхронической (подострой) токсичности, местнораздражающего действия и микробиологической чистоты установлено, что углеродный адсорбент ФАС относится к числу нетоксичных соединений, не вызывает изменений внутренних органов, белкового, углеводного и липидного обменов, функционального состояния выделительной системы, не обладает местнораздражающим действием на систему ЖКТ и является микробиологически чистым препаратом.

В результате клинических испытаний энтеросорбента ФАС-Э выявлена его эффективность при адсорбции различных токсических веществ – алкалоидов, гликозидов, барбитуратов, алкоголя, многих психотропных средств, производных фенола, микробных токсинов, различных аллергенов. Соответственно этому, пероральное применение энтеросорбента ФАС приводит к дезинтоксикации организма и выраженному положительному эффекту при лечении псориаза, системной красной волчанки, почечной недостаточности, цирроза печени, сахарного диабета, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, нейродермита, ревматоидного артрита, бронхиальной астмы, острых аллергических реакций на различные бытовые, пищевые и лекарственные реагенты.

Литература

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
2. Патент №2257343. Способ получения сферического углеродного адсорбента. Гурьянов В.В., Мухин В.М., Чебыкин В.В. и др.

НОВЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМАХ ГАЗООЧИСТКИ АЭС

Мухин В.М., Гутникова М.А., Гутников С.И.*

АО «ЭНПО «Неорганика», 144001, г. Электросталь, ул. К.Маркса, д. 4, e-mail:
neorg.el@mail.ru

* Химический факультет МГУ, Ленинские горы, д.1, стр. 3, ГСП-1, e-mail:
gutnikov@gmail.com

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 АО «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. Была поставлена 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).

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°С/мин, с выдержкой при конечной температуре 450°С 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°C до развития суммарного объема пор 0.52–0.72 см³/г, что соответствует развитию объема микропор 0.35–0.52 см³/г [1]. На основании полученных активных углей были изготовлены импрегнированные сорбенты путём их пропитки ДАБКО и KI. В таблице 1 приведены результаты испытаний нового сорбента типа ВСК-5ИК и ранее выпускаемых сорбентов СКТ-ЗИК и СКТ-ЗИ.

Таблица 1. Технические характеристики сорбентов для систем СГО АЭС

Наименование	Прочность при истирании	Массовая доля влаги, %	Насыпная плотность, г/дм ³	взд по золу, мин	Массовая доля ДАБКО, KI ГМТА, %	Динамическая активность йода, г/дм ³	Эффективность очистки от молекулярного ¹³¹ I ₂ и органического СН ₃ ¹³¹ I
СКТ-ЗИ(ТУ6-16-3028-87)	>68.0	<5	442	>40	ДАБКО>1.0 или KI>1.0 или ГМТА>3.0	> 10	99.80
СКТ-ЗИК (ТУ 090-04838763-99)	>68.0	<5	442	-	ДАБКО>0.8 BaI ₂ >0.5	> 10	99.99
ВСК-5ИК (ТУ 374-04838763-	>88.0	<5	458	-	ДАБКО>0.8 KI>0.8	>35	99.995

Примечание: размер зерен 1.7–3.4 мм

Как следует из таблицы 1, сорбент типа ВСК-5ИК существенно (на порядок) превосходит сорбенты СКТ-ЗИК и СКТ-ЗИ в динамической активности по радионуклиду йода и в прочностных свойствах на истирание. Следует также заметить, что в прочностных свойствах на раздавливание эта разница еще более существенна: так у сорбента типа СКТ-ЗИК она составляет 80-100 кг/см², а у сорбента типа ВСК-5ИК - 500-600 кг/см². Это преимущество обеспечит резкое снижение пылевыведения при заполнении и эксплуатации фильтров АУИ-1500.

Чтобы подтвердить мировой уровень нового сорбента ВСК-5ИК, проведены сравнительные испытания с сорбентом фирмы «НОРИТ» марки RKJ-1. Результаты испытаний приведены в Таб. 2. Очевидно, что проведённые сравнительные испытания сорбентов RKJ-1, фирмы «НОРИТ» и ВСК-5ИК производства АО «ЭНПО «Неорганика» в сопоставленном зернении (более мелком, чем требования технических условий) показывают, что российский сорбент имеет динамическую активность по стабильному молекулярному йоду в

4,0 раза больше, а эффективность очистки по парам радионуклида йода-131 на порядок выше. И даже в более крупном зернении (1.7-3.4 мм) он превосходит RKJ-1.

Таблица 2. Сравнительные испытания сорбентов

Наименование показателя	Норма по ТУ (фракция 1.7–3.4 мм)	«НОРИТ» марка RKJ-1 (фракция 1.0–2.0 мм)	ВСК-5ИК (фракция 1.0-2.0 мм)	ВСК-5ИК (фракция 1.7-3.4 мм)
1. Динамическая активность по стабильному молекулярному йоду, г/дм ³	Более 35	38 «	153	53
2. Коэффициент проницаемости по парам радионуклида йода-131, %	Менее 0.0050	0.003	0.0009	0.0013
3. Эффективность очистки, %	99.9950	99.9970	99.9991	99.9987
4. Сопротивление слоя сорбента высотой 5,0 см при $U_{уд} = 0.5$ л/(мин·см ²), мм вод. ст.	4.5	11.6	11.5	4.2

Качественное преимущество российского сорбента ВСК-5ИК обусловлено более оптимальной технологией его производства. На основании выполненных исследований в опытном заводе АО «ЭНПО «Неорганика» было 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).

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 2.15.7.АТП.

Литература

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНЫЕ УГЛИ И БЕЗОПАСНОСТЬ ПИЩЕВОЙ ИНДУСТРИИ

Светлой памяти проф. Рубана И.Н. посвящается

В.М. Мухин¹, В.А. Поляков,¹ И.М. Абрамова¹, С.С. Морозова¹,
Н.А. Шубина¹, В.В. Гурьянов², А.А. Курилкин², Н.Л. Воропаева³,
В.В. Карпачев³

¹ ВНИИПБТ - филиал ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»

²ОАО «ЭНПО «Неорганика»;

³ФГБНУ ВНИИ рааса

398037, г. Липецк, Боевой проезд, 26; e-mail: bionanotex_l@mail.ru

Солома различных сельскохозяйственных культур, как первичный ежегодно возобновляемый источник углеродсодержащих растительных отходов, является одним из перспективных видов сырья для получения новых марок активных углей. Использование соломы зерновых культур для этих целей открывает огромные возможности применения АУ в сельскохозяйственном производстве, пищевой промышленности, различных биотехнологических процессах и других направлениях деятельности человека.

Параметры получаемой пористой структуры АУ по методике парогазовой активации из растительных отходов зерновых культур следующие (таблица 1). Суммарный объем пор полученных образцов по воде колеблется от 3,31 см³/г до 3,97 см³/г; W_с— от 0,44 см³/г до 0,73 см³/г; Δ - от 60,5 до 72,5 г/дм³, адсорбционная способность по йоду –от 43% до 64%, по метиленовому голубому –от 37 мг/г до 52 мг/г. Выход АУ составляет от 10,6 до 12,6 %.

Полученные растительные активные угли апробированы в качестве новых современных адсорбентов пищевой индустрии с целью интенсификации технологии водок и повышения качества готовой продукции (таблица 2).

Таблица 1

Образец	V _Σ , см ³ /г	W _с , см ³ /г	Влаж ность, %	Δ, г/дм ³	Выход, %	Адсорбционная активность по		Зола общая %	Выход летучих, %
						йоду, %	МГ, мг/г		
Пшеница	3.31	0.73	1.9	66.5	12.1	64	52	12.2	15.2
Рожь	3.42	0.62	1.6	70.0	11.4	52	49	14.7	14.4
Ячмень	3.53	0.44	1.7	60.5	12.6	43	37	31.2	8.4
Овес	3.97	0.44	2.0	72.5	10.6	50	44	28.2	18.3

Таблица 2

Определяемый показатель	Исходная сортировка	пшеница	рожь	ячмень	овес
Щелочность, объем $\text{HCl} = 0,1\text{н}$ моль/дм ³ (на титр.100 см ³ водки)	0.23	0.26	0.4	0.26	0.25
Окисляемость по Лангу, мин	16.0	18.3	20.1	17.2	18.0
Разность в окисляемости, мин	-	2.3	4.1	1.2	2.0
Водородный показатель (рН)	8.0	8.4	9.2	8.0	8,0
Кремний, масс.концент., мг/дм ³	1.7	1.8	1.9	1.7	1.8

Таким образом, получены активные угли из растительных отходов зерновых культур с определенными физико-химическими характеристиками и параметрами пористой структуры. Проведен комплекс физико-химических и структурных исследований полученных АУ. Достаточно развитая суммарная пористость и достаточно высокий объем сорбционного пространства позволяют использовать полученные АУ в тех адсорбционных технологиях, где используются порошковые активные угли. АУ из пшеницы, ржи, ячменя и овса обладают малой прочностью, в связи с чем могут быть использованы для очистки сортировки (при производстве водок) периодическим способом с последующим фильтрованием через специальные фильтры для удаления порошкообразных АУ.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНЫЕ УГЛИ ДЛЯ БЕЗОПАСНОСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Светлой памяти проф. Рубана И.Н. посвящается

Н.И. Богданович¹, В.М. Мухин², Н.Л. Воропаева³, Ю.Я. Спиридонов⁴,
К. Хваюзова (Романенко)², А.П. Глинушкин⁴, В.В. Карпачев¹

¹Северный Арктический федеральный университет САФУ, г. Архангельск

²ОАО «ЭНПО «Неорганика»;

³ФГБНУ ВНИИ рапса;

⁴ФГБНУ ВНИИ фитопатологии, г. Большие Вяземы

398037, г. Липецк, Боевой проезд, 26; e-mail: bionanotex.1@mail.ru

В настоящее время важнейшее значение для всех стран мира, в том числе и России, имеет получение экологически чистой пищевой продукции растениеводства. Ежегодные мировые потери почвенных ресурсов впечатляют: они составляют 17 млн га. Масштабы деградации российских почв (более 50 млн. га) в последние десятилетия вызывают также серьезную озабоченность. Один из возможных путей, принятый в мире для «реабилитации» почв, – это применение адсорбентов и веществ – детоксикантов, связывающих (купирующих) остаточные количества пестицидов и продуктов их полураспада.

Нами получены новые наноструктурные материалы - активные угли (АУ) на основе переработки соломы рапса. Выявлено влияние технологических параметров (температуры термохимической активации, продолжительности процесса и дозировки активирующего агента) на характеристики полученных методом термохимической активации с помощью планирования эксперимента АУ. Показано, что адсорбционные свойства полученных АУ по йоду и метиленовому голубому в 3 и более раз превышают требования, предъявляемые к промышленно выпускаемым АУ подобного класса, полученным методом парогазовой активации. Положительное влияние на сорбцию оказывает увеличение времени проведения активации. С повышением температуры термохимической активации сорбция несколько снижается, а значит, ее необходимо поддерживать при промышленной реализации процесса на нижнем уровне (650°C), что является, несомненно, экономически выгодным. Дозировка реагента в изученных интервалах варьирования практически не оказывает

влияния на свойства получаемых АУ, и поэтому ее можно поддерживать на минимальном уровне, что является также чрезвычайно важным с экономической точки зрения. Кроме того, показано положительное влияние на формирование площади удельной поверхности АУ продолжительности проведения процесса активации. Повышение температуры термохимической активации в изученных интервалах варьирования практически не оказывает влияния на формирование площади удельной поверхности АУ. Выявлена неоднозначная взаимосвязь влияния дозировки активирующего агента и продолжительности процесса на формирование поверхности мезопор АУ. Показано, что адсорбционные свойства АУ как по метиленовому голубому, так и по йоду зависят от их общей удельной поверхности, а также от общего объема пор и объема микропор.

Выявлена эффективность полученных АУ в лабораторных, вегетационных (лаборатория искусственного климата) и полевых опытах в детоксикационных технологиях АПК. Показано, что при защите растений рапса от действия гербицида Зингер СП эффективность снижения «пестицидной нагрузки» в ЛИК полученного АУ составляет 16,7% и 22,2% в дозах АУ 100 и 200 кг/га соответственно. Предпосевная обработка семян наноматериалами на основе полученных АУ способствует активизации ростовых процессов при прорастании семян рапса и, в конечном итоге, прибавке урожая этой культуры на 24,60% в полевых опытах.

АКТИВНЫЕ УГЛИ ДЛЯ БЕЗОПАСНОСТИ АПК

Светлой памяти проф. Рубана И.Н. посвящается

Ю.Я. Спиридонов¹, В.В. Карпачев², В.М. Мухин³, Н.Л. Воропаева²,
В.И. Горшков², Э.К. Горшкова², А.Н. Власова², Л.Н. Сибирная (Трутнева),
В.А. Абубикеров¹, А.П. Глинушкин¹

¹ ФГБНУ ВНИИ фитопатологии,

² ФГБНУ ВНИИ рапса,

³ ОАО «ЭНПО «Неорганика»,

bionanotex_l@mail.ru

Известно, что опыты по сортоиспытанию (предварительное, конкурсное, экологическое) являются неотъемлемой частью и логическим завершением селекционного процесса. На основе этих тестов лучшие по продуктивности и качеству сорта (гибриды) передают в Государственное сортоиспытание. Выравнивание почвенного плодородия на участке, предназначенном для сортоиспытания, безусловно, первая забота селекционера. Однако, наряду с этим, в последнее время в селекционных опытах при определенных условиях (осадки, температура, обработка почвы и др.) также наблюдается трудно контролируемое влияние остаточного количества пестицидов в почвах, вносящего определенные искажения в оценку сортов, прежде всего, по потенциальной урожайности. Одним из возможных путей нивелирования влияния остаточного количества гербицидов и других пестицидов в почве в процессе проведения селекции является осуществление детоксикации почв с использованием сорбционноемких материалов.

Нами проведена углеадсорбционная детоксикация почв с помощью активных углей (АУ) от остаточных количеств гербицидов в практической селекции масличных капустных культур на примере 8 различных сортов ярового рапса, выведенных селекционерами в ФГБНУ ВНИИ рапса. В качестве «загрязнителя» почвы в данном опыте использовали гербицид Зингер, СП (60% метсульфурон-метила) при нормах применения 2,5 и 5,0 г/га. Выбор этого «загрязнителя» почвы был обусловлен тем, что это - типичный представитель гербицидов последнего поколения, относящийся к гербицидам класса сульфонилмочевин. Препараты на их основе обладают уникальной

физиологической активностью, широко применяются в сельском хозяйстве России для борьбы с сорняками в посевах зерновых культур. Однако эти препараты долго сохраняются в почве, к их остаткам очень чувствительны овощные, масличные и другие культуры. Результаты вегетационных испытаний АУ в качестве детоксиканта остатков сульфонилмочевинных гербицидов в почве позволили заключить, что различные сорта имеют разную «функцию отклика» на снятие отрицательного воздействия гербицида при внесении в почву активных углей. В вариантах АУ-200+Зингер-2,5 в защите растений рапса от отрицательного действия гербицида наивысшая детоксикационная эффективность активного угля получена на сорте Фаворит (снижение действия гербицида на 55%). Положительный результат выявлен также на сортах Форвард (38%), Арбалет (36%), Булат (33%), Ратник (26%), Ярило (14%). В вариантах АУ-200+Зингер-5,0 защитное действие сорбента на основе АУ отмечено на растениях сорта Ярило (19%) и сорта Фаворит (9%). В вариантах АУ-400+Зингер-2,5 для всех сортов рапса, за исключением сорта Риф, отмечено снижение отрицательного воздействия гербицида: на рост и развитие растений рапса: на сорте Альтаир – на 40 %, Форвард – на 38%, Арбалет – на 36%, Фаворит – на 35%, Ярило – на 33%, Ратник – на 26%, Булат – на 23%. В вариантах АУ-400+Зингер-5,0 защитный эффект сорбента на основе АУ получен на растениях сортов Арбалет (25%), Фаворит (24%), Форвард (22%), Ярило (19%). По результатам опытов сорта ярового рапса Арбалет, Ратник, Риф и Булат являются достаточно толерантными к воздействию гербицида Зингер, СП, и их предпочтительно использовать в севооборотах с интенсивным применением гербицидов.

АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ФУРФУРОЛА

С.А. Ефремов¹, К.К. Кишибаев^{1,*}, А.Т. Кабулов¹, Р.Р. Токпаев¹, А.А. Атчабарова¹, ⁴С.В. Нечипуренко¹, М.К. Наурызбаев¹, Х.С. Тасибеков², К.О. Кишибаев³, В.М. Мухин⁴, Н.Л. Воропаева⁵, С.К. Rojas-Mayorga⁶, J. Silvestre-Albero⁷, Francisco Rodríguez-Reinoso⁷, Фиговский О.Л.⁸

¹ *Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского Национального Университета имени аль-Фараби (ЦФХМА), Казахстан, Алматы*

² *Факультет химии и химической технологии Казахского Национального Университета имени аль-Фараби, Казахстан, Алматы*

³ *Факультет естествознания Казахского Государственного Женского Педагогического Университета, Казахстан, Алматы*

⁴ *ОАО «ЭНПО «Неорганика», РФ, Электросталь*

⁵ *ФГБНУ ВНИИ ранса, Российская Федерация, 398037 Лунецк, РФ*

⁶ *Departamento de Ingenieria Quimica, Instituto Tecnologico de Aguascalientes, Mexico, Aguascalientes*

⁷ *Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorganica, Universidad de Alicante, Spain, Vicente del Raspeig.*

⁸ *Poytmate Ltd.-INRC, Migdal Ha'Emek, Israel*

398037, г. Лунецк, Боевой проезд, 26; e-mail: bionanotex_l@mail.ru

Интерес к производству новых материалов из возобновляемых природных ресурсов возрос за последнее десятилетие в связи с уменьшением запасов и ростом цен на ископаемое топливо. Биомасса, которая в основном состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, является одним из самых важных возобновляемых растительных углеродсодержащих источников в мире. Из возобновляемых источников биомассы и отходов сельского хозяйства фурфурол является ключевым производным, легко доступным для производства широкого диапазона важных химических веществ.

Целью настоящей работы является получение новых материалов на основе сополимера фурфурола и исследование полученных углеродных адсорбентов методами термогравиметрического анализа и ЯМР - спектроскопии.

Получены данные материалы на основе активных углей (АУ) с использованием сополимера фурфурола с различным содержанием активирующих компонентов. Для исследования полученных адсорбентов

использованы термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и ЯМР (^{13}C) спектроскопия.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия показали, что процесс карбонизации некарбонизованных формованных углеродных материалов на основе сополимера фурфурола характеризуется эндоэффектами и экзоэффектами, которые соответствуют разложению его основных компонентов.

Термогравиметрический анализ карбонизованных и активированных углеродных адсорбентов на основе сополимера фурфурола в окислительной атмосфере ($\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$) показал, что в результате нагревания образцов до $800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит значительное изменение их массы (98-99 %), оценена их зольность.

Методом ЯМР (^{13}C) спектроскопии установлено молекулярное строение полученных материалов. Установлено, что углеродные сорбенты в своем составе содержат ароматический углерод, кетонные, альдегидные группы и алифатические структуры. При добавлении 2.0-5.0 % полиэфирной смолы как активирующего агента интенсивность резонансной линии от ароматического углерода, кетонных, альдегидных групп и алифатических структур снижается. Также показано, что при добавлении 17.0 % полиэфирной смолы характеристических пиков не наблюдается, так как этот полученный материал содержит ферромагнитные соединения, скорее всего, железа.

АКТИВНЫЕ УГЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ, ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ СЕЛЬХОЗОСТАТКОВ РАПСА

К.А. Хвиюзова¹, Н.И. Богданович¹, Н.Л. Воропаева², Ю.Я. Спиридонов²

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
д.17, ул. Набережная Северной Двины, г. Архангельск, 163002, Россия;

e-mail: kristinaromanenko@yandex.ru, n.bogdanovich@narfu.ru

²ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рапса ФАНО,
Лунецк;

e-mail: bionanotex_l@mail.ru

Целью нашей работы являлось получение углеродных адсорбентов на основе переработки углеродсодержащих растительных сельскохозяйственных ежегодно возобновляемых отходов (соломы рапса) методом термохимической активации. Как известно, рапс - культура будущего. Благодаря созданию высокоурожайных сортов ярового и озимого рапса стали возможны динамическое расширение посевных площадей рапса, а также стремительный рост производства рапсового масла, что, естественно, сопряжено с возникновением ежегодно в огромных количествах растительных отходов (соломы), которые не бывают востребованы для других целей.

С учетом современных новаций, наработку активных углей (АУ) и оценку их сорбционных свойств целесообразно проводить методом планирования эксперимента. Для оценки влияния каждого из факторов, определяющих протекание изучаемого процесса, на выход и свойства АУ, в данном исследовании реализован центральный композиционный ротатабельный униформ - план второго порядка. Среди технологических параметров, влияющих на характеристики АУ, являются: температура термохимической активации ($T_{ТХА}$, °C), продолжительность процесса (τ , мин) и дозировка активирующего агента (D , г/г).

В настоящей работе исследование пористой структуры полученных адсорбентов проводили на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP.

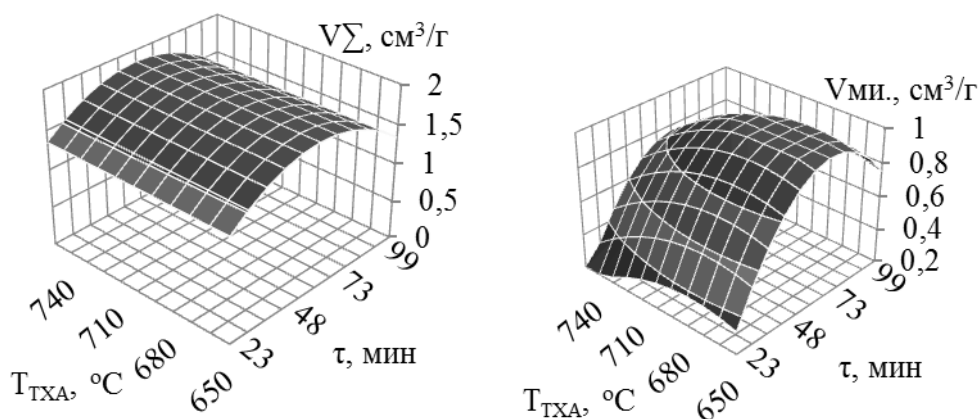


Рис. 1. Влияние условий синтеза АУ на объем пор в них

Как видно из результатов, представленных на графиках (рисунки 1,2), снижение температуры термохимической обработки соломы рапса практически не оказывает влияния на формирование пористой структуры АУ. При продолжительности процесса 80 минут наблюдается четкий оптимум, а увеличение продолжительности активации оказывает отрицательное влияние на формирование пористой структуры.

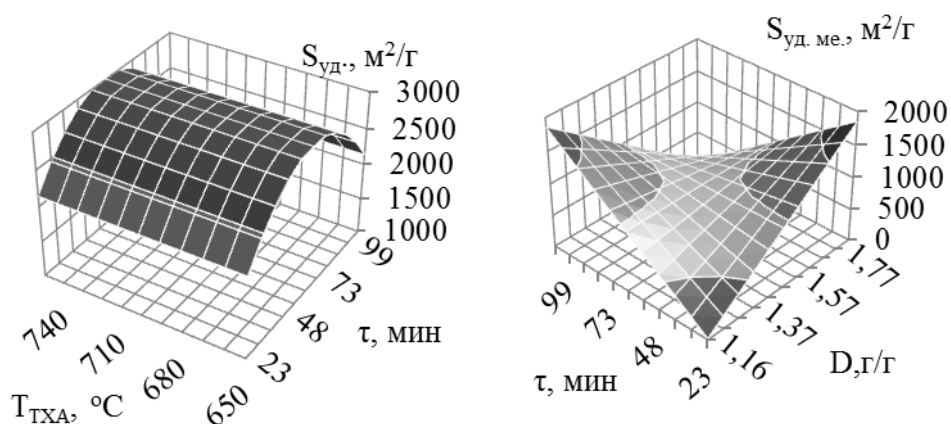


Рис. 2. Влияние условий синтеза АУ на формирование их удельной поверхности

Важно отметить, что основное положительное влияние на формирование удельной поверхности АУ оказывает продолжительность активации. Повышение температуры термохимической активации в заданных интервалах варьирования практически не оказывает влияния на формирование удельной поверхности АУ. При этом наблюдается интересная взаимосвязь влияния дозировки активирующего агента и продолжительности процесса на формирование поверхности мезопор АУ. Так, при низкой дозировке с повышением

продолжительности процесса удельная поверхность АУ резко возрастает и, наоборот, при высокой дозировке с повышением продолжительности активации значение формирующейся площади удельной поверхности АУ резко снижается. Объяснение данному феномену нами пока не найдено.

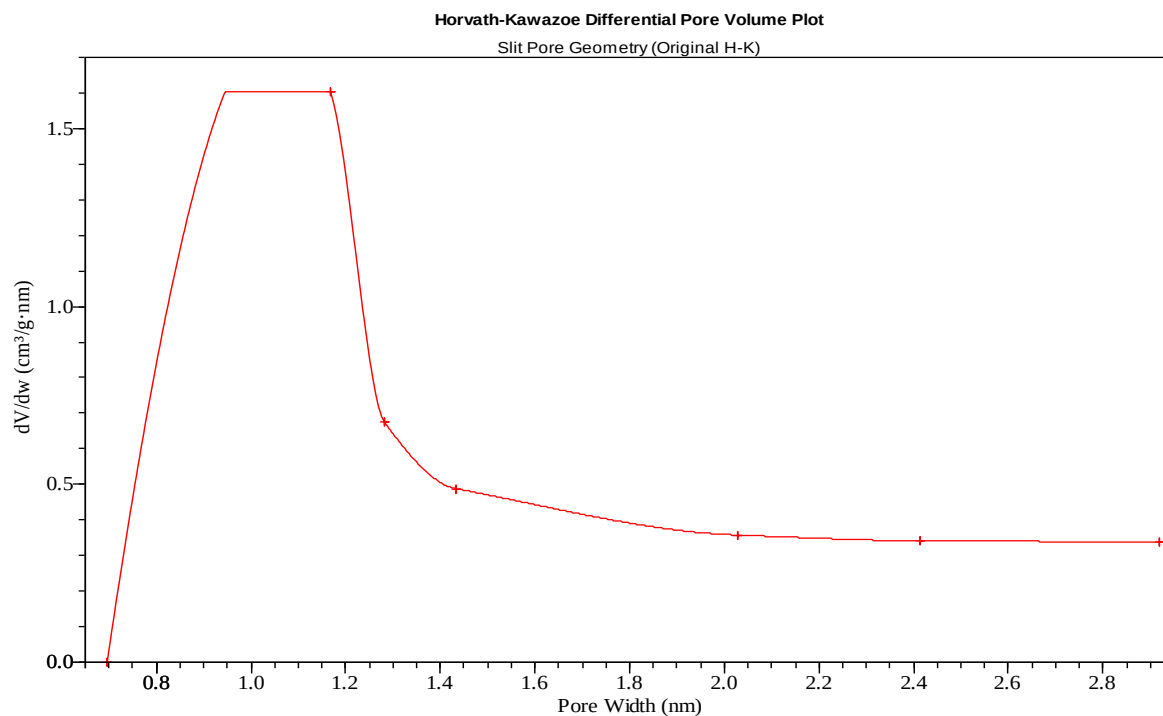


Рис. 3. Распределение пор по размерам

Из графика видно, что сорбенты, синтезированные из отходов растениеводства, обладают развитой пористой структурой с преобладанием микропор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении следует отметить, что методом термохимической активации получены высокоэффективные сорбенты с общим объемом пор, превышающим 1,7 – 1,8 см³/г. Сорбенты, синтезированные из отходов растениеводства, обладают развитой пористой структурой с преобладанием микропор. Удельная поверхность синтезированных углей достигает 3000 м²/г при расчете по уравнению БЭТ. Показано положительное влияние на формирование площади удельной поверхности АУ продолжительности активации.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СОСТАВЕ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Na_2SO_4

Е.А. Лагунова, Н.И. Богданович, С.А. Цаплина

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
163002, г. Архангельск, ул. Набережная Сев.Двины 17, ВШЕНуТ

e.lagunova@narfu.ru

Из литературных источников было известно о возможности использования сульфата натрия в качестве активирующего агента при пиролизе технических лигнинов. В процессе исследования была дана оценка возможности получения аналогичным образом активных углей из черных щелоков. Сульфат натрия в температурной области 800-840°C, оптимальной с точки зрения синтеза углеродных адсорбентов, активно реагирует с углеродным остатком, в результате чего формируется развитая пористая структура.

Были проведены исследования пиролиза черного щелока в режиме химической активации с получением активных углей. Исходный щелок с содержанием сухих веществ 71-72% смешивали с расчетным количеством сульфата натрия в пересчете на абсолютно сухие вещества, выпаривали и высушивали при температуре 105°C. Высушенные щелока подвергали пиролизу. Полученные угли были исследованы на сорбционную активность по двум основным сорбатам: метиленовой голубой (МГ) и йод (I_2).

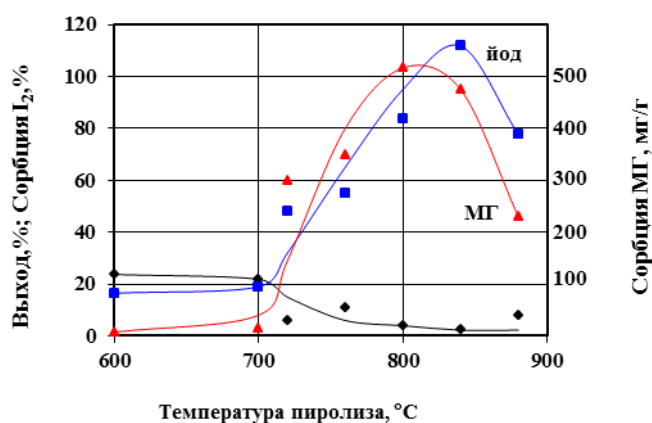


Рисунок 1 Влияние температуры пиролиза на выход и свойства угля

Как видно из графиков на рисунке 1 максимальные значения сорбционных свойств углей приходится на интервал температур от 800 до 840°C, выход (В)

угля остается на уровне 2,5 %. Поэтому дальнейшее исследование влияния дозировки сульфата натрия и продолжительности пиролиза на выходные параметры проводили при 800°C и 840°C (рисунки 2 и 3).

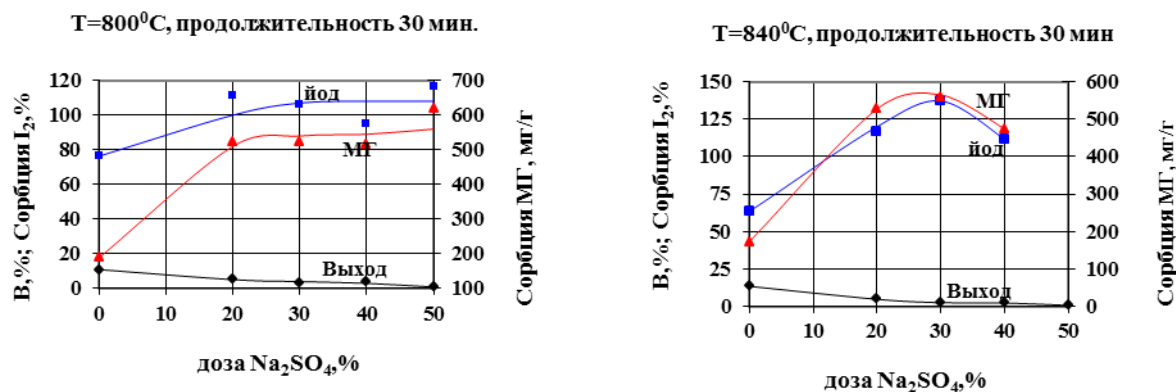


Рисунок 2. Влияние дозировки сульфата натрия на выход и сорбционные свойства угля

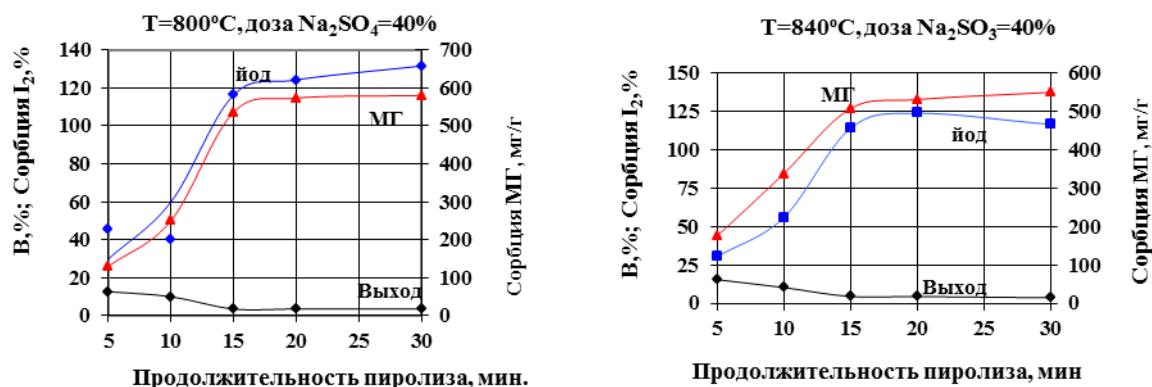


Рис. 3. Влияние продолжительности пиролиза на выход и сорбционные свойства угля

Анализ экспериментальных данных показал, что оптимальными параметрами пиролиза черного щелока являются: температура 800°C, дозировка сульфата натрия 40 %, продолжительность пиролиза 30 мин.

В дальнейшем экспериментальное исследование было продолжено с целью получения статистической модели в виде уравнений регрессии, связывающих значения выходных параметров с условиями пиролиза. Исследования проводили с использованием методов планированного эксперимента. Учитывая предполагаемую нелинейность получаемых

зависимостей был реализован центральный композиционный униформ-план второго порядка для трех факторов.

Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета коэффициентов уравнения регрессии и определения их значимости на основе известных методов регрессионного и дисперсионного анализов с использованием критерия Стьюдента.

На завершающем этапе исследования полученные статистические модели использовались для построения поверхностей отклика (рис. 4), наглядно отображающих влияние режимных параметров на выход и свойства синтезируемых углеродных адсорбентов.

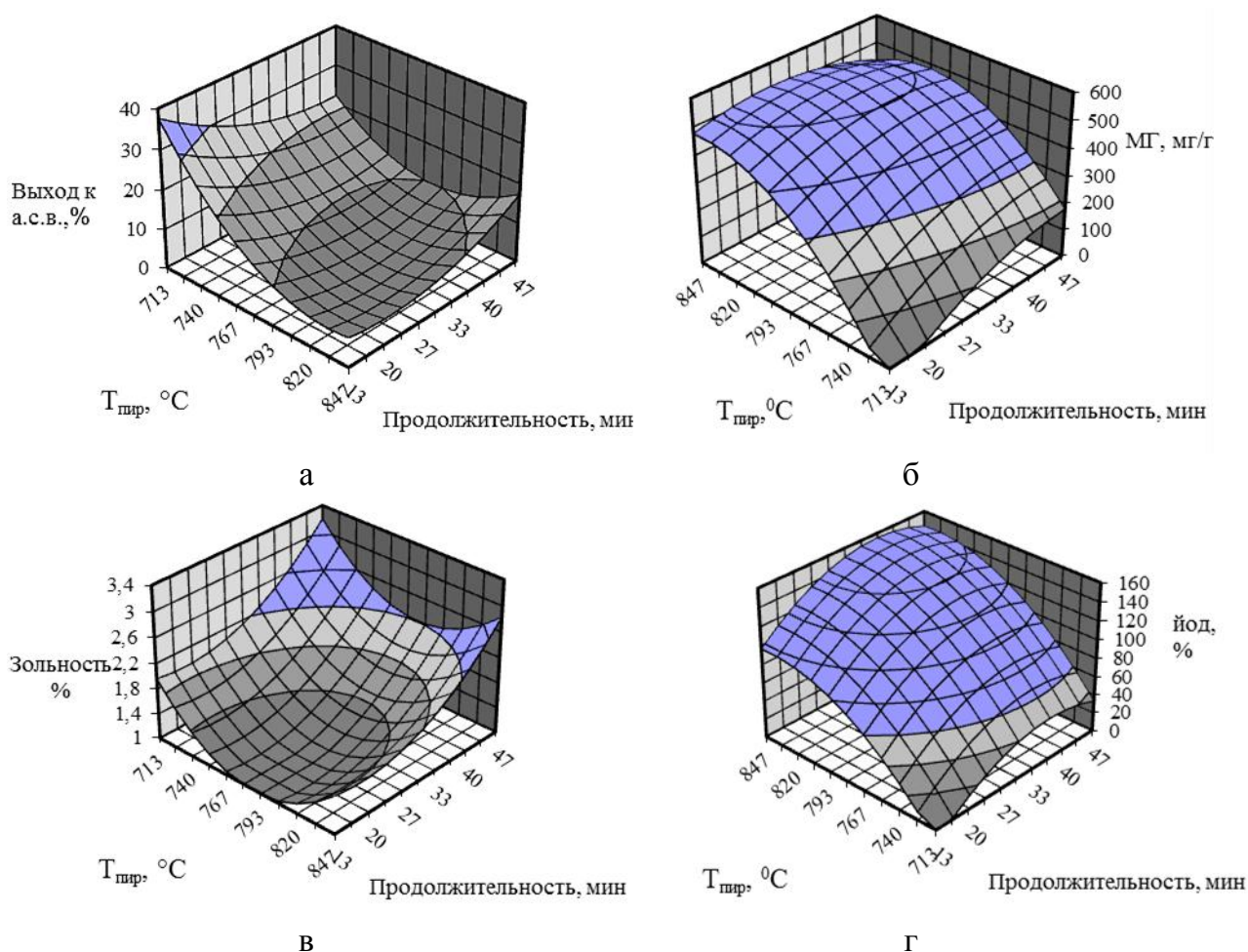


Рис. 4. Влияние условий процесса на: а) выход отмытого угля, % от органической части черного щелока; б) осветляющую способность по метиленовому голубому, мг/г; в) зольность угля, %; г) сорбционную активность угля по йоду, %

Как следует из графических построений рис. 4 значения сорбционной активности сорбентов по метиленовому голубому и йоду достигают соответственно 500 мг/г и 150 %, что более чем в 2 раза превышает требования, предъявляемые к промышленно выпускаемым активным угля России.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NaOH

Н.И. Богданович¹, К.А. Хвиюзова¹, М.Г. Белецкая¹, А.В. Канарский²

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
д.17, ул. Набережная Северной Двины, г. Архангельск, 163002, Россия; e-mail:
k.romanenko@narfu.ru, n.bogdanovich@narfu.ru

² Казанский национальный исследовательский институт, д. 68, ул. Карла
Маркса, г. Казань, 420015, Россия; e-mail: alb46@mail.ru

Среди технологических параметров, влияющих на выход активных углей и его характеристики, важнейшими являются: температура предварительной термообработки, температура термохимической активации и дозировка активирующего агента.

Так как выходные параметры в условиях опытов должны изменяться по простым математическим зависимостям не выше второго порядка, в качестве плана был выбран центральный композиционный ротатабельный униформ-план.

Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей, связывающих значения выходных параметров с условиями их получения. Расчёт коэффициентов, проверка их значимости и оценка полученных моделей на адекватность экспериментальным данным проводились обычными методами математической статистики, принятыми в планировании эксперимента.

Изучение пористой структуры проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Для иллюстрации некоторые изотермы адсорбции-десорбции азота, полученные для образцов АУ в различных условиях термохимической активации, представлены на рисунке 2. Эти изотермы были обработаны по уравнениям Дубинина-Радushкевича и Дубинина-Астахова, а также по уравнению t-plot (удельная поверхность микропор).

Все изотермы адсорбции, полученные для образцов серии, имеют I тип по классификации ИЮПАК, характерный для микропористых твердых тел, у

которых преобладают щелевидные поры, развитая микропористая система, и относительно невысокий объем пор других размеров.

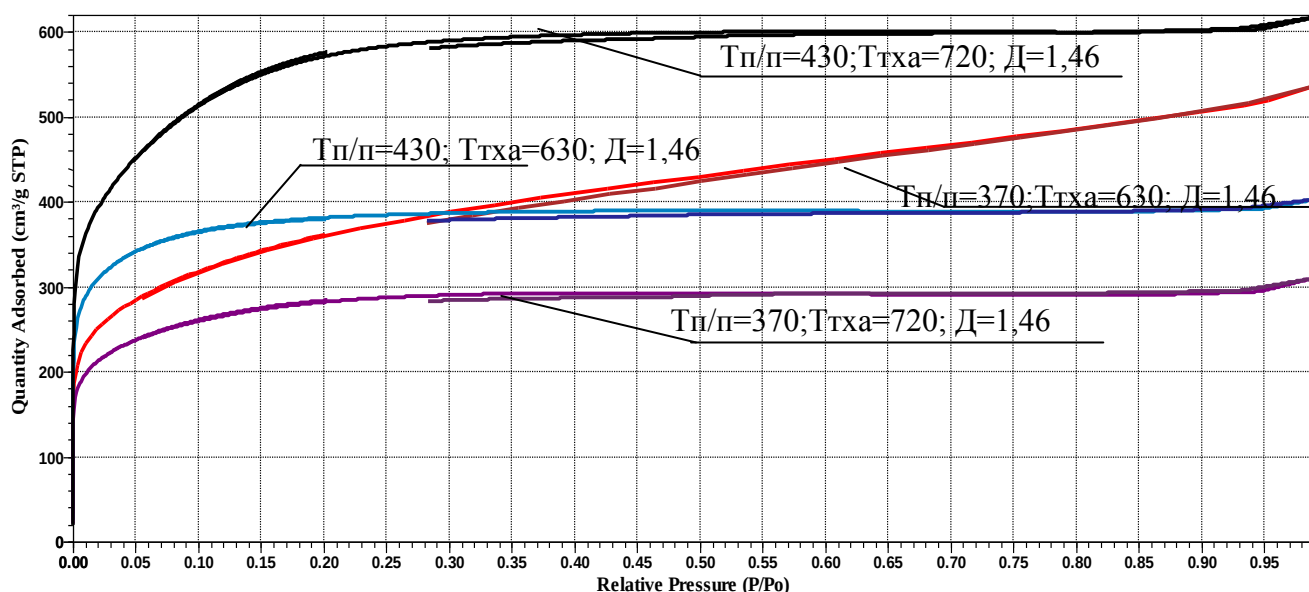


Рис. 1 - Изотермы адсорбции – десорбции азота

Поверхности отклика, характеризующие влияние условий синтеза АУ на параметры их пористой структуры представлены на рисунке 2.

Как следует из рис. 2 общая удельная поверхность микропор наилучшим образом формируется в условиях наиболее высоких температур предпиролиза и термохимической активации. Причем положительное влияние температур предпиролиза и ТХА проявляется в основном при высоких температурах того и другого фактора. Влияние дозировки щелочи на удельную поверхность образцов не прослеживается, а значит, ее можно уменьшить без ущерба для параметров пористой структуры.

Общая удельная поверхность возрастает в указанных выше условиях за счет мезопор. При повышении температур предпиролиза с 350 °С до 450 °С при максимальной температуре ТХА площадь мезопор возрастает с 50 до 550 м²/г. Аналогичным образом при повышении температуры ТХА от 600 до 735 °С поверхность мезопор возрастает более чем в 10 раз.

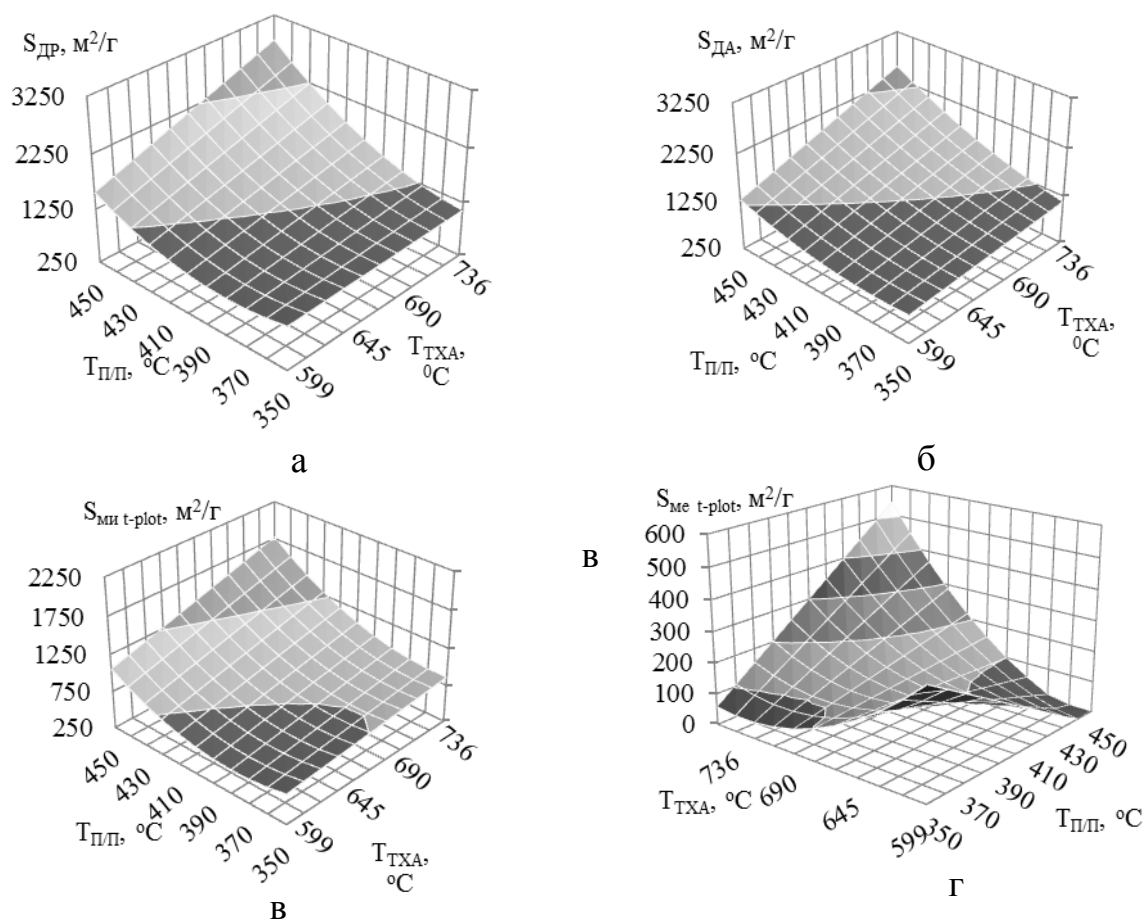


Рис. 2 – Влияние режимных параметров на формирование удельной поверхности АУ по показателю: а) удельная поверхность по Дубинину-Радущкевичу, $\text{м}^2/\text{г}$; б) удельная поверхность по Дубинину-Астахову, $\text{м}^2/\text{г}$ в) удельная поверхность по методу t-plot (микропоры), $\text{м}^2/\text{г}$; г) удельная поверхность мезопор, $\text{м}^2/\text{г}$

Основные выводы:

1. 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.
2. На основании данных низкотемпературной адсорбции азота экспериментально определено, что удельная поверхность углеродных адсорбентов, полученных из гидролизного лигнина в оптимальных условиях синтеза, достигает $2500 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ, а пористая структура представлена на 90% супермикропорами.

НАНОУГЛЕРОДНЫЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ

Н. А. Макаревич^{1,2} Н. И. Богданович¹, Е. А. Лагунова¹, С. И. Третьяков¹,
А. В. Черный²

¹Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова.
г. Архангельск. Россия. Email: nikma@tut.by; n.bogdanovich@narfu.ru

²Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь»,
г. Минск. Беларусь.

Одной из задач, стоящих перед исследователями адсорбционных процессов и разработчиками специальных технических средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) и зрения – противогазов и респираторов, является обеспечение санитарно-гигиенических норм, предъявляемых к этому виду изделий, и увеличение эффективности их действия. Последнее, практически, можно достигнуть за счет повышения условного времени защитного действия СИЗОД от ядовитых паров и газов [1], применяя современные научные подходы, например, достижения в области наноматериалов и нанотехнологий в сочетании с традиционными модельными представлениями реальных адсорбционных процессов.

Несмотря на длинную линейку, выпускаемых различными странами изделий для средств индивидуальной защиты органов дыхания на основе активных углей, всех их отличает относительно невысокая удельная поверхность, около 800 – 900 м²/г. Для достижения прогресса в производстве высокоэффективных фильтров для СИЗОД четко обозначены новые подходы на основе наноуглеродных материалов со смешанной микро-, супермикро- и мезопористой структурой. Однако изделия из таких материалов значительно дороже аналогичных по своему применению. Одним из путей по снижению стоимости наноматериалов для эффективных адсорбентов может быть использование отходов крупнотоннажных производств, например, предприятий целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП).

При создании СИЗОД в основе расчета процесса адсорбции A лежат закономерности статики – $A_p=f(C)$, кинетики – $A=f(\tau)$ и динамики адсорбции –

динамическая активность A_d , г/м³. При этом желательно проводить расчеты коэффициентов диффузии $D_{эф}$ в работающем участке слоя (в зоне массопередачи), необходимых для прогнозирования времени защитного действия $\tau_{пр}$ адсорбента [2].

В работе выбраны, полученные нами ранее нанопористые активные угли из черного щелока сульфатной варки древесины методом термохимической активации [3], отличающиеся смешанной микро-, супер- и мезопористой структурой и пригодные для работы в газовых и жидких средах, прежде всего, для воздушных фильтров в СИЗОД, а также в процессах очистки питьевой воды, в качестве электродных материалов в производстве суперконденсаторов, косметологии, фармации и др.

Для характеристики исследуемых АУ были получены изотермы равновесной адсорбции азота $A=f(P/P_0)$ и распределение пор по размерам нанопористых адсорбентов АУ на приборе ASAP 2020 MP методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К и относительном давлении P/P_0 от 0 до 1. Изученные изотермы относятся к I типу по классификации Брунауэра, характерные для микропористых твердых тел, содержащих в значительном количестве мезопоры. Образцы № 1, 2 и 4 (табл. 1) представлены преимущественно микропорами, поскольку после первоначального крутого восхождения изотермы выходят практически на плато. Образец №3 характеризуется наличием четкого гистерезиса в интервале относительных давлений от 0,45 до 0,95, что указывает на высокое содержание мезопор.

Таблица 1. Результаты анализа удельной поверхности и пористости по общепринятым методам обработки адсорбционных данных

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

Удельная поверхность образцов $S_{уд}$ рассчитывалась по методу *Brunauer–Emmet –Teller* (BET); по десорбционной ветви изотермы определяли объемы мезопор и их распределение по размерам методом *Barrett–Joyner–Halenda* (BJH), объемы и распределение микропор по размерам в исследованных образцах оценивались методами *Horvath–Kawazoe* (H–K) [3].

Активные угли, полученные из черного щелока методом термохимической активации отличаются высокой удельной поверхностью, достигающей по BET 1710 м²/г (образец № 3). Объем микропор составляет при этом 56...78 % от общего объема пор. Причем размер микропор – около 1,15...1,17 нм, что четко характеризует их как смешанную структуру микро и супермикропор.

Для сравнения с полученными образцами был взят, широко используемый на практике, промышленный образец активного угля СКТ-2 ТУ 2162-029-79906011-2011, у которого V_{micro} по методу H–K составил 43 см³/г; $V_{общ.}=67$ см³/г; $S_{уд} = 564$ м²/г, а $\tau_{пр}$ по ацетону – 68 мин.

По кинетическим зависимостям адсорбции паров органических веществ н-углеводородов, спиртов и кетонов было установлено, что процесс адсорбции преимущественно протекает по регулярному режиму, характерному для внутридиффузионной кинетики. При этом установлено, что величины коэффициентов диффузии на разных стадиях адсорбции органических веществ на АУ принимают разные значения: на начальной стадии адсорбции (быстрая адсорбция в микропорах – около 2 мин), на промежуточной и заключительной (медленная адсорбция в мезопорах – от 2÷5 мин до 3÷4 ч. и более суток). Например, в гомологическом ряду н-углеводородов от C₅ до C₁₀ средние расчетные коэффициенты внутренней диффузии $D_{эф}$ при температуре 293 К изменялись от 1,06 до 2,22·10⁻¹² м²/с.

В динамических условиях реального адсорбционного процесса, при определении времени защитного действия по уравнению Шилова [1] на экспериментально получаемой зависимости $\tau_{пр}$ от высоты адсорбционного слоя H до момента τ_0 (индукционный период) наблюдали экспоненциальный ход

кривой с переходом в строго линейную зависимость. На этом выстраивалась методика измерения $\tau_{пр}$. Установлено, что в сопоставимых условиях на исследуемом мезо-супермикропористом образце время его защитного действия по ацетону – 170 мин значительно превосходит аналогичное время промышленного образца СКТ-2 – 68 мин. Это касается и структурных характеристик сравниваемых образцов: общего объема микропор и удельной поверхности

На основании полученных экспериментальных и расчетных характеристик наномикропористых активных углей термохимической активации черного щелока можно утверждать, что этот класс активных углей более чем в два раза превышает по величине удельной поверхности и по времени защитного действия угли, применяемые для изделий в штатных составах фильтров для СИЗОД, имеет высокую долю микро- и супермикропор и достаточный объем мезопористой структуры для диффузии адсорбата в микропоры. Исследуемые АУ рекомендованы для дальнейших испытаний с целью изготовления более эффективных фильтрующих устройств в СИЗОД.

Список литературы

1. Шилов, Н. А. К вопросу об адсорбции постороннего газа из тока воздуха / Н. А. Шилов, Л. Н. Лепинь, С. А. Вознесенский //ЖРФХО, Т.61, №7, –с. 1107–1123.

2. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники. / Н. В. Кельцев, 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592с.

3. Лагунова Е. А. Пиролиз черного щелока с получением активных углей и регенирацией химикатов / Е. А. Лагунова, Н. И. Богданович, Л. Н. Кузнецова, С. А. Цаплина // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Международной науч.-техн. конф.–Минск. – С.127–131.

4. Макаревич, Н. А. Экспоненциальное кинетическое уравнение адсорбции, экстракции, сушки / Н. А. Макаревич, Н. И. Богданович, С. И. Третьяков // Химия и химическая технология. – 2014. Т. 57, Вып. 7. – С. 108 –

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ МЕТОДОМ ФОРМОВАНИЯ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

В.Н. Соловей, В.В. Самонин, Е.А. Спиридонова, М.Л. Подвязников
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
samonin@lti-gti.ru

Получение из мелкого материала более крупных гранул определенной формы, например, сферической, пригодных для дальнейшего использования в различных целях, является актуальной технологической задачей. Одним из таких приемов является метод гранулирования в жидкой среде (ГЖС). Суть метода заключается в направленном на высококонцентрированную дисперсную систему (ВКДС) механическом воздействии турбулентного характера. При этом ВКДС включает в себя несколько основных компонентов: дисперсионную среду – вода (или другие жидкости), дисперсную фазу – высокодисперсный материал, и третий компонент, оказывающий первостепенное влияние на прочность получаемых гранул – связующее.

Поведение ВКДС при механическом воздействии, а также свойства получаемых дисперсных твердых материалов (размер и форма гранул) определяется влиянием трех основных факторов: концентрационным – объемное содержание твердой фазы в дисперсной системе, геометрическим – размер и форма частиц, и структурообразующим – характер контактных взаимодействий между частицами. При оптимальном сочетании этих трех составляющих, в условиях создания заданной мощности турбулентного потока в системе, формируются пространственные структуры, образуемые сцеплением частиц дисперсной фазы между собой или через равновесную по толщине прослойку жидкой среды (связующего). Турбулизация дисперсной системы при перемешивании активизирует увеличение активной поверхности взаимодействия фаз и число их индивидуальных встреч.

В зависимости от концентрации связующего формирование конечного продукта может происходить по нескольким механизмам, влияющим на

прочность сферического гранулята. При расходе связующего свыше 10 % мас. процесс завершается формированием сферических плотных гранул, в результате которого поверхность каждой гранулы надежно защищена малоактивным аполярным связующим. Таким образом, создается надежный барьер, предохраняющий поверхность материала от механохимической и окислительно-гидролитической деструкции.

Управлять такого рода процессами структурообразования в ВКДС можно также путем сочетания механических воздействий с физико-химическим управлением прочностью сцепления в контактах между частицами путем изменения природы поверхности частиц, например, с помощью модифицирования адсорбирующимися на этой поверхности добавками поверхностно-активных веществ.

Одним из примеров применения метода ГЖС является технология формования сферических активных углей (САУ), основанная на смачивании тонкодисперсного углеродсодержащего материала связующим в водной среде при интенсивном перемешивании, в результате чего образуются прочные сферические гранулы, способные к карбонизации и активации с получением активных углей сферической формы.

Основные характеристики САУ, получаемых из каменного угля марки 2СС и каменноугольной смолы, соответствуют по пористой структуре промышленно выпускаемым в России активным углям на каменноугольной основе: объем микропор (0,30 – 0,33) см³/г, предельный объем сорбционного пространства (0,33 – 0,47) см³/г, суммарный объем пор (0,80 – 0,91) см³/г, удельная поверхность 1200 м²/г, но превосходят их по таким параметрам, как прочность и зольность, которые для САУ составляют (88 – 92) % и 6 % соответственно.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии - 18 - 03-460 – 18

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРОИДНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНОГО УГЛЯ

Е.А. Спиридонова, А.В. Яковлева, М.Л. Подвязников, В.В. Самонин
*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»
190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
samonin@lti-gti.ru*

Модифицирование активных углей с целью повышения их сорбционной активности в потоке влажных сред является актуальной задачей, обусловленной резким снижением защитных свойств углеродных сорбентов в условиях повышенной влажности в результате конкурентной сорбции паров воды и вредных веществ. Для повышения гидрофобности углеродной поверхности целесообразно проводить процессы модифицирования с использованием различных химических соединений изменяющих гидрофильность активной поверхности адсорбента. В качестве такого модификатора авторами использовался фуллерит, представляющий собой смесь фуллеренов C_{60} , C_{70} и высших фуллеренов. В работе [1] было показано, что нанесение такого модификатора на поверхность активного угля значительно повышает сорбционную активность материала в условиях влажных сред и низких исходных концентраций вредных веществ. Также отмечалось, что способ модифицирования и способ приготовления водного раствора фуллерена являются определяющими в процессе получения, так как чем выше степень диспергирования фуллеренов в растворе, тем больше повышается защитная мощность активного угля в результате модифицирования по вредным веществам, таким как бензол.

В данной работе авторами показана возможность использования в качестве модификаторов химических соединений фуллерена, таких как эндофуллеренолы с содержанием железа 2,4 % масс. д. и фуллеренолов $C_{60}(OH)_{26}$ (производитель ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский

институт»). Главным преимуществом данных веществ перед фуллеренами как модификаторов углеродной поверхности, является их высокая растворимость в воде, благодаря чему из методики приготовления водных растворов фуллеренов исключается энергозатратная стадия ультразвуковой обработки фуллероидных композитов.

При проведении модифицирования количество модификатора рассчитывали на 40 мкг/г C_{60} . Оценку сорбционной активности проводили в динамических условиях, варьируя исходную концентрацию бензола в паровоздушной смеси с изменением ее влажности в интервале 50 – 90 % (отн.)

Показано, что при использовании для модифицирования фуллеренолов и их производных как и в случае применения фуллеренов, происходит повышение сорбционной активности материала и увеличение времени защитного действия слоя адсорбента. По эффективности модификаторы можно представить в следующем ряду: эндофуллеренол – фуллеренол – фуллерен. При исходной концентрации бензола 18 мг/дм³ в газовой смеси и повышении влажности с 50 до 90 % защитная мощность исходного активного угля снижается на 20 %, в то время, как при модифицировании эндофуллеренолами только на 10-12 %, а фуллеренолами на 5-7 %. Активный уголь, модифицированный фуллеренами, в заданных условиях не теряет своих свойств.

Литература

1. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. В.В. Самонин и др. – СПб.: Наука, 2009. – 271 с.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии - 18 - 03-460 – 21.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.7499.2017/8.9 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности - инициативные научные проекты «Научные основы создания гидрофобных микропористых углеродных адсорбентов для повышения селективности сорбционного поглощения микропримесей органических соединений из водных и увлажненных газовых сред» (ЕГИСУ НИОКР № АААА-А17-117040510271-1)

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ПО ДАННЫМ ПОЗИТРОН-АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И.И. Бардышев, В.А. Котенев

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4,
e-mail: bardyshev@phycha.ac.ru*

Широкое распространение углеродных наноструктурированных материалов вызывает необходимость тщательного изучения особенностей атомно-электронного строения этих объектов. В этой связи весьма актуально использование высокочувствительного ядерно-физического метода, основанного на измерении характеристик электрон-позитронной аннигиляции инжектированных в исследуемое вещество позитронов.

В данной работе методом аннигиляции позитронов в модификации угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ) исследована атомно-электронная структура углеродных нановолокон в сравнении с различными углеродными материалами: кристаллическим алмазом и CVD алмазными пленками, монокристаллическим и поликристаллическим графитом, техническим углеродом с различной удельной поверхностью и степенью окисленности, активными углями. Монокристаллический алмаз отличается рекордно широким распределением УКАИ с полушириной 16 мрад, что соответствует аннигиляции позитронов на валентных электронах, образующих sp^3 -связи, и отсутствию в кристаллической решетке заметного количества вакансионных дефектов нанометрового размера. В отличие от кристаллических алмазов CVD-пленки демонстрируют в кривых УКАИ присутствие ярко выраженной узкой компоненты (УК) с полушириной 2-3 мрад, связанной с аннигиляцией атомов позитрония (Ps) в нанопорах размером 0,5-1 нм, которые являются эффективными ловушками Ps. По нашим оценкам концентрация таких нанопор составляет 10^{15} - 10^{16} см⁻³. Углеграфитные материалы характеризуются отсутствием образования в них атомов Ps и более узким по сравнению с алмазом

спектром УКАИ (полуширина около 10 мрад), соответствующим аннигиляции на sp^2 -орбиталях. При этом наблюдается изменение аннигиляционных характеристик в зависимости от различных видов обработки материалов, что позволяет судить о состоянии их поверхности и наличии на поверхности адсорбированного вещества.

Исследованы порошкообразные образцы углеродных нановолокон, как исходные, так и поверхностно-модифицированные окислением в азотной кислоте при 150⁰С (в автоклаве), либо отжигом в вакууме при 700⁰С. Исходные образцы представляют собой волокна диаметром 40–60 нм (без внутреннего канала). Форма широкой компоненты УКАИ для углеродных нановолокон существенно отличается как от вышеперечисленных углеграфитных, так и алмазных материалов. Полуширина этой компоненты заметно шире, чем в графите, но уже, чем в алмазе. Широкая компонента УКАИ связана с аннигиляцией позитронов на валентных электронах, образующих углерод-углеродные связи. Форма этой компоненты определяется распределением по импульсам электронов, участвующих в аннигиляции. Наблюдаемое уширение УКАИ в углеродных нановолокнах по сравнению с графитом однозначно указывает на увеличение среднего импульса аннигилирующих электронов, что, в свою очередь, связано с увеличением степени локализации электронов (в соответствии с принципом неопределенности $\Delta x \Delta p \sim \hbar$). Это можно объяснить искривлением графитоподобных плоскостей в нановолокнах. Действительно, структуру нановолокна логично представить в виде спирали графитоподобных плоскостей, аналогично структуре многостенных углеродных нанотрубок. Однако в отличие от последних нановолокна не имеют внутреннего канала. При этом углерод-углеродные связи находятся в напряженном состоянии, а кратчайшее расстояние между соседними атомами углерода уменьшено по сравнению со случаем графита. Наличие соседних плоскостей в спиралевидной структуре нановолокна также увеличивает степень локализации аннигилирующих валентных электронов. Все это, по-видимому, и приводит к наблюдаемому уширению УКАИ в нановолокнах.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

И.Е. Меньшиков, А.А. Ширяев, А.А. Фомкин, А.В. Школин

119071, Москва, Ленинский проспект 31, стр. 4.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, e-mail: i.menschikov@mail.ru

Разработка фундаментальных закономерностей адсорбции энергетически важных газов, таких как метан, водород, ксенон и других веществ в микропористых углеродных адсорбентах является приоритетным направлением при создании энергонасыщенных адсорбционных систем нового поколения.

Для решения поставленной задачи требуется проведение комплексных исследований и анализа структурно-энергетических характеристик активных углей с точки зрения адсорбции, а также выявление взаимосвязи адсорбционных свойств с физико-химическими, структурными, и генетическими свойствами адсорбентов. Таким образом, наиболее полная информативность при описании адсорбционных систем достигается при сочетании экспериментальных адсорбционных и аналитических методов исследования.

Теория объемного заполнения микропор, разработанная М.М. Дубининым [1], основывается на трех ключевых интегральных структурно-энергетических параметрах адсорбентов: объем микропор W_0 , средняя эффективная полуширина микропор x_0 и характеристическая энергии адсорбции стандартного пара E_0 . Основываясь на этих данных можно с высокой точностью рассчитывать адсорбцию газов и паров веществ в микропористых адсорбентах в широких интервалах температур и давлений. Тем не менее, ТОЗМ не позволяет получить информацию о реальной наноструктуре пористого материала, которая очень важна для тонкой регулировки свойств адсорбента при его синтезе или адаптации для решения конкретной задачи.

В свою очередь рентгеновские аналитические методы, такие как ПРД и МУРР, позволяют качественно и количественно с высокой точностью определить фазовый состав и параметры наноструктуры адсорбентов [2].

В работе экспериментальными адсорбционными и аналитическими методами были исследованы ряд углеродных адсорбентов различного происхождения на основе: торфа, скорлупы кокосового ореха, каменного угля, полимерного сырья и карбида кремния (16 образцов). На основе данных ПРД был определен фазовый состав образцов, степень упорядоченности структуры, а также рассчитаны основные параметры нанокристаллитов. Данные МУРР позволили рассчитать характерные размеры пор адсорбентов по каждому классу сырья для различных модельных форм микропор – щелевидной и цилиндрической. Аналитически полученные параметры адсорбентов сопоставлены со структурно-энергетическими свойствами адсорбентов, полученными на основе ТОЗМ, а также данными по адсорбции метана при давлениях до 30 МПа в широких температурных интервалах.

Литература

- [1] Dubinin M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures, Carbon, 27, 457-467 (1989).
- [2] Shiryaev A. A. et.al. Nanoporous active carbons at ambient conditions: a comparative study using X-ray scattering and diffraction, Raman spectroscopy and N₂ adsorption, Journal of Physics: Conf. Series, 848, 1-21 (2009).

ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЕЙ МЕТАНА

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

Исследование деформации микропористых материалов при адсорбции метана крайне важно для развития систем адсорбционного аккумулирования природного газа, основным компонентом которого является метан. Развитие подходов к описанию деформации адсорбентов, стимулированной адсорбцией метана, позволит прогнозировать разрушение горных пород при добыче природного газа, а также позволит повысить эффективность выбора адсорбентов на стадии проектирования адсорбционных систем хранения природного газа.

В работе экспериментально исследована деформация углеродных адсорбентов АУК (на основе карбида кремния), AP-B (на основе каменноугольной пыли), СКТ-3 (на основе торфа) и Carbon xerogel (на основе золь-геля из органического сырья) при адсорбции метана. Экспериментальные измерения проводились на dilatометрическом стенде [1] в широких интервалах давлений от 1 Па до 10 МПа и температур от 178 до 393 К.

Установлено, что зависимости адсорбционной деформации от давления метана для всех исследуемых адсорбентов имеют общий вид. За исключением начальной области давлений, адсорбционная деформация увеличивается с ростом давления и падает с ростом температуры. В начальной области на кривых деформации при низких температурах имеется область сжатия, уменьшающаяся с ростом температуры. При относительно высоких температурах, в среднем, более 333 К с ростом давления метана наблюдается первоначальное расширение адсорбента.

При этом величина деформационных эффектов существенно зависит от адсорбента. Для жестких углеродных адсорбентов АУК и Carbon xerogel деформационные эффекты менее выражены, чем для менее жестких промышленных углеродных адсорбентов имеющих широкое распределение пор по размерам и графитоподобную структуру углеродного каркаса. Например,

начальное сжатие адсорбента АУК достигает при 273 К величины в 0.006 %, а адсорбента АР-В и СКТ-3 до 0.03 и 0.05 %, соответственно. В тоже время деформация расширения при 273 К и давлении 6 МПа для исследованных адсорбентов имеет существенно меньшие различия и находится в интервале от 0.15 % до 0.25 %.

На основе термодинамического подхода Бакаева [2] проведена оценка влияния деформации адсорбентов на термодинамические функции процесса адсорбции. В частности, установлено, что в измеренных интервалах давлений и температур поправка на деформацию к дифференциальной изостерической теплоте адсорбции адсорбентов не превышает 5 %.

Таким образом, деформация углеродных адсорбентов при адсорбции метана имеет схожий вид. Максимальные различия в деформационных эффектах наблюдаются в начальной области давлений метана. В общем случае, деформационные эффекты определяются структурой углеродного каркаса, в частности его жесткостью.

Литература

1. Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. Методика измерения адсорбционно-стимулированной деформации // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 1. С.163-168.
2. Бакаев В. А. Молекулярная теория адсорбции Дисс. доктора наук, ИФХ АН СССР, Москва, 1989, 348 с.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ

А.А. Прибылов, С.А. Жедулов, А.О. Шевченко, А.А. Фомкин, И.Е. Меньщиков

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

119071 Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4.

E-mail: pribylov_34@mail.ru

Современные технологии, использующие нефть, ориентированы на сокращение ее применения и постепенный переход на альтернативные виды топлива, например, природный газ метан. Однако система хранения метана в баллонах не достаточно безопасна при высоких давлениях (до 20 МПа), что ограничивает ее применимость. Еще один способ хранения газа предполагает его сжижение, что позволяет хранить больше топлива, но оказывается дорогим и требует повышенных мер безопасности. Адсорбционное аккумулирование метана в микропористых адсорбентах отличается пожаро- и взрывобезопасностью, позволяет значительно снизить давление в системе и существенно уменьшает скорость выхода газа при разгерметизации.

В ходе поисков оптимального адсорбционного материала создан новый углеродный микропористый адсорбент на основе древесины, что удешевляет его производство и расширяет сырьевую базу. Структурно-энергетические характеристики адсорбента определяли по теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (см. Табл. 1).

Таблица 1. Параметры структурно-энергетических характеристик адсорбента

Удельный объем микропор 1-ой моды, W_{01} , см ³ /г	0.68
Удельный объем микропор 2-ой моды, W_{02} , см ³ /г	0.23
Характеристическая энергия адсорбции 1-ой моды по стандартному пару бензолу, E_{01} , кДж/моль	17.4
Характеристическая энергия адсорбции 2-ой моды по стандартному пару бензолу, E_{02} , кДж/моль	4.0
Полуширина микропор 1-ой моды x_{01} , нм	0.69
Удельная поверхность адсорбента, $S_{БЭТ}$, м ² /г	1814
Предельный адсорбционный объем, W_s , см ³ /г	0.97
Удельная поверхность мезопор, S_{me} , м ² /г	6.63
Удельный объем мезопор, W_{me} , см ³ /г	0.29

В работе измерена адсорбция метана в интервале давлений от 0,2 до 25 МПа и температур от 303К до 333К. На рисунке 1 представлены экспериментальные изотермы адсорбции метана.

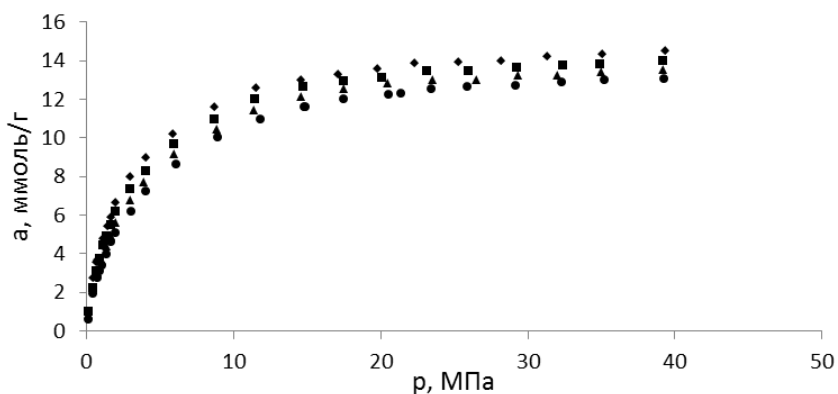


Рис.1 Изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте при температурах, К: $\blacklozenge$ - 303К; $\blacksquare$ - 313К; $\blacktriangle$ - 323К; $\bullet$ - 333К.

Из рис. 1 следует, что максимальная величина адсорбции достигает 14,5 ммоль/г, что позволяет использовать данный адсорбент для аккумулялирования метана. По полученным изотермам построили изостеры адсорбции метана, которые оказались линейными в координатах $\ln(p) - 1/T$. Далее рассчитали зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции по уравнению:

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial(\frac{1}{T})} \right)_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right) V,$$

где Z – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P и температуре T , R – универсальная газовая постоянная, V – сумма объемов «углеродного скелета» адсорбента и объема его микропор, a – равновесная величина адсорбции при данных давлении и температуре. Анализ показал, что теплота адсорбции зависит от температуры, а средняя величина изостерической теплоты адсорбции метана составила $q_{st} \sim 17$ кДж/моль.

Таким образом, полученный адсорбент обладает приемлемыми структурно-энергетическими параметрами, которые открывают возможности для использования его в адсорбционных системах аккумулялирования природного газа метана.

Работа выполнена при поддержке ПАО «Газпром».

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ И УГЛЕВОДОРОДОВ МИКРОПОРИСТЫМ АДсорбЕНТОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Н.А. Макаревич, Н.И.Богданович

Северный (Арктич_еский) федеральный университет им. М.В. Ломоносова.
г. Архангельск. Россия. Email: nikma@tut.by; n.bogdanovich@narfu.ru

Методом термохимической активации опилок березы получены адсорбенты со смешенной микропористой и мезопористой структурой [1] путем пропитки опилок 3%-ной H_3PO_4 с последующей термо- (при $400\text{ }^{\circ}C$) и химической (NaOH) обработкой. характеристиками: удельная поверхность по БЭТ-свыше $2500\text{ m}^2/\text{g}$; суммарный объем пор- $2300\text{ mm}^3/\text{g}$; объем микропор- $900\text{ mm}^3/\text{g}$. Образец представлен гаммой пор всевозможных размеров с протяженностью от 2 до 15 и далее примерно до 60 нм. На фоне известных, это особый класс адсорбентов с повышенной адсорбционной емкостью.

Вакуумно-статическим методом сняты изотермы адсорбции-десорбции нормальных углеводородов (пентан, гексан, гептан) и воды. На рис.1 представлены изотермы адсорбции воды и гексана при $25\text{ }^{\circ}C$.

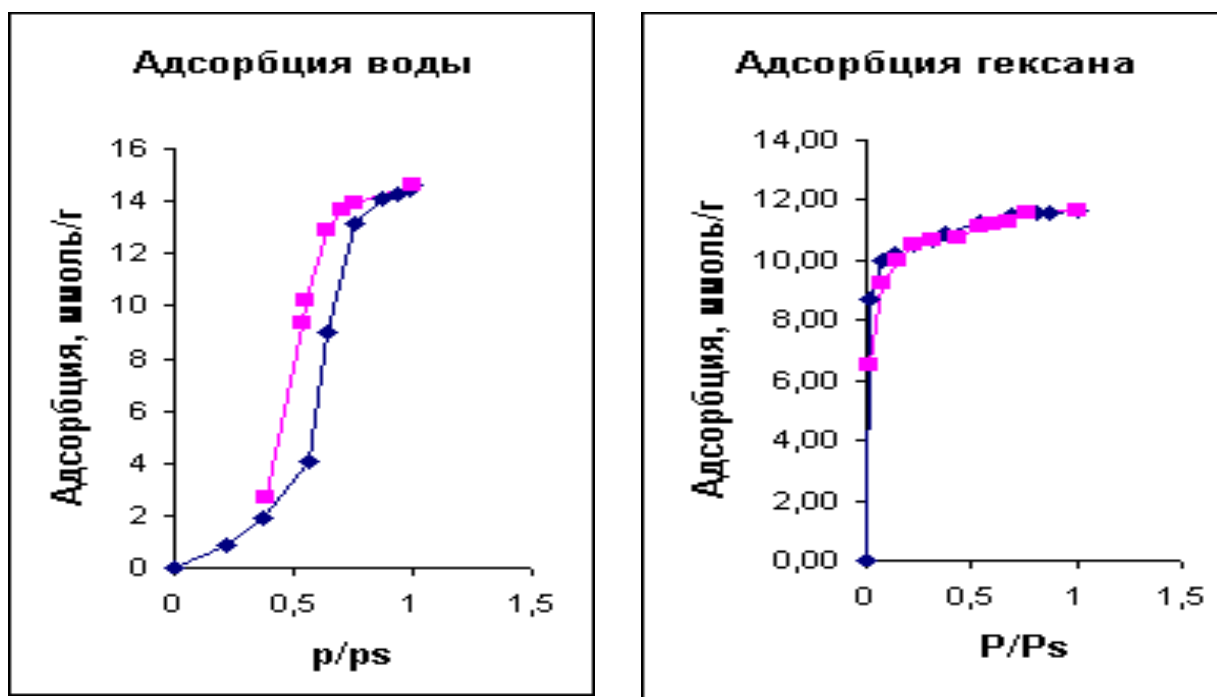


Рис.1 Изотермы адсорбции воды и гексана.

По современным представлениям в нанопористых системах важную роль играет поверхностный потенциал стенок адсорбента. Для микропор до 15 нм поверхностный потенциал создает сильное анизотропное распределение молекул и обеспечивает благоприятные условия для капиллярной конденсации, протекающей по своим законам. Для адсорбентов подобной структуры трудно строго подобрать уравнение адсорбции, поскольку адсорбция протекает в различных по размеру пор системах по различным механизмам. Это наглядно видно из изотерм адсорбции-десорбции нормальных углеводородов и воды (рис. 1). При сравнении изотерм адсорбции - десорбции пентана, гексана и гептана установлено, что адсорбция - десорбция углеводородов на поверхности исследуемого сорбента протекает с небольшим гистерезисом по одним законам (аналогично с низкотемпературной адсорбцией азота), а адсорбция воды протекает с ярко выраженным гистерезисом по другим.

Для аппроксимации кривых изотерм взяли трехпараметрическое уравнение изотермы адсорбции с фактором неидеальности g [3] (модифицированное уравнение Ленгмюра), охватывающее широкий спектр изотерм адсорбции, наблюдаемых на непористых и пористых адсорбентах [4]

$$a = a_m K(P/P_s)^{1/g} / [1 + K(P/P_s)^{1/g}], \quad (1)$$

(a , a_m и K – соответственно максимальная адсорбция и константа адсорбционного равновесия, P/P_s – относительное давление). Фактор неидеальности g для исследуемых систем [4]

$$g = 1 - \alpha_{as}. \quad (2)$$

где α_{as} – степень ассоциации (кластеризации) молекул адсорбата.

На рис. 2 сопоставлены эксперимент и теоретически рассчитанная ($K=70$, $g = 0.92$) по уравнению (1) изотермы адсорбции азота на данном адсорбенте. Практически полное совпадение теории с экспериментом, при условии, что даже адсорбция молекул азота вызывает их незначительную ассоциацию $\alpha_{as} = 0.08$, свидетельствует о том, что механизм адсорбции такого типа молекул приблизительно однотипен. То же можно сказать и в отношении адсорбции углеводородов, но с той лишь разницей, что из-за значительно больших их размеров, по сравнению с линейными размерами молекул азота, для пентана

более половины микропор, а для гексана и гептана около 2/3 от общего объема пор являются недоступными.

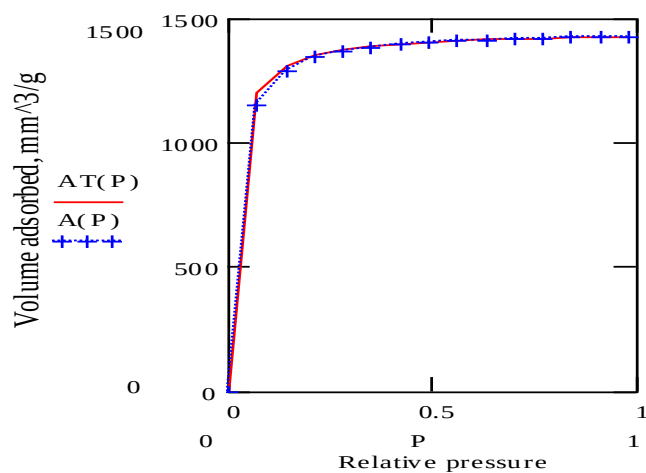


Рис.2 Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная изотермы адсорбции азота на углеродном адсорбенте термохимической активации древесины (березы).

На рис. 3 сопоставлены экспериментальная (с точками) и теоретическая (сплошная линия при $K=30$, $g = 0.15$) изотерма адсорбции воды на исследуемом адсорбенте.

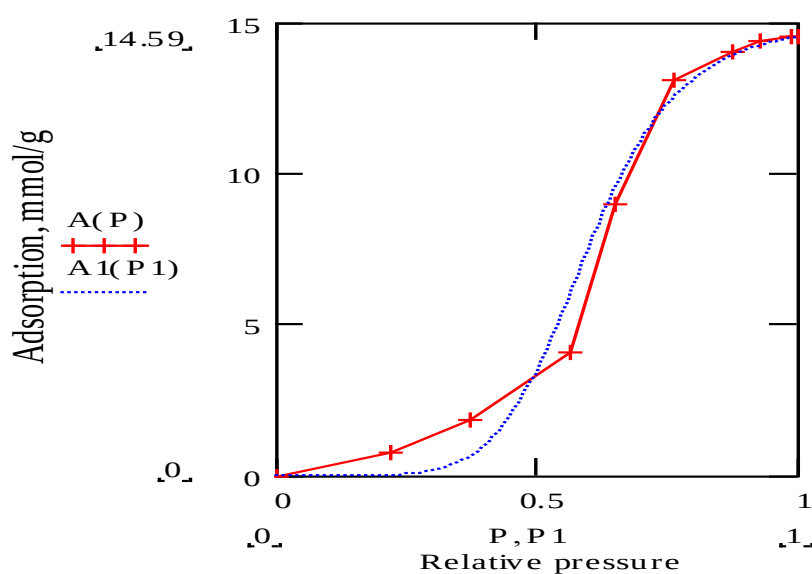


Рис. 3. Теоретическая (сплошная линия) и экспериментальная изотерма адсорбции воды на углеродном адсорбенте термохимической активации древесины (береза)

Тот факт, что $g = 0.15$, т. е. Значение g значительно отклоняется от 1, свидетельствует об интенсивности ассоциации молекул воды на поверхности адсорбента $\alpha_{as}=0.85$. Поскольку ассоциативный процесс преимущественно протекает при повышенных относительных давлениях адсорбата, то в этой области мы и наблюдаем хорошее согласие теории и эксперимента.

Литература

1. Богданович, Н.И. Углеродные адсорбенты на основе лигноцеллюлозных материалов / Н.И. Богданович, Ю.А. Саврасова, Н.А. Макаревич, М.Г. Белецкая - ИВУЗ «Лесной журнал», 2012, №1, с. 107-112.
2. Макаревич Н.А. Уравнение изотермы реальной адсорбции. //Материалы X Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. 18-22.05. г Москва-Клязьма. С.29.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ МЕТАНА НА УПЛОТНЕННОМ АДсорБЕНТЕ АУ-1

Стриженов Е.М.¹, Фомкин А.А.¹, Чугаев С.С.²

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31*

e-mail: strizhenov@list.ru

²*НИИ «Энергомашиностроение» МГТУ им. Н.Э. Баумана,
105005, Москва, Лефортовская набережная, 1*

На сегодня в мире и России, в частности, очень актуальна проблема перевода транспорта на природный газ, поскольку он отличается дешевизной, широкой распространенностью и относительной экологической чистотой.

Переходу транспорта на газ препятствуют, в основном, технические недостатки систем аккумулирования: низкая емкость, высокие энергетические затраты на заправку/хранение, повышенная опасность и т.д. Интересной альтернативой традиционным системам сжиженного (СПГ) и компримированного природного газа (КПГ) является адсорбированный природный газ (АПГ). Уже на текущем уровне развития данной технологии можно без потери в емкости газа (по сравнению с КПГ) заметно увеличить пожаро- и взрывобезопасность, а также перейти к энергосберегающей заправочной инфраструктуре. С развитием адсорбентов (MOF-структуры, наноуглеродные материалы и т.д.) также увеличится и емкость аккумулирования.

Развитию технологии АПГ в свою очередь препятствует дефицит экспериментальных данных в ряде направлений, в том числе в области исследований кинетики адсорбции. При этом скорости адсорбции и десорбции напрямую влияют на время заправки, выдачи газа; на тепло- и массообменные процессы внутри аккумулятора, включая распространение «теплового» и «адсорбционного» фронтов; на накопление примесей и т.д.

В работе [1] был представлен экспериментальный стенд для исследования статических и кинетических адсорбционных свойств адсорбентов при давлении 0,1...10 МПа и температуре (–100...+100) °С. Стенд расположен в НИИ ЭМ

МГТУ им. Н.Э. Баумана. Особенностью стенда является возможность исследования свойств формованных (моноблочных, уплотненных) адсорбционных материалов. Результаты исследований статических свойств уплотненного адсорбента (активного угля) АУ-1 представлены также в работе [1]. На рисунке 1 представлена фотография разработанного стенда, а на рисунке 2 фотография исследованных образцов уплотненного адсорбента АУ-1.

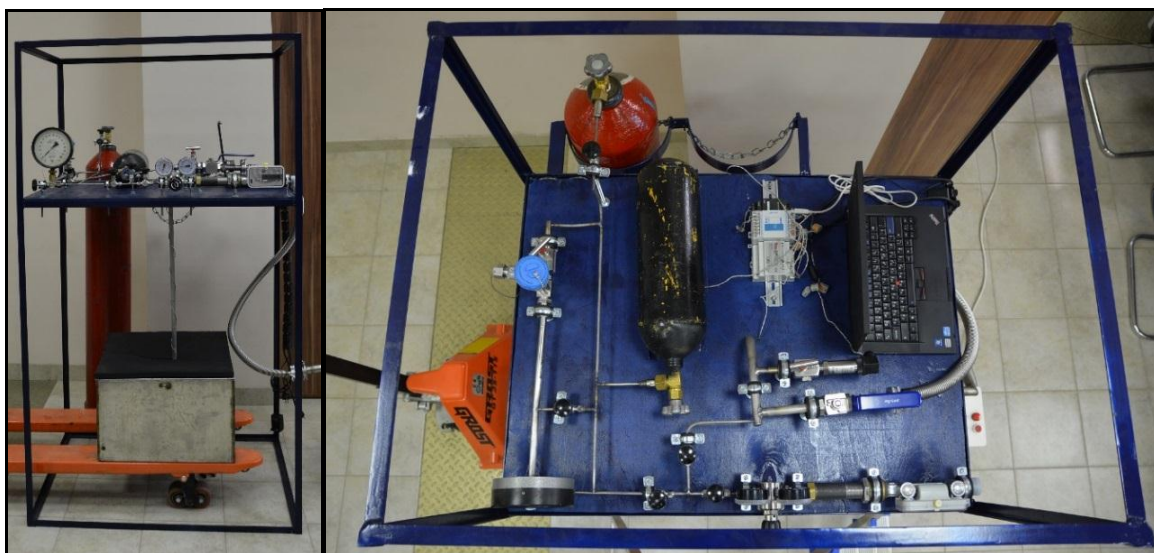


Рис. 1 Фотографии экспериментального стенда для исследования статических и кинетических характеристик адсорбционных материалов

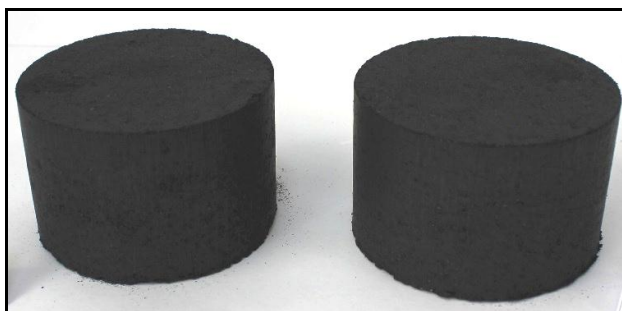


Рис. 2 Фотография исследованных образцов уплотненного адсорбента АУ-1

Стенд разрабатывался преимущественно для исследования статических свойств, но использование малоинерционных датчиков (время срабатывания около 1 секунды и менее), а также широкие диаметры трубопроводов и вентилях позволяют исследовать кинетические свойства адсорбционных материалов, причем несколькими способами:

- 1) по форме кривой наполнения при резкой подаче или выдаче газа. Недостаток способа в практически неконтролируемой подаче газа, что затрудняет

совмещение с исследованием статических характеристик и получением плавной изотермы адсорбции с равномерными интервалами между точками;

2) по скорости адсорбции/десорбции при плавной подаче и выдаче газа;

3) по производной скорости адсорбции/десорбции, т.е. по второй производной адсорбции по времени. Данный способ позволяет убрать часть постоянных и слабоменяющихся систематических ошибок, поскольку все расчеты производятся со скоростями изменения параметров, но данный метод очень чувствителен к способу подачи газа и случайным погрешностям.

Для расчета кинетических характеристик были использованы результаты исследования статических характеристик, представленные в [1]. В этом случае удобнее использовать второй способ, поскольку требуется лишь определенный перепад между равновесной и текущей адсорбцией, который возникает даже при плавной подаче газа.

Предлагаемый способ основан на понятии коэффициента полуотработки $T_{1/2}$ (или постоянной времени T_e) и модели экспоненциальной кинетики, в которой процессы адсорбции и десорбции протекают по экспоненциальным зависимостям при идеальном, мгновенном изменении возмущающего фактора (давлении, температуры). В этой модели скорость адсорбции/десорбции пропорциональна разности между равновесной a_{eq} и текущей a адсорбцией:

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{(a_{eq} - a)}{T_e} = (a_{eq} - a) \cdot \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

При исследовании статических характеристик [1] был получен значительный объем динамических данных, достаточных для определения мгновенных значений равновесной и текущей адсорбции, а также скорости изменения адсорбции, что позволяет вычислить коэффициенты полуотработки, а также связанные с ними коэффициенты диффузии.

Литература

1. Стриженов Е.М., Жердев А.А., Петроченко Р.В., Жидков Д.А., Кузнецов Р.А., Чугаев С.С., Подчуфаров А.А., Курнасов Д.В. Исследование аккумулирующих характеристик по метану уплотненного адсорбента АУ-1 // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2016. №12. С. 26-31

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАПРАВКИ И ВЫДАЧИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ИЗ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

С.С. Чугаев¹, Е.М. Стриженов²

¹*НИИ «Энергомашиностроение» МГТУ им. Н.Э. Баумана,
105005, Москва, Лефортовская набережная, 1
e-mail: chugaev@bmstu.ru*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31*

В настоящее время в качестве альтернативы технологии компримированного природного газа (КПГ) развивается технология адсорбированного природного газа (АПГ). Использование технологии АПГ в области автомобильного транспорта предполагает создание заправочных станций и автомобильных аккумуляторов нового типа, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с заправочными станциями и газобаллонными системами КПГ.

Так заправочные станции АПГ характеризуются повышенной безопасностью за счет работы при низких давлениях (1,3-4,0 МПа по сравнению с 20 МПа у КПГ), энергоэффективностью (до 50-90 % экономии электроэнергии), а также дешевизной оборудования.

Автомобильные аккумуляторы АПГ отличаются повышенной безопасностью по сравнению с газобаллонными системами КПГ. Природный газ концентрируется в порах адсорбента, переходя в «связанное» состояние, которое ограничивает скорость выхода газа при возможной разгерметизации системы. Это значительно уменьшает вероятность и возможные последствия взрывов, что вместе с низким давлением и повышенной теплоемкостью системы выделяет адсорбционное аккумулирование в качестве самого безопасного способа хранения природного газа.

В НИИ «Энергомашиностроение» МГТУ им. Н.Э. Баумана под руководством профессора Жердева А.А. при непосредственном участии авторов доклада был разработан и реализован экспериментальный стенд для исследования процессов заправки и выдачи природного газа из адсорбционного

аккумулятора. Фотографии данного стенда представлены на рисунке 1. В стенде реализованы несколько режимов работы: по процессу – заправка и выдача природного газа, по теплообмену при заправке – адиабатный, изотермический и низкотемпературный; по числу ступеней – одноступенчатая и многоступенчатая заправки; по скорости процессов – «быстрая» и «медленная» заправки.



Рис. 1 – Фотографии экспериментального стенда для исследования процессов заправки и выдачи природного газа из адсорбционного аккумулятора

Основные зависимости для расчета характеристик адсорбционных систем аккумуляирования представлены в работе [1]. На рисунке 2 показаны образцы моноблочного уплотненного адсорбента, созданного на основе активного угля АУ-1 [2], которые были заложены в адсорбционный аккумулятор в количестве 14 штук. Диаметр и высота каждого из моноблоков составляют около 196 мм и 100 мм соответственно. По сравнению с исходным рассыпным адсорбентом насыпная плотность структурированного адсорбента была увеличена с 0,380 до 0,725 г/см³.



Рис. 2 – Фотография образцов моноблочного уплотненного адсорбента АУ-1

С позиции энергоэффективности самой целесообразной является

многоступенчатая заправка, подробно описанная в работе [3]. Данный вид заправки отличается от классической одноступенчатой тем, что газ подается порциями на различных уровнях давлений, что позволяет не сжимать весь газ до конечного давления заправки. В этом случае экономия энергии составляет до 50-90 % по сравнению с технологией КППГ.

Заправка без отвода теплоты адсорбции – самый быстрый способ заправки, но при этом наименее эффективный. Заправка с отводом теплоты адсорбции в окружающую среду более продолжительная, но, благодаря снижению температуры адсорбента, увеличивается количество аккумулируемого газа. Низкотемпературная заправка с использованием холодильной машины, подробно описанная в работе [4], позволяет после отвода теплоты адсорбции в окружающую среду дополнительно охладить адсорбент. Охлаждение при заправке позволяет значительно увеличить количество аккумулируемого газа или снизить давление заправки.

Литература

1. Стриженов Е.М., Жердев А.А., Подчуфаров А.А., Чугаев С.С., Кузнецов Р.А., Жидков Д.А. Номограмма емкостных и термодинамических свойств адсорбционной системы аккумулирования метана // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. №12. С. 10-14
2. Стриженов Е.М., Жердев А.А., Петроченко Р.В., Жидков Д.А., Кузнецов Р.А., Чугаев С.С., Подчуфаров А.А., Курнасов Д.В. Исследование аккумулирующих характеристик по метану уплотненного адсорбента АУ-1 // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2016. №12. С. 26-31
3. Стриженов Е.М., Жердев А.А., Подчуфаров А.А., Чугаев С.С., Кузнецов Р.А. Энергосберегающая многоступенчатая заправка адсорбционной системы аккумулирования природного газа // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. №11. С. 40-44
4. Чугаев С.С., Стриженов Е.М., Жердев А.А., Кузнецов Р.А., Подчуфаров А.А., Жидков Д.А. Пожаровзрывобезопасная низкотемпературная заправка адсорбционной системы аккумулирования природного газа // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2016. №12. С. 32-38

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС ПРИ АДСОРБЦИИ ВОДЫ, АЦЕТОНА И СМЕСИ ЭТИХ ВЕЩЕСТВ

Д.С. Зайцев, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин *, А.В. Школин *
*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, 22,
* ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.
Фrumкина РАН», 119071 Москва, Ленинский проспект, 31*

Впервые проведены комплексные исследования адсорбционной деформации – сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС при адсорбции воды, ацетона и их смеси из потока газа-носителя – азота в неравновесных условиях. Проанализированы результаты этого явления.

В работе был использован микропористый углеродный адсорбент ФАС, полученный на основе фурфурола. Активные угли на основе реактопластов марок ФАС существенно превосходят серийно-выпускаемые углеродные адсорбенты на основе каменного угля и на основе торфа по своим прочностным свойствам и низкому содержанию золы при значительно большем развитии объёма адсорбирующих микропор. В работе использовали установку для исследования адсорбционной деформации твердых адсорбентов, изготовленную в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Для измерений применялся проточный дилатометр, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа-носителя. Показано, что время выхода кривых сорбострикции на максимум - индивидуально для каждого из исследованных веществ, что позволяет использовать эффект сорбострикции для выявления наличия определённых веществ в составе смеси. Результаты исследования волновой сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС при адсорбции ацетона и воды из потока газа-носителя азота позволяют сделать вывод о высокой селективности адсорбции и возможности использования адсорбента в качестве сенсора для контроля содержания этих веществ в потоке азота.

В качестве примера на рис. приведены результаты экспериментального исследования сорбострикции адсорбента ФАС при адсорбции ацетона.

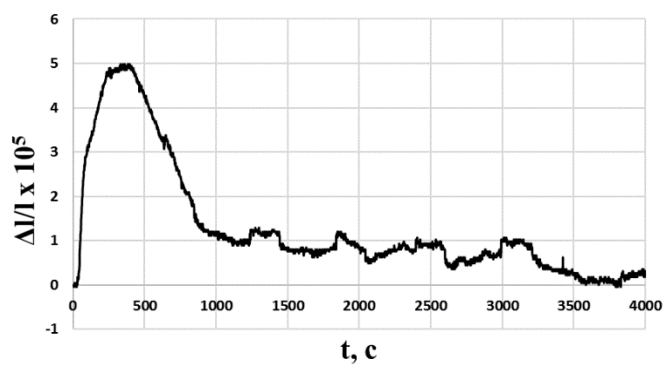


Рис. Сорбострикция ацетона при температуре 560 К.
Количество вводимого вещества в поток газа-носителя – 0,5 мл.

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗЛИЧНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ ЦЕЗИЯ, СТРОНЦИЯ, КОБАЛЬТА И ЕВРОПИЯ

В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, Е.А. Козлитин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский пр., 31, к. 4,
vmilyutin@mail.ru*

Сорбционные технологии широко используются для извлечения радиоактивных элементов из растворов и для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Как правило, с этой целью используются ионообменные сорбционные материалы: органические ионообменные смолы и неорганические сорбенты. В настоящей работе была изучена сорбция радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{152}Eu и ^{60}Co на различных адсорбентах. В качестве адсорбентов использовали активированные угли марок: **БАУ-А, КАУ, КАУ-О, СКТ-3, ДАС, ФАС, ВСК-400, МексБ, АР-Б, АГН-2**. В процессе проведения статических экспериментов определяли значения коэффициента распределения (K_d) соответствующего радионуклида в водопроводной воде г. Москва с общим солесодержанием 310-330 мг/л, общей жесткостью - 3,6-3,8 мг-экв/л, $\text{pH}=7,3-7,8$.

Для получения сравнительных результатов в аналогичных условиях проводили сорбцию радионуклидов на сильнокислотном сульфокатионите гелевого типа марки **Токем-140**, макропористом сульфокатионите марки **КУ-23**, природной монтмориллонитовой глине (**ГЛ**) и природном клиноптилолите (**КЛ**).

Значения K_d радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr на изученных сорбентах приведены в Табл.1. Полученные результаты показывают, что по эффективности сорбции радионуклида ^{137}Cs все угольные адсорбенты значительно (более чем на порядок) уступают природным минеральным сорбентам - монтмориллонитовой глине и клиноптилолиту. При сорбции ^{90}Sr значения коэффициентов распределения на угольных адсорбентах в 2-3 раза ниже, по сравнению с минеральными сорбентами и на 2-3 порядка ниже, по сравнению с окисленным активированным углем и сульфокатионитом.

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr на различных адсорбентах (водопроводная вода, Т: Ж = 1:200)

Наименование сорбента	Значения K_d , $\text{см}^3/\text{г}$	
	^{137}Cs	^{90}Sr
ДАС	3200	57
ФАС	45	42
ВСК-400	61	157
Мекс(Б)	52	153
БАУ-А	6,6E3	194
КАУ	-	22
КАУ-О	-	2,1E4
СКТ-3	-	184
МПУ-1	-	436
ГЛ	2,5E4	330
КЛ	1,1E4	580
Токем-140	1,6E3	8,7E5

Примечание: Е- показатель степени

Не наблюдается никакой корреляции между значениями удельной поверхности, адсорбционного объема и сорбционной активности адсорбентов по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr . Это связано с тем, что сорбция указанных радионуклидов протекает по ионообменному, а не по адсорбционному механизму.

Значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов ^{152}Eu и ^{60}Co на изученных сорбентах приведены в табл.2.

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов ^{152}Eu и ^{60}Co на различных сорбентах (водопроводная вода, Т: Ж = 1:200)

	Значения K_d , $\text{см}^3/\text{г}$ на сорбентах:								
	Т-140	КУ-23	БАУ	КАУ	КАУ-О	ФАС	АР-Б	СКТ-3	АГН-2
^{152}Eu	2,1E5	< 1	1,4E4	3,7E3	48	3,4E3	5,8E3	7,5E3	5,3E3
^{60}Co	4,3E5	47	4,9E3	720	180	660	1,0E3	2,2E3	980

Полученные результаты показывают, что эффективность сорбции микроколичеств радионуклидов ^{152}Eu и ^{60}Co всеми изученными угольными адсорбентами примерно одинакова и, как правило, на 1-2 порядка ниже стандартного сульфокатионита.

АДСОРБЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

А.Ю. Эльтеков, Ю.А. Эльтеков

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д.31, корп., 4,
a.eltekov@gmail.com*

Технический углерод благодаря своим уникальным свойствам находит широкое применение в производстве шин и резино-технических изделий, в лакокрасочной промышленности и как компонент, придающий пластмассам специальные свойства (электропроводность, способность поглощать различное излучение) [1].

Для создания и оптимизации свойств полимерных композиционных материалов на основе технического углерода крайне важно изучение закономерностей процесса взаимодействия макромолекул полимерного связующего с поверхностью наполнителя и управление этим процессом путем модифицирования поверхности частиц технического углерода [1 - 5].

В настоящей работе при 298 К изучена и описана в рамках монослойной модели адсорбция синтетического каучука из разбавленных растворов в н-гептане частицами технического углерода, подвергнутыми различной термической обработке с целью выяснения влияния химии поверхности наполнителя на характер взаимодействия с макромолекулами синтетического каучука.

Образец олигомерного синтетического каучука - олигобутадиеновый каучук с гидроксильными концевыми группами со средневесовой молекулярной массой $M_w = 2206$ и степенью полидисперсности $M_w/M_n = 1,4$ был синтезирован на Ярославском заводе СК (Ярославль, РФ).

В качестве адсорбентов были использованы образцы технического углерода ПМ-100 (образец С-1). Образец С-2 был получен из исходного образца С-1 путем термической обработки в токе водорода при 1000К с целью удаления кислородсодержащих функциональных групп. Образец С-3 был получен при

окислении исходного образца С-1 в аппарате с псевдоожиженным слоем. Окисление проводилось в токе воздуха при температуре 573К в течение 30 мин.

Адсорбция макромолекул синтетического каучука из разбавленных растворов в н-гептане образцами технического углерода проводили при 298 К в статических условиях [2-4]. Для изученных адсорбционных систем, включающих синтетический каучук, технический углерод и растворитель, вычислены константы уравнения изотермы адсорбции, K_p - коэффициенты распределения макромолекул каучука между поверхностной (адсорбционной) и объемной фазами, а также ΔF - изменения свободной энергии каучука при взаимодействии с образцами технического углерода.

В таблице приведены экспериментально полученные $\Gamma_{\max}$ - максимальные величины адсорбции и вычисленные значения K_p - коэффициентов распределения и ΔF - изменения суммарной энергии Гельмгольца при адсорбции макромолекул каучука из растворов в н-гептане образцами технического углерода.

Таблица. Значения $\Gamma_{\max}$, K_p и ΔF для адсорбции макромолекул каучука из растворов в н-гептане образцами технического углерода

Образец	Тип поверхности	$\Gamma_{\max}$, мг/м ²	K_p	ΔF (кДж /моль)
С-1	Исходная	0.33	2300	-18
С-2	1000 К, 60 мин	0.40	3000	-19
С-3	Окисленная в токе воздуха, 573К, 30 мин	0.38	3900	-20

При адсорбции каучука из растворов в н-гептане на всех трех образцах технического углерода, избыток макромолекул полимера наблюдается в адсорбционном растворе, по сравнению с объемным раствором, на что указывают высокие значения коэффициентов K_p . При взаимодействии макромолекул каучука с поверхностями исходного технического углерода С-1 и окисленного технического углерода С-3 из растворов в н-гептане могут возникать специфические межмолекулярные взаимодействия, по типу водородных связей, с кислородсодержащими функциональными группами

поверхности этих образцов и концевыми гидроксильными группами макромолекул каучука. В случае образца С-3 это взаимодействие проявляется сильнее, что подтверждается значениями K_p и ΔF , превышающими эти значения для образца С-1.

Показано, что термическая обработка поверхности частиц технического углерода существенно влияет на характер и энергию взаимодействия макромолекул каучука с частицами технического углерода. Удаление кислородсодержащих функциональных групп с поверхности образца технического углерода С-2 приводит к росту значений K_p и ΔF относительно образца исходного технического углерода С-1 за счет увеличения вклада дисперсионной составляющей в суммарную энергию адсорбции макромолекул каучука. Окисление поверхности образца С-3 приводит к увеличению K_p и ΔF , по сравнению с образцами С-1 и С-2, за счет увеличения вклада специфической составляющей в суммарную энергию адсорбции макромолекул каучука.

Литература

1. Tascon J. M. D. Novel Carbon Adsorbents. Amsterdam.: Elsevier, 2012. 686 p.
2. Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Ролдугин В.И. Кинетические коэффициенты адсорбции полисахаридов из водных растворов сибунитом // Коллоидн. журн. 2007. Т. 69. С. 273-276.
3. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Кинетика адсорбции макромолекул полистиролов из разбавленных растворов в метилэтилкетоне техническим углеродом // Журн. физ. хим. 2007. Т. 81. С. 699-703.
4. Эльтекова Н.А., Соколова Н.П., Горбунов А.М., Эльтеков А.Ю. Взаимодействие альбумина с поверхностями кремнеземного и углеродного адсорбентов // Физикохим. поверхн. защита материал. 2013. Т. 49. С. 397-401.
5. Суровикин Ю.В., Шайтанов А.Г., Дроздов В.А., Резанов И.В., Морозов А.Д. Влияние термоокислительной обработки на структуру и электропроводность частиц нанодисперсного технического углерода // Хим. тверд. топл. 2014. № 6. С. 67-78.

СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СОРБЦИЯ АЗОТА НЕКОТОРЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ТКАНЯМИ

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

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

Волокнистые углеродные материалы, в том числе и ткани, находят в последнее время широкое применение в различных адсорбционных и технологических процессах. Наряду с высокими кинетическими характеристиками углеродные волокна в ряде случаев показывают лабильность пористой структуры. В силу строения материала стенки щелевидных пор способны раздвигаться при попадании в них молекул адсорбатов. Такое явление наиболее вероятно при адсорбции из жидких, в частности водных, сред. Это может вносить некоторую неопределенность в параметры пористой структуры этих достаточно эффективных материалов.

В настоящем исследовании мы попытались выявить это различие, сравнивая характеристики сорбентов, определенные классическим методом БЭТ по низкотемпературной сорбции азота и по сорбции паров воды. В качестве адсорбентов были выбраны углеродные ткани, различающиеся исходным сырьем для их получения (гидратцеллюлозные УТ-1 и УТ-2 и полиакрилонитрильные ТР-3/2 и ТМ-4), методами технологической обработки (УТ-1 и УТ-2), а также способом переплетения нитей (ТР-3/2, ТМ-4). Сорбция азота при 77 К и паров воды при 20 °С были измерены на приборе AutoSorb iQC.

Полученные изотермы представлены на рис. 1 и 2, рассчитанные параметры приведены в таблицах 1 и 2.

Удельная поверхность образцов, рассчитанная методом БЭТ по низкотемпературной сорбции азота, выше, чем по парам воды (табл. 1 и 2). Параметры пористой структуры исследованных образцов рассчитывались по моделям Дубинина – Радushкевича (DR) и Дубинина – Астахова (DA). Изменения характеристик пористости при переходе от низкотемпературной сорбции азота к парам воды для этих двух моделей прямо противоположны. По Дубинину – Радushкевичу средний размер пор и объем микропор для всех

исследованных тканей при адсорбции азота больше, чем при поглощении паров воды, а энергия

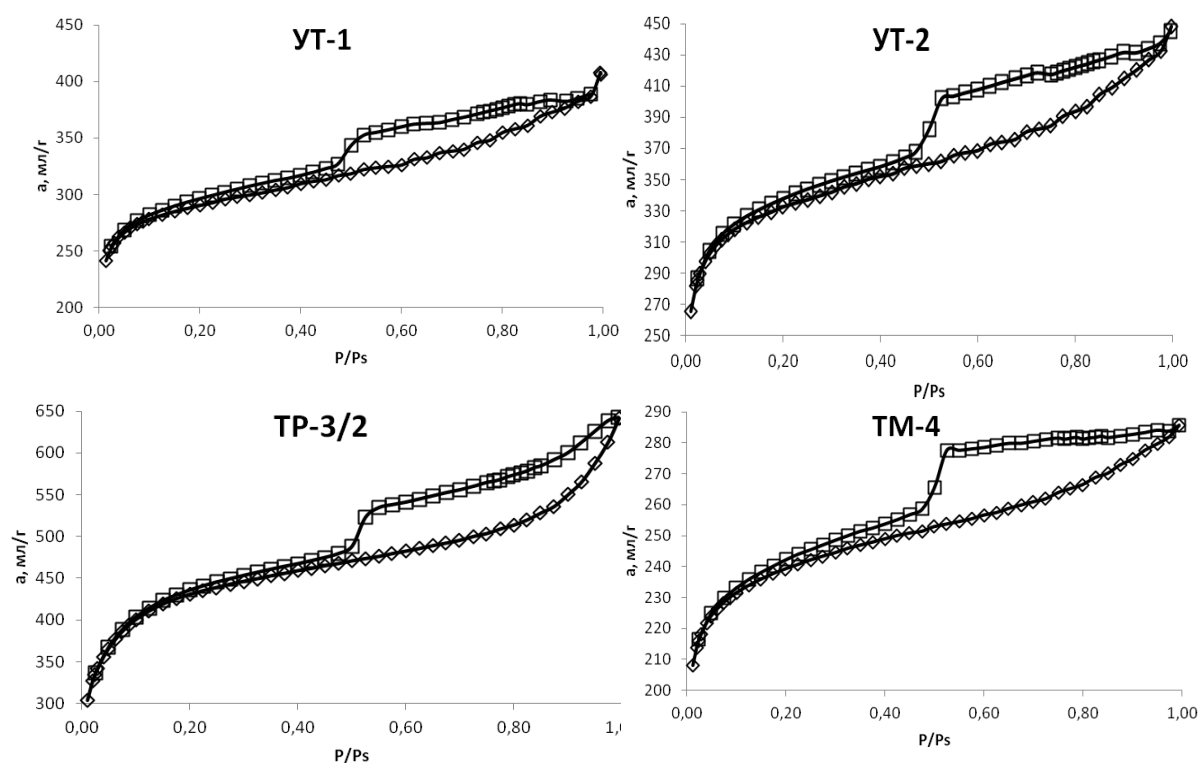


Рис. 1. Изотермы адсорбции (◇) и десорбции (□) азота при 77 К.

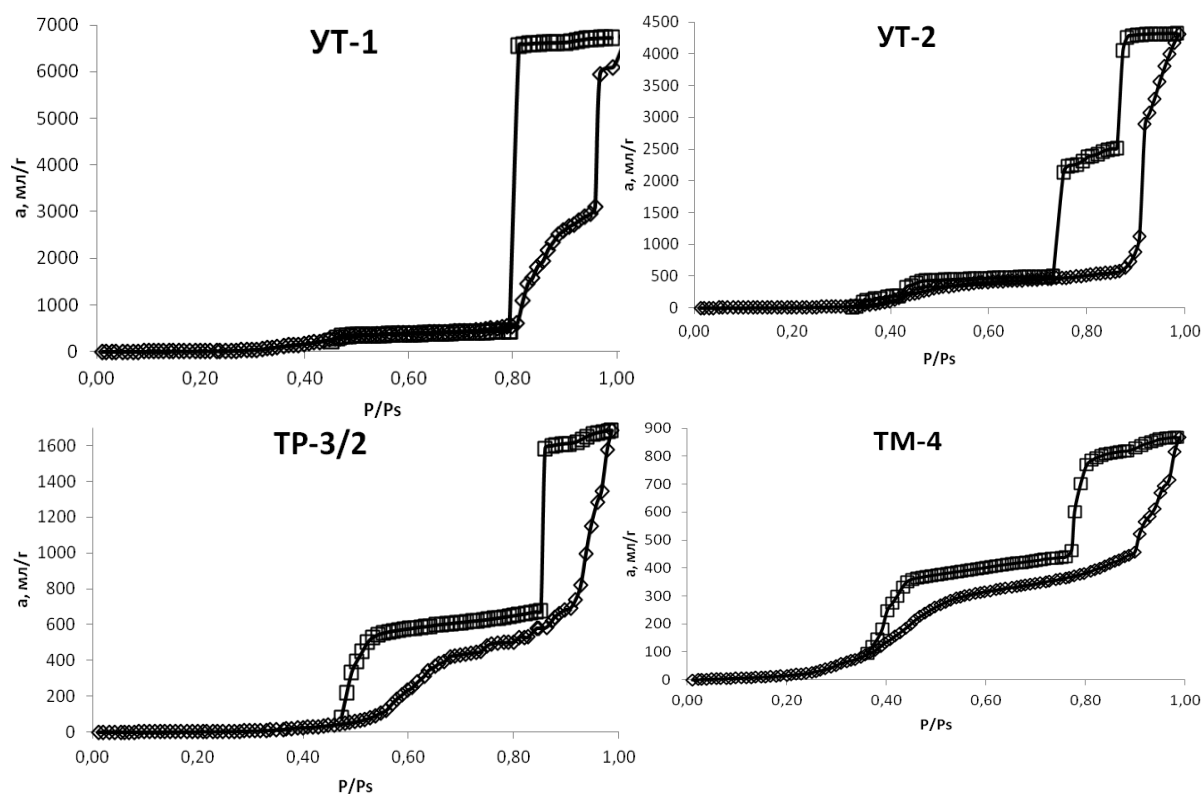


Рис. 2. Изотермы адсорбции (◇) и десорбции (□) паров воды при 20° С.

его адсорбции меньше, величина же поверхности микропор как по сорбции азота, так и по парам воды приблизительно одинаковы, за исключением ткани ТР-3/2, для которой поверхность микропор по азоту в 2,5 раза больше, чем по парам.

Таблица 1. Параметры образцов по сорбции азота.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	DR-метод				DA-метод		
		$\bar{r}_{\text{пор}}, \text{Å}$	$E, \text{кДж/моль}$	$V_{\text{мц}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{ми}}, \text{м}^2/\text{г}$	$E, \text{кДж/моль}$	$V_{\text{мц}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\bar{r}_{\text{пор}}, \text{Å}$
УТ-1	1121,972	32,418	4,010	0,578	1626,298	2,442	0,591	9,700
УТ-2	1285,423	31,168	4,171	0,647	1821,766	2,885	0,651	9,200
ТР-3/2	1612,169	35,573	3,654	0,878	2471,188	2,352	0,877	9,800
ТМ-4	943,348	24,227	5,366	0,431	1211,793	4,799	0,429	7,700

$V_{\text{ми}}$ – объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$

$S_{\text{ми}}$ – удельная площадь поверхности микропор, $\text{м}^2/\text{г}$

$S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$

$\bar{r}_{\text{пор}}$ – средний радиус пор, Å

E – энергия адсорбции, кДж/моль

Таблица 2. Параметры образцов по сорбции паров воды.

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	DR-метод				DA-метод		
		$\bar{r}_{\text{пор}}, \text{Å}$	$E, \text{кДж/моль}$	$V_{\text{мц}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{ми}}, \text{м}^2/\text{г}$	$E, \text{кДж/моль}$	$V_{\text{мц}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\bar{r}_{\text{пор}}, \text{Å}$
УТ-1	998,515	13,913	9,344	0,470	1959,763	1,006	1,126	13,00
УТ-2	348,150	13,849	9,388	0,396	1649,821	1,043	0,902	12,90
ТР-3/2	3,447	15,238	8,531	0,219	914,299	0,863	0,508	13,70
ТМ-4	247,750	12,983	10,013	0,285	1189,964	1,237	0,554	12,20

воды. Согласно же Дубинину – Астахову средние размеры пор, определенные по низкотемпературной сорбции азота меньше, чем по парам воды, как и объем микропор, за исключением образца ТР-3/2, у которого объем микропор по азоту более чем в 1,5 раза выше, чем по парам воды; энергия же адсорбции азота выше, чем паров воды.

Выпадение углеродной ткани ТР-3/2 из общих закономерностей может быть вызвано гидрофобизированностью ее поверхности, что косвенно подтверждается малой величиной $S_{\text{БЭТ}}$ по парам воды (табл. 2). В целом же можно констатировать, что переход от низкотемпературной сорбции азота к поглощению паров воды вызывает изменение параметров пористой структуры исследованных углеродных тканей. Количественная характеристика этих изменений нуждается в дальнейшем уточнении.

ПОВЫШЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ЗА СЧЕТ ВНЕДРЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

А.А. Ревина¹, Е.Б. Маркова^{1,2}, О.В. Суворова¹, М.В. Шилкина^{1,2}, Д.В. Чекмарь¹,
Н.Л. Воропаева³

¹ ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук, 119991 г. Москва, Ленинский пр., д.31

² Российский университет дружбы народов,
г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6

³ ФГБНУ Всероссийский научно-исследовательский институт рапса,
398037, г. Липецк, ул. Боевой проезд, 26

E-mail: Alex_revina@mail.ru

Представлены данные по сравнению физико-химических и каталитических свойств активных углей (РАУ) из растительного сырья *топинамбура*, *рыжика*, *пшеницы*, *рапса* и образцов этих углеродных материалов после адсорбции НЧ Fe, полученных в обратно мицеллярных растворах (ОМР) методом химического восстановления ионов металла в присутствии флавоноида кверцетина, в качестве восстановителя, и молекулярного кислорода [1].

Изучение механизма формирования НЧ Fe и определение изменений концентрации НЧ в ОМР после контакта с поверхностью адсорбента проводилось методом UV-VIS спектрофотометрии (спектрофотометр U-3310 Hitachi). Анализ полученных результатов показал, что все угли из природного сырья являются хорошими адсорбентами, однако характер, кинетика адсорбции и соответствующие изменения спектров оптического поглощения НЧ Fe в ОМР зависят от вида природного адсорбента и времени выдерживания его в растворе.

Для оценки каталитической активности полученных углеродных нанокомпозиов из природных углей с наночастицами железа была выбрана реакция дегидрирования пропана. Диапазон исследуемой температурной области крекинга пропана составлял от 298 К до 1143 К. Увеличение температуры процесса выше 1143 К приводит к мгновенному зауглероживанию катализатора из-за образования смол и тяжелых углеводородов. После проведения реакции через устройство отбора пробы отбирали 0,125 мл газовой смеси и подавали для

анализа на хроматограф. Полученные при каталитической конверсии результаты сравнивали с данными термического крекинга. В ходе проведенных исследований впервые была установлена каталитическая активность катализаторов в виде природных углей, содержащих наночастицы железа. При термическом крекинге пропана, образование продуктов начиналось выше 773К. Конверсия пропана при 873К составляла всего 2%, при использовании природных углей с нанесенными наночастицами железа увеличилась до 35%.

Наноккомпозиты из всех использованных углей проявили высокую каталитическую активность, при этом наибольшую каталитическую активность в процессе дегидрирования проявляет АУ № II, допированный наночастицами железа (рис.1)

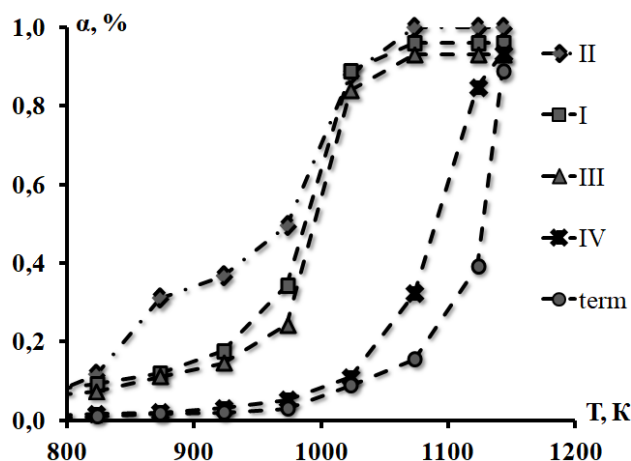


Рисунок 1. Степень превращения пропана на природных углях допированных наноразмерными частицами железа:

I – топинамбур/НЧFe, II - рыжик/НЧFe, III - пшеница/НЧFe, IV - рапс/НЧFe .

В плане селективности, по сравнению с термокрекингом, образование легких олефинов происходит выше на 5%, что можно связать с положительным воздействием как данной подложки, так и наноразмерного допанта НЧ Fe.

Установлено, что зависимость по каталитической активности хорошо коррелирует с количеством кислотных центров в исходных образцах углей.

Литература

[1]. Ревина А.А.. Патент РФ № 2312741. Бюл. № 35. 20.12.2007.

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕРЁЗОВЫХ ОПИЛОК И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

М.А. Архилин, Е.А. Стафеева, В.В. Самсонова, Н.И. Богданович
*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
163002, г. Архангельск, ул. Набережная Сев.Двины 17, ВШЕНиТ*
m.arhilin@narfu.ru, n.bogdanovich@narfu.ru

В мире активно идёт разработка порошкообразных адсорбентов, обладающих магнитной восприимчивостью. Основными преимуществами таких адсорбентов являются высокая скорость проведения процесса и лёгкость отделения адсорбента от очищаемой среды методом электромагнитной сепарации. В настоящее время для получения МВА используются различные способы. Наиболее часто в научной литературе упоминаются модифицирование активного угля магнитными наночастицами, пиролиз синтетических полимеров в присутствии солей железа, никеля или кобальта либо пиролиз металлополимеров, модифицирование природных материалов и объектов, покрытие магнитных частиц мезопористым углеродом, совместная активация углеродсодержащего сырья с ZnCl_2 и FeCl_3 (III) и так далее [1].

Предлагаемый способ отличается своей простотой и заключается в пиролизе органического сырья в присутствии оксида железа (III). При этом оксид железа выполняет функции активирующего агента и предшественника магнитоактивных компонентов (магнетит, цементит и альфа-железо). В процессе пиролиза железо восстанавливается до различных, в том числе магнитовосприимчивых соединений, при этом способствуя выгоранию части углерода с образованием пористой структуры.

В данном исследовании была получена серия ферромагнитных адсорбентов (ФМА) на основе отходов переработки древесины, а именно, берёзовых опилок (БО). Для получения ФМА фракцию опилок размером менее 1 мм смешивали с порошком оксида железа (III). После перемешивания производили размол полученной смеси в ступке, основной целью которого являлось равномерное перемешивание компонентов. Полученную смесь подвергали нагреву в кварцевой трубке, пиролиз проходил в атмосфере

собственных парогазов [1]. Эксперимент проводили методом планированного эксперимента, варьируемыми факторами были выбраны дозировка оксида железа $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, температура пиролиза $T_{\text{пир}}$ и продолжительность τ . План эксперимента представлен в таблице 1.

Таблица 1. План эксперимента

Фактор	Уровни варьирования факторов				
	-1,682 (- λ)	-1	0	+1	+1,682 (+ λ)
$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %, X_1	40	44	50	56	60
$T_{\text{пир}}$, °C, X_2	900	910	925	940	950
τ , мин, X_3	20	24	30	36	40

Выходными параметрами были выбраны адсорбционные свойства: адсорбционная активность по метиленовому голубому $A(\text{МГ})$, по иоду $A(\text{I}_2)$, по водяному пару $A(\text{H}_2\text{O})$ и по парам гексана $A(\text{Г})$, а также относительная магнитная восприимчивость ОМВ.

По полученным данным (таблица 2) были получены уравнения зависимости в кодированных значениях переменных факторов, уравнения оказались адекватными: критерий Фишера не превысил табличных, или критических значений.

Уравнения регрессии для серии ФМА БО:

$$A(\text{МГ}) = 110 - 29X_1 + 17X_3 - 17X_1X_3 + 5,6X_2^2$$

$$A(\text{I}_2) = 878 + 57X_1 + 95X_2 + 89X_3 + 78X_1X_2 - 49X_2X_3 - 60X_3^2$$

$$A(\text{Г}) = 138 - 4,6X_1 + 18X_2 + 3,4X_3 + 7,5X_1X_2 + 4,6X_1X_3 - 3,6X_1^2$$

$$A(\text{H}_2\text{O}) = 72 - 5,5X_1 - 3,8X_2 - 8,6X_2X_3 + 28X_1^2 + 3,3X_3^2$$

$$\text{ОМВ} = 69,2 - 6,9X_1 + 14,6X_2 + 12,3X_3 - 6,1X_2^2.$$

Анализируя полученные уравнения, можно найти оптимальные условия получения сорбентов в исследуемом интервале варьирования факторов и, соответственно, максимальные значения выходных параметров (таблица 2). По данным из таблицы 2 видно, что максимальное значение адсорбционной активности по метиленовому голубому составляет 244 мг/г, что превышает минимальные требования ГОСТа к ближайшему аналогу – осветляющему углю

ОУ-Б (220 мг/г). При этом магнитная восприимчивость близка к максимальной (109% против 110%). Для лёгкого отделения адсорбента методами магнитной сепарации необходимо значение ОМВ, близкое к 100%. Поэтому, анализируя вышеуказанные уравнения, найдём условия, в которых достигаются одновременно высокие значения для адсорбции азота из раствора и ОМВ.

Таблица 2. Области условного оптимума для адсорбентов

Выходной параметр	Максимальное значение параметра	Единица измерения	Условия получения адсорбента			ОМВ, %
			$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	$T_{\text{пир}}$, °C	τ , мин	
A(MГ)	244	мг/г	40	950	40	109
A(I ₂)	1063	мг/г	40	900	40	60
A(Г)	190	мг/г	60	950	40	86
A(H ₂ O)	129	мг/г	40	900	40	60
ОМВ	110	%	40	940	40	110

Как видно из таблицы 2, оптимальные условия для обоих параметров отличаются лишь температурой пиролиза. Подбирая температуру, заметим, что при 920°C A(I₂) = 900 мг/г, что в 1,5 раза выше требований по адсорбции иода для немагнитного аналога – активного угля БАУ-А (600 мг/г), при этом ОМВ такого адсорбента будет составлять 96,5%.

Таким образом, синтезированные по предложенному способу адсорбенты обладают хорошими адсорбционными и магнитными свойствами и являются перспективными материалами с точки зрения науки и техники.

Литература

1. Архилин М. А., Богданович Н. И. Адсорбционные и магнитные свойства магнитовосприимчивых адсорбентов, полученных на основе гидролизного лигнина // ИВУЗ. «Лесной журнал». 2016. № 2. С. 131-140.

**КОМПОЗИТ «LiCl/МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ»
ДЛЯ АДсорбЦИОННОГО ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОЙ ЭНЕРГИИ:
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ**

А.Д. Грекова¹, Л.Г. Гордеева¹, В. Бранкато², А. Фразика², М.В. Соловьева¹,
Ю.И. Аристов¹

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

² *Институт передовых энергетических технологий им. Никола Джордано,
98126, Италия, Мессина, ул Санта-Лючия, 5
e-mail: grekova@catalysis.ru*

Истощение ископаемых топлив и ухудшение экологической обстановки на планете делают развитие энергосберегающих технологий особенно актуальным. Адсорбционное запасаение тепла (АЗТ) – одна из перспективных технологий, позволяющих эффективно использовать возобновляемые источники энергии [1]. В основе АЗТ лежат обратимые процессы эндотермической десорбции (стадия запасаения тепла) и экзотермической адсорбции (стадия выделения тепла). Для дальнейшего развития АЗТ необходимы новые адсорбенты с высокой тепло-аккумулирующей способностью (ТАС). Недавно для этих целей был предложен композитный сорбент воды «LiCl/(многостенные углеродные нанотрубки)» (LiCl/МУНТ), характеризующейся высокой ТАС (до 1,7 кДж/г), в условиях цикла суточного запасаения тепла при температурах сорбции 35°C, испарения - 5°C, регенерации - 75-85°C и конденсации - 15°C [2]. Несмотря на эти обнадеживающие параметры, новый материал представляет собой порошок, что затрудняет его использование.

Целью данной работы является: 1) гранулирование композита LiCl/МУНТ с использованием поливинилового спирта (ПВС) в качестве связующего; 2) исследование сорбционного равновесия гранулированного композита с парами воды и оценка его ТАС; 3) изучение динамики сорбции воды методом большого температурного скачка (БТС) [3] в условиях цикла суточного АЗТ; и 4) оценка удельной мощности запасаения и выделения тепла.

Методом пропитки гранул МУНТ, сформованных с ПВС, синтезирован композит LiCl/МУНТ/ПВА с содержанием соли 55 мас.%. Универсальные

изотермы сорбции воды $w(\Delta F)$ на LiCl/МУНТ/ПВА имеют S-образную форму со ступенями, которые обусловлены образованием гидратов $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$) (Рис. 1).

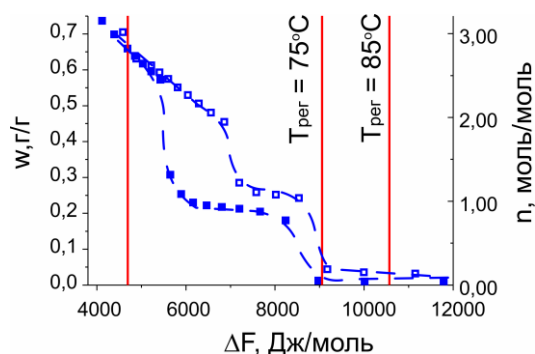


Рисунок 1. Универсальные изотермы сорбция (■) и десорбция (□) воды для LiCl/МУНТ/ПВА. Прямые показывают границы цикла при температуре регенерации $T = 75^\circ\text{C}$ и $T = 85^\circ\text{C}$.

В условиях цикла материал поглощает 0,6 г воды/г композита. Сорбированная вода практически полностью удаляется при температуре 85°C , что позволяет запастись тепловой энергией с низким температурным потенциалом. Из данных сорбционного равновесия оценена ТАС нового композита, которая составила 2,1 МДж/кг в условиях цикла суточного АЗТ, что превосходит соответствующие значения (0,1-0,9 МДж/кг) для других адсорбентов, предложенных для этого приложения (силикагель, цеолиты, AlPO-18, SWS-1L и др.) [1].

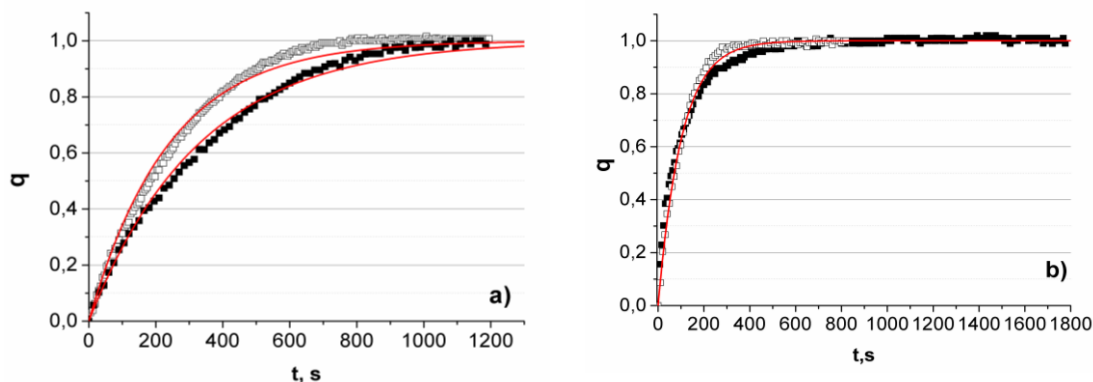


Рисунок 2. Кривые сорбции/десорбции воды на/с LiCl/МУНТ/ПВА - символы, аппроксимация - линии: (а) сорбция $P = 0.88 \text{ kPa}$, $\Delta T = 65\text{-}35^\circ\text{C}$; (b) десорбция, $P = 1.23 \text{ kPa}$, $\Delta T = 46\text{-}85^\circ\text{C}$. Закрытые символы 0.8-0.9 мм, открытые - 0.4-0.5 мм.

Кинетические кривые сорбции воды на гранулах LiCl/МУНТ/ПВС размером 0,8-0,9 мм и 0,4-0,5 мм удовлетворительно описываются уравнением (рис. 2)

$$q(t) = w(t) / w_{\text{fin}} = 1 - \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где $w(t)$ и w_{fin} - количество воды, поглощенной композитом за время t и в равновесии, соответственно; τ – характерное время сорбции. Показано, что τ изменяется в интервале от 90 до 300 с для изученных конфигураций сорбент/теплообменник. Скорость сорбции для гранул 0,4-0,5 мм выше, чем для гранул 0,8-0,9 мм. В то же время, скорость десорбции для рассмотренных конфигураций не зависит от размера гранул (рис. 2). Данный факт, возможно, связан с более высоким давлением паров воды на стадии десорбции, позволяющим преодолеть диффузионные затруднения, появляющиеся с увеличением размера гранул. На основе полученных данных по динамике сорбции воды композитом оценена удельная мощность $УМ_{0,8} = 0,8\Delta w_{\text{fin}}\Delta H_{\text{адс}}/(t_{0,8})$ стадий запасаения и выделения тепла для конверсии $q = 0,8$, где $t_{0,8}$ - продолжительность стадии. Для стадий запасаения и выделения тепла $УМ_{0,8} = 3\text{-}4$ кВт/кг и 10 кВт/кг, соответственно. Другими словами, для реализации цикла с тепловой мощностью 2 кВт требуется 500-700 г сорбента, что представляет большой практический интерес.

Таким образом, благодаря высоким значениям ТАС и УМ композитный сорбент LiCl/МУНТ/ПВС является перспективным материалом для АЗТ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041110045-9).

Список литературы:

1. Yu N., Wang R.Z., Wang, L.W. // Progress in Energy and Combustion Science. 2013. V. 39. P. 489–514..
2. Grekova A., Gordeeva L., Aristov Y. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2016. V. 155, P. 176-183.
3. Sapienza A., Santamaria S., Frazzica A., Freni A., Aristov Yu. // Applied Energy. 2014. V. 113. P. 1244-1251.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДА, ВСТРОЕННЫМИ В АМОРФНУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ

Ю.Г. Кряжев, И.В. Аникеева, М.В. Тренихин
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
г. Омск, 644100, ул. Нефтезаводская, 54
email: carbonfibre@yandex.ru

Перспективным направлением развития современного материаловедения является синтез нанокomпозиционных материалов путем введения в структуру материала наноразмерных частиц. Встраивание наноразмерной фазы в состав материала может придавать ему характерные для нее специфические свойства. Кроме того, встроенные в структуру материала наночастицы могут оказывать неаддитивное влияние на физико-механические свойства полученного композита, что объясняется их высокой поверхностной энергией, реакционной способностью и усиливающими взаимодействиями между элементами структуры. Встраивание наночастиц в углеродную матрицу затруднено тем, что различные модификации углеродных материалов нерастворимы и нетермопластичны. Это затруднение может быть преодолено соответствующим подбором полимерного предшественника углерода.

Нами развивается подход к синтезу углеродных нанокomпозитов, на основе карбоцепных хлорполимеров, которые, как было показано в предшествующих исследованиях [1-3], при щелочном дегидрохлорировании легко образуют обогащенные углеродом полимеры с системой сопряжения – поливинилены, способные к карбонизации при относительно низких температурах (200 - 400 °С). Перспективность указанного подхода была экспериментально подтверждена для двух вариантов встраивания углеродных наночастиц в поливиниленовую матрицу с целью получения углерод-углеродных нанокomпозитов:

1) введение дисперсии углеродных наночастиц в реакционную среду при дегидрохлорировании исходного хлорполимера в органическом растворителе в присутствии оснований (в течение 6 ч) с последующими стадиями соосаждения и термообработки полученных композиций с нанодисперсными добавками;

2) использование механоактивированного дегидрохлорирования хлорполимера при его совместной механообработке в присутствии щелочи и модифицирующей наноразмерной добавки.

В качестве карбоцепных хлорполимеров нами использовались промышленно доступные поливинилхлорид (ПВХ) и хлорированный ПВХ. О реализации первого из указанных подходов сообщалось ранее на примерах введения наноглобулярного углерода (НГУ) [4] и графеноподобных частиц (на основе восстановленного оксида графита) [5] в состав конечного композиционного материала. В указанных случаях образование нанокомпозитов с углеродными наночастицами, распределенными в аморфной углеродной матрице, было подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии. Возможность развития пористой структуры полученных материалов была показана при их активации в среде CO_2 при 900°C , при этом были получены микро-, мезопористые материалы с удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}}$ от 500 до $1700 \text{ м}^2/\text{г}$.

Механохимическое дегидрохлорирование ПВХ в присутствии КОН или LiOH (1:1 масс.) осуществляли в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при следующих параметрах механообработки: ускорение шаров 60g, мощность вводимая шарами 100 Вт/г. В качестве нанодисперстной углеродной добавки использовали НГУ - электропроводящий технический углерод марки П 267Э (5% масс. от ПВХ). Найденное оптимальное время механообработки составило 5 - 10 мин. Продукт механообработки подвергали карбонизации в инертной среде при 400°C с последующей отмывкой водой в аппарате Сокслета – для удаления неорганических примесей.

Данные электронной микроскопии свидетельствуют, что при механоактивации ПВХ и последующей термообработке образуются углерод-углеродные нанокомпозиционные материалы, в которых конгломераты углеродных наночастиц встроены в аморфную углеродную матрицу (рис.1). Средний размер НГУ в составе композита составляет 23,5 нм, межслоевое расстояние – 0,38 нм, что соответствует характеристикам исходного

технического углерода. Таким образом, в принятых условиях механообработки не наблюдается изменения структуры наноразмерного компонента.

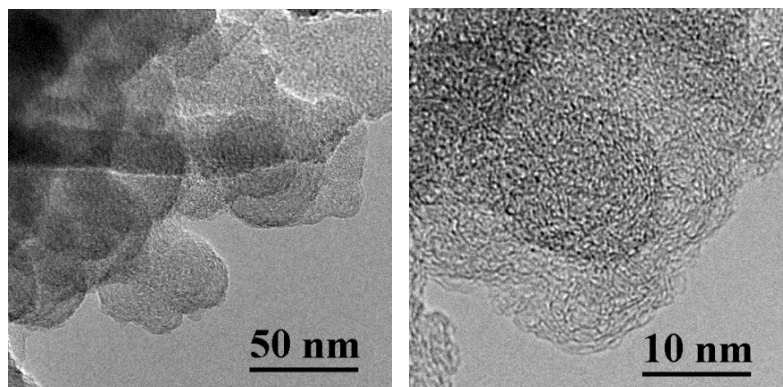


Рис. 1. Результаты ПЭМ карбонизованного до 400 °С продукта совместной механообработки ПВХ – КОН - П 267Э.

Результаты энергодисперсионного рентгеновского полуколичественного элементного анализа подтверждают образование углеродных материалов, в которых содержание остаточного хлора не превышает 0,5 % масс, т.е. на 2 порядка ниже содержания хлора в исходном ПВХ.

Таким образом, использование приема механоактивации исходных компонентов позволяет получать углеродные нанокомпозиты, исключая длительный процесс дегидрохлорирования хлорполимера в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг. по направлению V. 46, проект V.46.1.4. (госрегистрация в системе ЕГИСУ НИОКТР: АААА-А17-117021450094-4) с использованием оборудования Омского регионального ЦКП СО РАН.

Литература

1. Ю.Г. Кряжев, С.С. Букалов, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 418.
2. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, Н.В. Антоничева и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 4. С. 366.
3. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, Е.С. Мартыненко и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2015. 12. С. 2919.
4. Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. // ХТТ. 2012. № 4. С. 70.
5. Ю.Г. Кряжев, Ю.М. Вольфович, В.П. Мельников, А.Ю. Рычагов и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 266.

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГРУППЫ

Ю.М. Вольфович, Д.А. Бограчев, А.Ю. Рычагов, В.Е. Сосенкин
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071, Ленинский пр. 31. E-mail: yuvolf40@mail.ru

1. Введение

Одним из перспективных накопителей энергии являются электрохимические суперконденсаторы (ЭХСК), основанные на электродах с высокоразвитой поверхностью, основная часть энергии в которых запасается в двойном электрическом слое (ДЭС). Наиболее распространенным типом электродов, используемых в ЭХСК, являются электроды на основе активированных углей (АУ). ЭХСК имеют много преимуществ перед аккумуляторами: практически бесконечная циклируемость, существенно более высокая удельная мощность, сравнительная дешевизна, возможность работы в широком диапазоне температур, экологичность и др. Важным преимуществом ЭХСК перед аккумуляторами является принципиальная возможность получения энергетического КПД, приближающейся к 100%. Как известно, в АУ имеется большое количество поверхностных групп. Эти группы принимают участие в квазиобратимых редокс-реакциях и вносят свой вклад в емкость ЭХСК. В данной работе была разработана модель с учетом емкости ДЭС и псевдоемкости реакций поверхностных групп..

2. Описание модели

Уравнение переноса заряда в электролите можно записать в виде:

$$\frac{\partial}{\partial x} (k^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial x} (k_D^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c_s}{\partial x}) + (j^{\text{Li}} + j^{\text{C}}) = 0 \quad (1)$$

где $k^{\text{eff}} = \varepsilon^{\alpha_i} k(c)$ - эффективная проводимость электролита в порах электродов, определяемая согласно соотношению Арчи, ε - пористость, α_i - показатель степени Арчи, j^{ad} - ток адсорбции, определяемый кинетикой типа Батлера-Фолмера с учетом изотермы адсорбции Фрумкина :

$$j^{ad} = Si_0 \left(A_1 \frac{c}{c_{10}} (1-\theta) \exp(-\alpha g \theta) \exp\left(\frac{\alpha \eta F}{RT}\right) - A_2 \theta \exp((1-\alpha) g \theta) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \eta F}{RT}\right) \right) \quad (2)$$

где i_0 - ток обмена на гидрофильной поверхности, η - перенапряжение, c - концентрация электролита, константы, θ - доля заполненной поверхности, A_1 и A_2 определены так, чтобы при концентрации c_{10} заполнение адсорбированными ионами было θ_0

$$A_1 = (1-\theta_0)^{-1} \exp(\alpha g \theta_0) \quad (3)$$

$$A_2 = \theta_0^{-1} \exp(-(1-\alpha) g \theta_0) \quad (4)$$

Ток заряжения ДЭС выражается как

$$j^C = SC \frac{\partial(\varphi_e - \varphi_s)}{\partial t} \quad (5)$$

SC - произведение удельной гидрофильной поверхности (S) на удельную емкость (C) ДЭС, φ_s потенциал в твердой фазе.

Уравнения диффузии электролита записывается, как

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^{eff} \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{(1-t_+)(j^{ad} + q_i j^C)}{F} = 0 \quad (6)$$

где $D^{eff} = \varepsilon^{\alpha_i} D$ - эффективный коэффициент диффузии ионов, $q_i = \pm 1$ в зависимости от электрода.

Уравнения проводимости в твердой фазе:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{eff} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right) - (j^{Li} + j^C) = 0 \quad (7)$$

где σ^{eff} - эффективная проводимость твердой фазы электрода

Уравнение для заполнения поверхности поверхностными группами:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{j^{ad}}{SQ_\theta F}, \quad (8)$$

Q_θ - удельная молярная емкость адсорбции на истинной поверхности.

В расчетах измеряемый потенциал вычисляется, как

$$V = \varphi_s \Big|_{x=0} - \varphi_s \Big|_{x=2*L_{ele}+L_{sep}} - IR_c \quad (9)$$

где R_c - контактное сопротивление токоотвода. Вышеописанная система уравнений решалась с соответствующими граничными и начальными условиями.

3. Эксперимент

В данной работе были использованы композитные углеродные электроды на основе АУ Norit DLC Supra 30. Исследование пористой структуры АУ электродов проводилось разработанным нами методом эталонной контактной порометрии (МЭКП). Из порометрических исследований для угля Norit следует, что величина полной удельной поверхности равна $1580 \text{ м}^2/\text{г}$, а для гидрофильных пор $940 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. Примеры расчетов по модели

Рассчитанные и измеренные гальваностатические кривые представлены на рис.1.

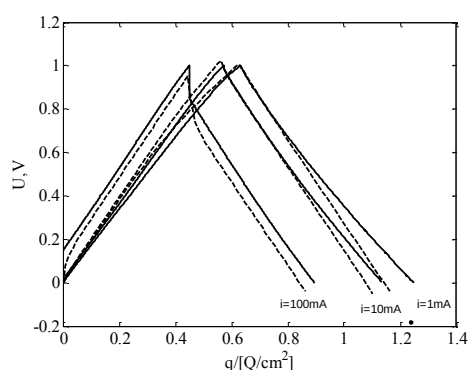


Рис. 1. Примеры сравнения циклов заряжения/разряжения в координатах заряд-напряжение в эксперименте (сплошные кривые) и теории (пунктирные линии) при разных токах для электродов с АУ Norit

Из рис. 1 видно, что имеет место удовлетворительное согласие между соответствующими расчетными и экспериментальными кривыми, что свидетельствует о корректности принятой модели. На рис. 2 приведены рассчитанные и экспериментальные зависимости КПД от тока.

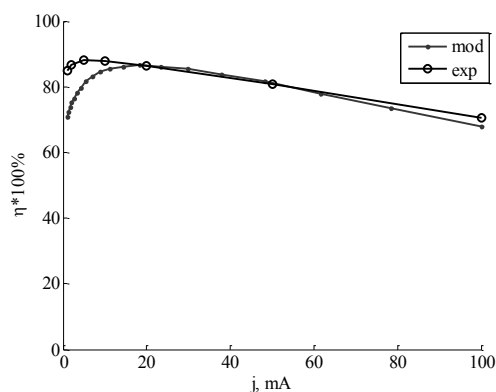


Рис. 2 Зависимости КПД от тока в эксперименте и теории для ЭХСК на основе АУ Norit.

Как видим из рис.2, имеет место удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными кривыми. Очень важным является наличие максимумов на кривых зависимости КПД от тока. Это объясняется, во-первых, тем, что при очень малых токах существенный вклад в полную емкость вносит псевдоемкость редокс-реакции поверхностных групп, и во-вторых, при больших токах величина КПД снижается за счет омических потерь. В области же максимума основной вклад в емкость вносит емкость ДЭС.

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННИКОВ И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Ю.М. Вольфович¹, В.Е. Сосенкин¹, Ю.С. Дзязько², В.М. Огенко²,
Т.В. Мальцева²

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, 119071, Москва, Россия, yivolf40@mail.ru*

²*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН
Украины, пр. акад. Палладина 32/34, 03142, Киев, Украина*

Разработан метод синтеза нанокompозитов, в состав которых входят адсорбенты различной природы: гидратированные оксиды многовалентных металлов, в частности, гидратированный диоксид циркония (ГДЦ) и восстановленный графен (ВГ, ≈ 40 слоев). Метод синтеза включал получение золя гидроксокомплексов циркония (размер преобладающих частиц – 6 нм) и ультразвуковую активацию. Преимущество нанокompозита на основе ГДЦ и ВГ перед известными неорганическими сорбентами заключается в способности концентрировать не только неорганические ионы, но и органические молекулы. В отличие от углеродных материалов, нанокompозит представляет собой механически прочные крупные гранулы размером до 1 мм, что дает возможность использовать их в адсорбционных колоннах. В противоположность известным двухкомпонентным нанокompозитам, материал характеризуется гомогенным распределением частиц графена в неорганической матрице, что обуславливает воспроизводимость его функциональных свойств.

Нанокompозит исследован методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Гидрофильная и гидрофобная пористость изучена при помощи эталонной контактной порометрии (рис.). Добавки графена не влияют на микропористость ГДЦ, а мезо- и макропористость нанокompозита зависят от растворителя. Если в качестве рабочей жидкости используется вода, нанокompозит, в отличие от немодифицированного ГДЦ, демонстрирует 4 дополнительных пика на дифференциальных порограммах в интервале $\log r = 0.2-3$ (нм). Следует особо отметить наличие регулярных гидрофильных пор при $\log r = 1.3$ (нм). В среде октана формируются нерегулярные поры.

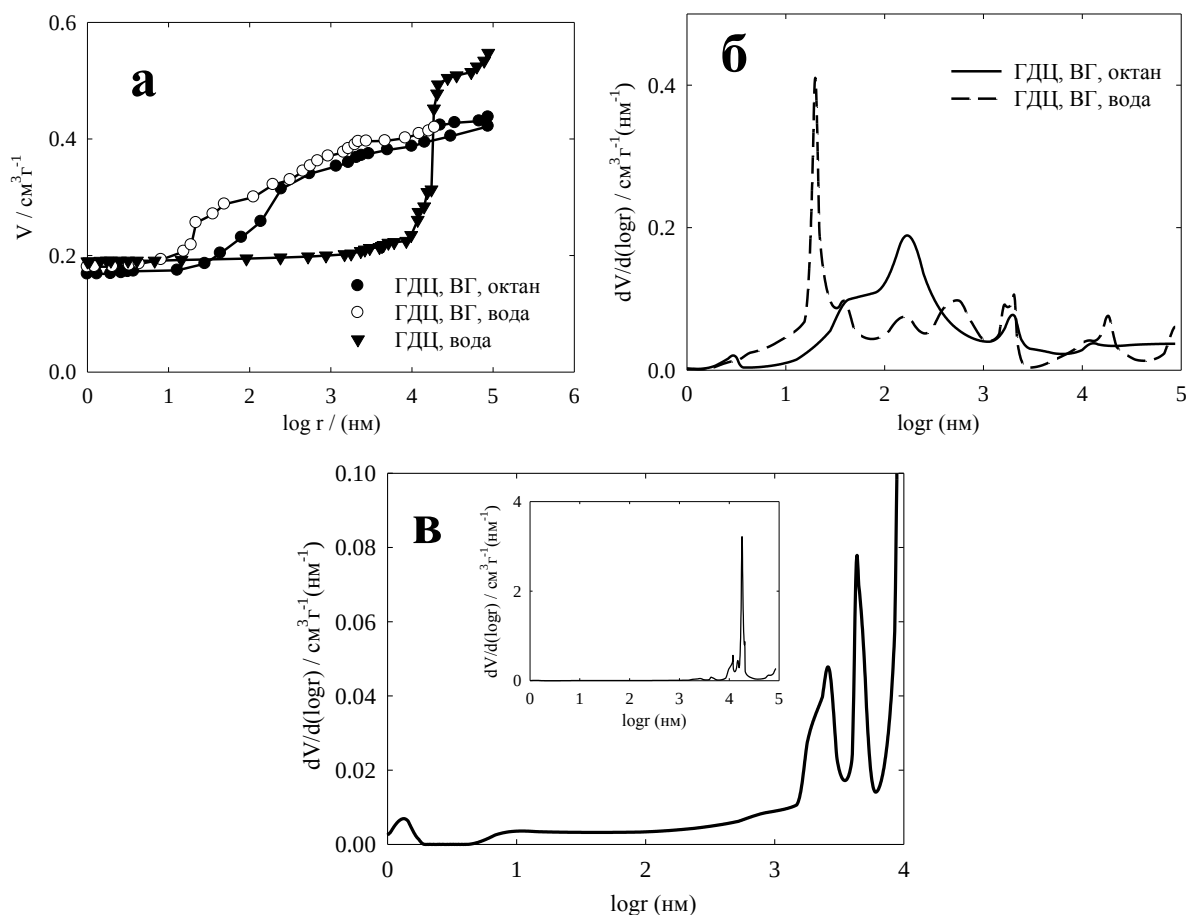


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные распределения объемов пор по радиусам для нанокompозита (а, б) и ГДЦ (в, рабочая жидкость – вода).

Исследованы закономерности адсорбции таких пестицидов как хизалофоп-П-этил [(R)-2-[4-(6-[хлоро-2-хиноксалинил)окси]фенокси]пропионовой кислоты этиловый эфир, эфир 2,4-Д кислоты-2-этилгексиловый, [(2RS,3SR)-1-[3-(2-хлорфенил)-2,3-эпокси-2-(4-фторфенил)пропил]-1H-1,2,4-триазол]. В частности, промоделированы изотермы адсорбции, полученные при различных соотношениях адсорбент-суспензия. Установлено, что скорость адсорбции определяется химическим взаимодействием адсорбента и адсорбата.

**МЕТОД ХИМИЧЕСКОГО КАПСУЛИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ
СЛОЯМИ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДНЫХ
АМИНОВ С ИОНАМИ ИЛИ НОЛЬВАЛЕНТЫМИ МЕТАЛЛАМИ .**

А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, М.П. Шабанов, Е.М. Морозова,
Г.А. Петухова, А.М. Горбунов, А.К. Новиков, И.Я. Полякова,
В.Н. Титова, А.А. Явич, И.И. Бардышев, А.А. Алешин
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 3, корп.4

Разработан метод химического капсулирования материалов с группами, через которые осуществляется пришивка слоя (ПВХ материалы, ткань из целлюлозы, гидросиликата магния или углерода, никель и сплавы меди с активированной поверхностью). Для этого золь из частиц активного угля с сорбированным ПВХ в растворе смеси ТГФ, бензилового спирта и триэтаноламина. наносят на поверхность материала или пропитывают материал, удаляют ТГФ и проводят прививку ПВХ к частицам активного угля. Строение и свойства макромолекулярных сеток из ПВХ определяется природой реагента, сшивающего участки ПВХ. В случае использования глицинатов натрия или калия в стенках пор, примыкающих к порам угля, образуются слои электроно- и катионопроводящие. При использовании этаноламиновых или глицинатных комплексов никеля, меди, железа и других металлов с последующим восстановлением до ноль-валентного состояния слои электропроводны и каталитически активны. Это позволяет формировать материалы с активными порами с металл-катионными и координационными группировками. В таких порах в материалах в виде катодно- или анодно-поляризованных мостиках возможно превращения адсорбированных веществ с транспортированием продуктов реакции.

**СИНТЕЗ ПВХ МАТЕРИАЛОВ С ПОРИСТЫМИ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫМИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ СЛОЯМИ ИЗ
АКТИВНОГО УГЛЯ С
ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ**

А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, М.П. Шабанов Е.М. Морозова.

Г.А. Петухова, А.М. Горбунов, А.К. Новиков, И.Я. Полякова,

И.И. Бардышев, А.А. Алешин

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 3, корп.4.

Разработан синтез ПВХ материалов с пористыми электропроводными люминесцирующих слоями из активного угля с привитыми макромолекулярными циклическими этаноламинами или глицинатами натрия или калия. Первоначально в условиях механического измельчения угля в растворе ПВХ в смеси ТГФ, бензилового спирта и триэтаноламина готовится золь из частиц активного угля, в которых сорбированы участки ПВХ. Размер частиц от 0.2 до 6 мкм. Отношение ПВХ – уголь изменяется от 1.14:1 до 0.3:1. Золь наносят на поверхность. При испарении ТГФ на пленке формируется сплошной слой, частично проникающий в поверхность пленки. Для прививки ПВХ к углю используют реакцию $\text{-->C-OH} + \text{Cl-C--} + \text{A} \rightarrow \text{-->C-O-C--} + \text{HCl}$, где -->C-Cl – группа звена ПВХ, А – триэтаноламин. Превращение привитых ПВХ в циклические амины проводят реакциями ПВХ с этаноламином или глицинатом натрия или калия. Группировки угля, связанные через эфирные группы радикалами, включающими окси- и аминогруппы, являются структурными аналогами ряда органических люминофоров. Частицы угля, объединяемые циклическими этаноламинами, находятся на расстояниях, при которых возможно движение электронов в слое. Электропроводность слоя зависит от его толщины. Сорбционная емкость зависит от содержания угля и природы заместителей в циклических аминах.

**ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В
МАТЕРИАЛАХ С ПОРИСТЫМИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫМИ
ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ СЛОЯМИ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЯ С
ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ЭТАНОЛАМИНАМИ**

Е.М. Морозова, А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, М.П. Шабанов,
Г.А. Петухова, А.К. Новиков, И.Я. Полякова, И.И. Бардышев, А.А. Алешин
ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Пористые люминесцирующие слои из активного угля с привитыми макромолекулярными циклическими этаноламинами, пришитые к подложкам можно рассматривать как композиционные сорбенты. Поверхность слоя формируют внешние поры со стенками из сеток сочлененных циклических этаноламинов. К ним через полости циклов примыкают внутренние поры с такими же стенками, концы которых состыкованы с порами угля, через полости циклов, люминесцирующих группировок. Сорбционными методами и методом люминесцентной спектроскопии выявлены особенности поглощения и десорбции паров и жидких гексана, бензилового спирта, декана, бензола, толуола, 1,4-диоксана и диметилсульфоксида в указанные слои, пришитые к пленке ПВХ, к целлюлозным волокнам или волокнам гидросиликата магния. Установлено, что сольватация стенок пор при сорбции жидких растворителей сказывается на спектрах люминесценции. Во всех случаях изменяется структура полос и положение их максимумов, а так же происходит частичное тушение люминесценции. При десорбции часть растворителей не удаляется. Структурные элементы стенок пор связывают эти молекулы в комплексы «хозяин – гость». Спектры слоя с неудаляемым растворителем отличаются от спектра исходного и сольватированного слоев. Предположено, что сорбция в слоях образование таких комплексов в порах со стенками из циклических этаноламинов и структур, обеспечивающих прививку.

SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM GEORGIAN NATURAL ALUMINUM SILICATES

V. Tsitsishvili, N.Dolaberidze, M. Nijaradze, N. Mirdzveli, and K. Ebralidze
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry at Tbilisi State
University, 31 A.Politkovskaia str., 0186 Tbilisi, Georgia*
v.tsitsishvili@gmail.com

Works on the synthesis of zeolites and zeolite-like materials, which began in the 1960s, continue to this day, only now the priority is not to get large regular crystals, but high-dispersed samples and so-called nano-zeolites, as well as hollow and hierarchical structures, simulating the morphology of natural zeolites endowed with secondary porosity and having both micro and mesopores. Another reason for continuing researches on zeolite synthesis is the need to use inexpensive local raw materials and relatively simple methods that do not require large financial and energy costs.

The clinoptilolite of the Dzegvi deposit has been mined in Georgia since the 1970s, the Khekordzula and Tedzami plots have been developed to a large extent since the Chernobyl disaster, and newly investigated sites are processing today mainly. In our studies we use samples from the Rkoni plot, belonging to the Na,K,Ca,Md-form of HEU type natural zeolites, and characterized by $\text{Si}/\text{Al} = 4.2$ and relatively high content of sodium. The Rkoni clinoptilolite was used for preparation of the MOR and other type zeolites in the absence of seeds and organic templates.

The volcanic-sedimentary analcime from the Gelati deposit, Western Georgia, has $\text{Si}/\text{Al} = 2$ and high content of sodium, it was re-crystallized in the LTA type zeolite.

Phillipsite-containing Eocene rocks were discovered in Georgia firstly at the northern fringe of the Akhaltsikhe depression, along with other zeolites, and then in Guria (Western Georgia). The Akhaltsikhe phillipsite has $\text{Si}/\text{Al} = 2.7$ and relatively high content of calcium and magnesium, it was applied for the synthesis of hydrophilic nano-sized zeolite of the NaX type.

Georgian natural volcanic glass perlite from the Paravani Lake (Southern Georgia) deposit has a relatively high silicon content ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.7$), and in its

cation composition potassium prevails. The Paravani perlite was used to produce a **FER** type medium pore molecular sieve able to sorb small nonpolar organic molecules (benzene, toluene, and cyclohexane), the ready-to exchange Li-form ferrierite was obtained.

Processing of raw in target material includes following steps:

Preparation & pretreatment of raw material includes grinding of rock to the necessary sizes (usually 0.063-1.0 mm); in some cases washing by diluted solution of hydrochloric (up to 0.025N) or other weak acid, leading to “enrichment” of samples at the expense of complete removal of organic and partial removal of mineral impurities was applied for natural zeolites. Usually the pre-processing was the room-temperature treatment of prepared material with hydrochloric acid under stirring; for the selection of the acid concentration the resulting Si/Al ration and the content of metals was taken into account; the X-ray powder diffraction measurement was used for confirmation of amorphous character of obtained homogeneous compound washed by water before the complete disappearance of Cl^- ions, and dried at 100-105°C.

Preparation of suspension, gel formation & aging. Water suspension of amorphous material is prepared with such a solid to liquid ratio, so that the water content is rather high to ensure viscosity and other physical-chemical parameters suitable for crystallization process. Prepared suspension is processed by water solution of hydroxide (NaOH or LiOH), thus it is necessary to pick up not only concentration of a solution and its quantity, but also temperature and duration of gel aging. General characteristics of target material are in strong dependence on the chemical composition ($\text{kMe}_2\text{O}:\text{mSiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{nH}_2\text{O}$, $\text{Me}=\text{Li,Na}$) of gel prepared for aging and crystallization: the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio determines the type of microporous structure to be produced, and application of hydroxide gives possibility to prepare nearly monocationic forms; water molecules are compulsory units to built zeolite structure and play a significant role.

Crystallization of aged gel at normal pressure and relatively low temperatures (<110°C) was carried out in the Teflon flasks at 100-110°C using shaking bath; crystallization at elevated pressure and temperature was carried out in the autoclave, in order to uniformize the temperature during the process, it is preferred that the crystallization be carried out with stirring. The temperature and duration of

crystallization process affect to crystalline sizes – low-temperature prolonged synthesis gives high quality large crystals, high-temperature fast crystallization is a way to produce “nano-zeolites” and their fibrous aggregates.

Separation and cleaning are carried out after completing the crystallization, separation of produced crystalline material from the mother liquor was carried out by filtration, solid material was cleaned by water until pH 8.0-8.5, and dried at 90-100°C. Synthesis of mordenite-like materials according to described procedure was carried out from the Rkoni clinoptilolite; chemical composition of gels was characterized by high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratios, but it is impossible to prepare materials with high aluminum content by this way. However, preparation of synthetic zeolite material of the **LTA** type was realized by two-stage re-crystallization of the same HEU type natural zeolite firstly to the sodalite (**SOD**) structure, and then in the target structure: **HEU** $\rightarrow$ **SOD** $\rightarrow$ **LTA**; separation of intermediate **SOD** product, new gel formation, and its aging have been included in procedure. Study of re-crystallization of natural analcime in the **LTA** type product showed that for the production of zeolites with high content of aluminum it is necessary to ensure high alkalinity of the reaction mixture; at low temperatures the zeolites with high water content are produced.

Chemical composition of raw materials and obtained zeolites was determined by elemental (Spectromom 381L plasma, Perkin-Elmer 300 atomic absorption spectrometers) and energy dispersive X-ray (Oxford Instruments X-Max 20 analyzer) analyses, samples have been characterized by the X-ray powder diffraction patterns (DRON-4), IR spectra (Perkin-Elmer FTIR 10.4.2), SEM images (Jeol JSM6510LV scanning electron microscope), surface area, porosity, and gas sorption parameters (Micromeritics ASAP-2020).

In summary, the proposed methods of zeolite synthesis from natural silica-alumina raw material and inexpensive reagents are characterized by the relative rapidity, low energy expenditures, and low Sheldon’s factor E.

НАНОПОРИСТЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

М. Б. Алехина, А. О. Дудолодов, К. А. Чумак

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

При адсорбционном разделении воздуха для получения кислорода применяются цеолиты разных типов, главным образом, типов X и LSX.

При адсорбции на цеолитах имеет место селективная адсорбция азота с обогащением газовой фазы кислородом. После поглощения азота из адсорбера выходит смесь кислорода и аргона, отношение в ней компонентов такое же, как в атмосферном воздухе. В кислородобогащенном потоке остается примерно 5 об. % аргона, поэтому поиск адсорбентов, проявляющих селективность к аргону, является актуальной задачей. Эффективность адсорбционного разделения смеси веществ определяется избирательными свойствами адсорбента. В качестве меры избирательности адсорбции используют коэффициент разделения.

В работе были получены и исследованы адсорбенты различных типов, способные к селективной сорбции аргона. Поиск и отбор был проведен среди образцов высококремнистых цеолитов и их форм, модифицированных наночастицами переходных металлов, а также образцов модифицированной монтмориллонитовой глины (Al-PILC) и аэрогелей на основе альгината кальция и диоксида кремния, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками.

Методика выбора адсорбента была разработана для проекта технологической схемы процесса PSA для получения чистого кислорода. Получение кислорода предполагается в две ступени: на первой ступени – удаление из воздушной среды азота, на второй – удаление аргона. Первая ступень представляет собой два адсорбера, заполненные цеолитом типа X или LSX. Кислородобогащенный поток, полученный на 1 ступени, поступает в адсорбер второй ступени, заполненный адсорбентом, селективным к аргону. При давлении (абсолютном) на стадии продуцирования 0,62 МПа парциальные давления компонентов в этой смеси равны: кислород – 0,59 МПа; аргон – 0,03

МПа. Значения величин адсорбции, определенные интерполяцией изотерм адсорбции кислорода и аргона приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Величины равновесной адсорбции кислорода и аргона на исследованных адсорбентах при значениях их парциальных давлений в смеси O_2 -Ar.

№ п.п.	Адсорбент	Равновесная адсорбция O_2 при 25 °С и 0,59 МПа, $см^3/г$	Равновесная адсорбция Ar при 25 °С и 0,03 МПа, $см^3/г$	K_p
1	ЦВМ	18	1	1,1
2	Al-PILC	24	1	0,8
3	Ag/NaY	10	2	3,9
4	Co/ZSM-5	46	3	1,3
5	Cu/NaY(УЗ/ИПС)	24	2	1,6
6	Ag/NaY(УЗ/ИПС)	33	3	1,8
7	Alg-Ca + 30 мас. % МУНТ	55	3	1,1
8	SiO_2 + 0,9 мас. % МУНТ	37	6	3,2

Значения коэффициента разделения были рассчитаны как соотношения коэффициентов Генри, G_{Ar}/G_{O_2} . Из табл. 1 следует, что наибольшим значением коэффициента разделения смеси аргон-кислород на стадии продуцирования обладал адсорбент Ag/NaY.

Для описания адсорбции компонента смеси также было использовано понятие коэффициента распределения K_i . Значения коэффициентов распределения аргона и кислорода определяли согласно формуле: $K = a/c$, где a – величина равновесной адсорбции аргона или кислорода на образце при соответствующем значении парциального давления; c – концентрация аргона или кислорода в смеси. Коэффициенты распределения кислорода и аргона при 0,62 МПа (K_B) и 0,1 МПа (K_D) для всех образцов представлены в табл. 2.

Как следует из результатов расчета, наименьшими значениями коэффициентов распределения кислорода на стадиях «продуцирования» и «обратной продувки» обладали образцы аэрогелей.

Таблица 2

Коэффициенты распределения кислорода и аргона при 0,62 МПа (K_B) и 0,1 МПа (K_D) для всех образцов адсорбентов

№ п. п.	Адсорбент	Коэффициент распределения O_2 , m^3/m^3		Коэффициент распределения Ar , m^3/m^3		$K_D(Ar)$ / $K_B(Ar)$
		0,62 МПа	0,1 МПа	0,62 МПа	0,1 МПа	
		K_B	K_D	K_B	K_D	
1	ЦВМ	11,5	1,8	11,9	2,2	0,2
2	Al-PILC	16,4	2,6	26,0	4,0	0,1
3	Ag/NaY	8,6	1,4	16,2	2,2	0,1
4	Co/ZSM-5	27,7	4,5	35,8	5,6	0,2
5	Cu/NaY(УЗ/ИПС)	15,4	2,4	24,2	3,1	0,1
6	Ag/NaY(УЗ/ИПС)	28,4	4,6	48,9	6,7	0,1
7	Alg-Ca + 30 мас.% МУНТ	2,3	0,4	4,7	0,7	0,2
8	SiO_2 + 0,9 мас.% МУНТ	3,9	0,6	4,0	0,8	0,2

Наименьшее количество адсорбента в адсорбере потребуется для образца, имеющего самое высокое значение $K_B(Ar)$. В нашем случае это образец Ag/NaY(УЗ/ИПС). Отношение $K_D(Ar)/K_B(Ar)$ дает оценку расхода кислорода на обратную продувку с учетом объема адсорбера. Минимальный расход для образцов Al-PILC, Ag/NaY, Cu/NaY(УЗ/ИПС) и Ag/NaY(УЗ/ИПС). Таким образом, учитывая количество адсорбента и расход газа на обратную продувку, по предварительному анализу лучшим адсорбентом для второй ступени установки PSA является цеолит NaY, модифицированный наночастицами серебра, вне зависимости от способа получения.

Работа выполнена в соответствии с планами секции сорбционных явлений Научного совета по физической химии РАН 2013-2017 г.г., тема 2.15.3 Ц «Поиск селективного по аргону адсорбента на основе цеолитов или цеолитоподобных структур для разделения воздуха адсорбционным методом» и тема 2.15.4.М «Исследование физико-химических свойств природных глинистых материалов, а также продуктов их модификации и возможности их практического применения».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В КАЧЕСТВЕ НАНОДОБАВОК В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Г.П. Цинцкаладзе, Р.Е. Схвитаридзе, Т.В. Шарашенидзе, М.Г. Зауташвили.,
М.А. Дзагания, Н.В. Пирцхалава, М.Н. Бурджанадзе
*Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили, Институт
физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили. Тбилиси, Политковская
31, 0186, Грузия E-mail: giorgi_tsintskaladze@yahoo.com*

Формирование структурных композиционных материалов высокого качества является основной задачей современного материаловедения, где в качестве наномодифицирующих добавок, в основном, используются мелкодисперсные оксиды кремния и алюминия различного происхождения. Одной из интересных минеральных добавок может быть цеолит, особенно природный цеолит. Природные цеолиты представляют собой кристаллические гидратированные алюмосиликаты. Структура их кристаллической решётки содержит пустоты, которые заняты свободнодвижущимися ионами и молекулами воды. В отличие от синтетических цеолитов, природные цеолиты характеризуются вторичной пористостью, т.е. наличием мезопор, размеры которых превышают 10нм [1]. Посредством термической обработки возможно изменить их мезопористую структуру, т.е. провести наномодифицирование, в результате чего получается высокоактивная нанодобавка [2].

Эксперименты показали, что размеры частиц добавок цемента находятся в прямой связи с диффузионными свойствами полученной субстанции. Чем больше размер молекул добавки, тем больше вязкость и не меняется скорость диффузии. Добавки, размер молекул которых мал, замедляют ионную диффузию.

Так как цеолиты отличаются высокими адсорбционными свойствами, их введение в состав цеолита увеличивает расход воды, что нежелательно при производстве бетона. Поэтому нашей задачей было создание такой наномодифицирующей добавки, в которой была бы уменьшена адсорбция воды.

В отличие от других минеральных добавок, цеолиты характеризуются низкой термической стабильностью, поэтому при их обработке до определённой

температуры возможно частичное разрушение структуры цеолита. Это выражается в разрыве длинных цепочек структуры цеолита, в некоторых случаях, в уменьшении пористости и росте поверхностного объёма. Всё вышесказанное свидетельствует о частичной аморфизации цеолита, т.е. происходит так называемая «термическая наномодификация» цеолита.

Термографическое исследование образцов проводилось при постоянном давлении ($P/P_s=0,4$) водяных паров при комнатной температуре. Термические кривые клиноптилолитов в интервале температур 60-700°C характеризуются эндоэффектами, которые обусловлены дегидратацией образцов. Максимум скорости дегидратации находится около 160°C. Выделение адсорбированной воды происходит постепенно. При дальнейшем нагревании наблюдается высокотемпературный эндоэффект в интервале 600-700°C. Этот эффект соответствует выделению той воды, которая связана с цеолитом физически в виде гидроксидов и выделяется только после структурных изменений [3]. Общая потеря массы составляла 14,8%. Изучение термических свойств показало, что исходный образец после нагревания при 300°C восполняет 89% потерянной воды. При нагревании до 500°C восполняется 63%, при 600°C – 37%, а при нагревании до 700°C – восполняется лишь 3% первоначально потерянной воды.

Структурные изменения в образце, происшедшие в результате термической обработки, были изучены и при помощи ИК спектроскопии. Содержание цеолитной фазы в образце устанавливалось изменением вторичных структурных единиц в цеолите. Для улучшения качества различных строительных конструкций с успехом применяются пластификаторы и суперпластификаторы, которые являются специальными жидкими добавками, приготовленными на основе модифицированных полимеров. При введении в состав бетона они уменьшают расход воды, упрощают процесс обработки, увеличивают прочность и однородность бетона и т.п.

После дегидратации цеолита при 400°C его нанопоры наполняли жидкими пластификаторами – Sikament – MIRSON и Sikament FFN. Процесс длился 48 часов. В Таблице представлены результаты тестирования цементов, содержащих наномодифицированные пластификаторами цеолиты. После

наномодифицирования методом ИК спектроскопии изучали изменения, имеющие место в кристаллической решётке клиноптилолита. Эксперимент показал, что структура клиноптилолита после наномодифицирования существенно не меняется, хотя налицо структурная деформация каркаса.

Для подтверждения данного вывода нами была изучена адсорбция воды как на исходных, так и на наномодифицированных образцах клиноптилолита. Результаты адсорбции показали, что если адсорбция исходных образцов была 4,75ммоль/г, то после наномодификации адсорбция значительно уменьшилась: в одном случае она составляла 1,84ммоль/г, а в другом случае 1,53ммоль/г. Этим было подтверждено, что органические пластификаторы, после наномодификации, частично блокируют входы в каналы, чем и объясняется уменьшение адсорбции водяных паров.

Таблица. Итоги тестирования цементов, содержащих наномодифицированные пластификаторами цеолиты.

Серия	Состав цемента				Тонкость помола, остаток на сите № 008	Водный р-р цемента вода/цемент	Время схватывания, час/мин		Предел прочности на сжатие, кг/см ² 28 дней
	Клин-кер	Гипс	Цеолит, 400°С	Пластификатор			начало	конец	
I	75	5	20		10	30,0	2-40	4- 00	300
II	75	5	20	1% Sikament MR-50	10	26,7	2-00	3-20	360
III	75	5	20	1% Sikament -32N	10	26,7	2-25	3-50	370

Литература

1. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.P. Natural Zeolites.- London, Ellis.Horwood, 1992, 295p.
2. Цинцкаладзе Г.П., Схвитаридзе Р.Е., Кешелава Б.Ф., Татарашвили Г.Ш., Шарашенидзе Т.В., Бурджанадзе М.Н., Возможность наномодифицирования природных цеолитов // Georgian Engineering News, #2, 2009, с.102-105.
3. Цинцкаладзе Г.П., Чарквиани М.К., Цицишвили Г.В., Грязнова З.В., Нефёдова А.Р. Исследование инфракрасных спектров эрионита, шабазита и клиноптилолита. ЖФХ, т. LIX. 1985, с.385-389.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ФИЛЬТР ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Н.А. Осипова, Т.К. Квернадзе, Л.К. Джапаридзе, Ц.С. Габелия, Э.Ш. Салуквадзе
*Тбилисский Государственный Университет им.Ив. Джавахишвили. Институт
физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили. 0186 Тбилиси, ул.*

*Политковская 31. Грузия
kvernadzetamar@yahoo.com*

Сточные воды являются одним из самых активных загрязнителей окружающей среды, тем более, что в наш индустриальный век, когда количество производственных отходов стремительно растет, а риск их попадания в водоемы возрастает. На этом фоне трудно переоценить актуальность очистки воды, особенно в местах расположения горнообогатительных и химических предприятий, так как в силу технологических процессов именно там, как правило, наблюдается попадание в сточные воды тяжелых металлов столь вредных для окружающей среды и живых организмов. Одним из звеньев различных технологических схем очистки сточных вод является фильтрование. В ряде работ показаны способы очистки сточных и дренажных вод с применением, в качестве сорбентов, активированного угля, кварцевого песка, синтетических и природных цеолитов. Подавляющее большинство фильтрующих материалов, используемых в данное время в водоочистных сооружениях, являются синтетическими. Вместе с тем совершенно напрасно обойдены вниманием природные сорбенты. Речь идет о природном минерале – цеолите, который является дешевым, широко распространенным, легко доступным и эффективным фильтрующим материалом.

Природный минерал цеолит относится к классу каркасных алюмосиликатов, ему принадлежит лидерство по совокупности полезных свойств, таких как сорбционные, селективно-ионнообменные, молекулярно-ситовые и каталитические. Цеолит используется в технологических процессах очистки и доочистки сточных и дренажных вод. Развитая удельная поверхность, хорошие адгезионные, адсорбционные и ионообменные свойства цеолитов дают возможность извлекать с их помощью из очищаемой жидкости взвешенные

коллоидальные и растворенные вещества органического и неорганического происхождения, в том числе ионы аммония, тяжелые металлы и радионуклиды. Цеолит, как ионообменник катионного типа, извлекает из воды тяжелые металлы и по сравнению с синтетическими смолами обладает повышенной избирательностью к ионам цезия и стронция. Целью данной работы является изучение возможности применения Грузинского природного цеолита для снижения минерализаций сточных вод и извлечения нежелательных токсичных примесей путем повышения адсорбционной активности сорбента. В качестве адсорбента применяли клиноптилолит Грузинского месторождения «Хекордзули» и ломонтит «Ботаникури», характеризующиеся наибольшей адсорбционной активностью. Для достижения цели были приготовлены комбинированные фильтровальные колонки (диаметром 5см., высотой 20см.) заполненные адсорбентами в следующей последовательности: кварцевый песок промытый 1N HCl и прокаленный при температуре 200⁰С высотой 5см., гранулы клиноптилолита (0.5-1.0мм.) промытые 1N раствором HCl и прокаленные при температуре 200 - 250⁰ С (высота слоя – 5см.), гранулы природного ломонтита (2-2.5мм) промывали и сушили при температуре 200⁰ С, а гранулы клиноптилолита (2-2.5мм.) промытые 1N раствором HCl сушили при температуре 200-250⁰ С. Для приготовления водородной формы гранулы клиноптилолита и ломонтита содержащие около 90% кристаллической фазы помещались в круглодонную колбу и заливались 1N раствором соляной кислоты в расчете 1 объем сорбента на 10 объемов раствора. Колбу с обратным холодильником помещали в песочную баню и кипятили содержимое в течении 4-ех часов. Таким образом было обработано 200см³ сорбента зернением 0.5-1,0мм. и 2-2.5мм. Готовый сорбент загружался в стеклянную колонку с внутренним диаметром 5мм. Проба воды сточного стока в количестве 4 литров последовательно пропускалась через колонку со скоростью 5мм./мин. В результате установлено, что использование водородной формы клиноптилолита и ломонтита значительно улучшает катионный состав фильтрата. Анализ для определения катионов и анионов как в сточных водах, так и фильтрате проводился на хроматографе марки “SHIMADZU CDD-

10Avp/10ASP”. Полученные результаты показали, что содержание катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} а так же ионов SO_4^{2-} и Cl^- уменьшилось на 40% вместе с тем содержание таких нежелательных ионов как Pb^{2+} , Fe(сум.), Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} уменьшается от 100 до 50%.

Результаты проведенной работы показали перспективность использования местного природного клиноптилолита и ломонтита (в частности H^+ - формы) в качестве фильтрующего материала для очистки сточных вод. С учетом же экономической составляющей практическое применение фильтров, созданных на основе Грузинского природного цеолита, должно быть более актуальным.

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НАНОПОРАХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Т.М. Рощина, Н.К. Шония

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: 2474747@mail.ru; natalyashonija@gmail.com*

Химическое модифицирование поверхности различных оксидов, включая нанопористые кремнеземы, относится к незаменимым методам создания новых материалов, применяемых в различных вариантах современной хроматографии, сорбции, катализе и других областях [1]. В случае необходимости синтеза на поверхности привитых соединений сложного строения с помощью проведения ряда последовательных химических превращений в поверхностном слое в качестве предшественников используют ограниченное число силанов и, главным образом, аминоалкил- и галогеналкилсиланы [1].

Целенаправленный синтез сложных конечных продуктов химического модифицирования требует систематического изучения адсорбционных свойств поверхности не только исходного носителя, но и полученного на его основе химически модифицированного кремнезема - прекурсора для дальнейшего модифицирования. Если адсорбционным характеристикам аминокремнеземов посвящены многочисленные работы, то сведения о поверхностных свойствах привитых бромалкилсиланов до сих пор относятся к малоизученной области. Краткая аннотация наших работ [2, 3], посвященных изучению кремнеземов с бромпропильными покрытиями, приведена в [1, С. 397].

В докладе представлены результаты исследования свойств поверхности нанопористого кремнезема (эффективный радиус пор 20 нм, удельная поверхность $s_{уд}$ 97 м²/г), модифицированного 3-бромпропилтрихлорсиланом с образованием привитого слоя полимерного типа, а также обобщение закономерностей, связывающих природу привитых функциональных групп, в основном бром- и аминопропильных, и термодинамические характеристики адсорбции (ТХА).

Согласно данным по адсорбции азота модифицирование

бромпропилсиланом не влияет на величины $s_{уд}$ образцов ($95 \text{ м}^2/\text{г}$), но сопровождается снижением константы C уравнения БЭТ: 100 на исходном носителе SiO_2 , 55 на образце Br-5 (концентрация привитых бромпропильных групп $N \approx 4.9 \text{ нм}^{-2}$), в то время как для образца NH_2 -5, также с привитым слоем полимерного типа и близкой концентрацией привитых групп ($N \approx 4.7 \text{ нм}^{-2}$), приготовленного модифицированием SiO_2 3-аминопропилтриэтоксисиланом, $C = 44$ и $s_{уд} = 71 \text{ м}^2/\text{г}$.

Определение ТХА насыщенных углеводородов с помощью метода газовой хроматографии при малых заполнениях поверхности показало, что на бромкремнеземе Br-5, как и на дополнительно силанизированном триметилхлорсиланом образце Br-5*, константы Генри K_{Γ} и теплоты адсорбции q выше, чем на исходном носителе, а стандартные энтропии адсорбции ΔS^0 снижаются, что для Br-5* выражено сильнее. Вероятно, дополнительные гидроксилы у атома кремния, образующиеся при модифицировании кремнезема трифункциональным силаном, принимают весьма активное участие в дисперсионном взаимодействии. Образование на поверхности аминопропильного слоя полимерного типа практически не влияет на ТХА молекул, способных только к дисперсионным взаимодействиям: K_{Γ} , q и ΔS^0 n -алканов почти не изменяются при переходе от SiO_2 к аминокремнезему. Различия в свойствах бром- и аминокремнезёмов можно объяснить, если учесть, что поляризуемость атома брома почти в два раза выше, чем аминогруппы. Кроме этого к особенностям привитых аминосоединений относится возможность формирования «арочной» структуры привитого слоя за счет взаимодействия NH_2 -групп с остаточными и/или вновь образованными силанолами поверхности, что уменьшает участие в адсорбционном процессе обоих типов групп.

Для обсуждения механизма удерживания в системах с участием модифицированных кремнезёмов и насыщенных углеводородов исследовали сорбцию молекул с одинаковым числом атомов углерода, но с различным пространственным строением: адамантан (АД), транс-декалин (Д) и декан (C_{10}). Известно, что отдельные звенья циклических молекул АД и Д удалены от

поверхности раздела газ – твердое тело. Поэтому на плоской поверхности, например, на ГТС, АД и Д удерживаются намного слабее, чем C_{10} , молекула которого в наиболее выгодной для взаимодействия конформации может контактировать с поверхностью всеми звеньями. На SiO_2 C_{10} также адсорбируется сильнее, чем циклические соединения. Однако различия в адсорбции АД, Д и C_{10} малозаметны. Вероятно, это связано с шероховатостью, кривизной поверхности аморфных кремнеземов, образованной беспорядочно расположенными кремний-кислородными тетраэдрами. Модифицирование аминосиланом практически не сказывается на порядке выхода данных соединений. На бромкремнеземах порядок выхода иной: циклические углеводороды выходят позже декана. Подобная картина наблюдается и при растворении в жидких фазах, например, на OV-1, когда форма и размер молекулы оказывают лишь второстепенное влияние, а основное значение имеет различие в давлении насыщенных паров соединений.

Таким образом, анализ полученных результатов указывает на то, что в механизме удерживания на кремнеземах с бромпропильными группами существенное значение имеет проникновение адсорбированных молекул в привитой слой. В противоположность этому, полимерный аминопропильный слой обладает более жесткой структурой с ограниченной конформационной подвижностью привитых аминопропильных групп, и в этом случае, по видимому, доминирует адсорбционный механизм удерживания.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии на 2018 г. 18 - 03-460 – 15

Литература

1. *Химия привитых поверхностных соединений.* / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003.
2. *Рощина Т.М., Давыдов В.Я., Тимошик М.С. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 4. С. 236.
3. *Рощина Т.М., Коханов О.В., Власенко Е.В., Фадеев А.Ю.* // Труды IX Международной конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии «Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции» (к 100-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина). Москва: ГНЦ РФ «Ниопик». 2001. С. 250.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПОЛЯРНОСТИ БРОМПРОПИЛКРЕМНЕЗЕМОВ ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ДАНЫМ

Т.М. Рощина, Н.К. Шония

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: 2474747@mail.ru; natalyashonija@gmail.com*

Существует достаточно большой набор подходов, позволяющих оценить с помощью метода газовой хроматографии (ГХ), полярность поверхности материалов, т.е. вкладов электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий, образования водородной связи в адсорбцию и, следовательно, их селективность к разным классам органических соединений.

В работе сопоставлены адсорбционные свойства малоизученных материалов [1] - кремнеземов с химически привитыми бромпропильными группами: образцов Br-5 (концентрация привитых групп $N \approx 4.9 \text{ нм}^{-2}$) и Br-5* (Br-5, дополнительно обработанный триметилхлорсиланом), а также образца Br-2 с $N \approx 2 \text{ нм}^{-2}$, и кремнеземов, полученных модифицированием трифункциональными силанами с аминогруппой NH_2 [2] и октильной цепью C8 с близкой плотностью прививки ($N \approx 4.4\text{-}4.7 \text{ нм}^{-2}$), и C8* (образец с дополнительной силанизацией) [3].

Применение температурных зависимостей относительных констант Генри $\ln K_{\text{отн}}$ для молекул со сравнительно близкими размерами и поляризуемостями, включая такие традиционные пары, как бензол-гексан или диэтиловый эфир-пентан, дало возможность охарактеризовать роль π -связей или водородных связей в межмолекулярных взаимодействиях. Показано, что дополнительная силанизация существенно снижает $\ln K_{\text{отн}}$ для пары диэтиловый эфир-пентан на Br-5* по сравнению с Br-5, что обусловлено замещением и экранированием силанольных групп как исходного носителя, так и дополнительных SiOH групп, образовавшихся в результате гидролиза непрореагировавших атомов Cl при модифицировании 3-бромпропилтрихлорсиланом. При этом дополнительная силанизация не оказывает влияние на величины $\ln K_{\text{отн}}$ для пары бензол-гексан.

Интересно, что вклады метиленовых звеньев в адсорбцию $\ln K_{\Gamma}(\text{CH}_2)$, согласно которым принято оценивать энергию дисперсионных сил, близки на этих образцах, но выше, чем $\ln K_{\text{отн}}$ для пары бензол-гексан.

Другой, использованный в работе прием - расчет вкладов специфического взаимодействия ΔG^{sp} в стандартную энергию Гиббса адсорбции ΔG^0 в соответствии с выражением: $\Delta G^{sp} = \Delta G^0 - \Delta G^d$. Принимали, что ΔG^d исследуемого соединения равен стандартной энергии Гиббса адсорбции реального или гипотетического *n*-алкана с той же поляризуемостью.

Вклады специфического взаимодействия в энергию Гиббса адсорбции $-\Delta G^{sp}$ (кДж/моль) при 403 К.

Соединение	SiO ₂	Br-2	Br-5	Br-5*	NH ₂	C8	C8*
Этилбензол	5.7	3.85	3.59	3.23	3.07	3.5	1.4
Диэтиловый эфир	14.5	11.1	9.2	5.62	2.17	7.4	2.8
Этилацетат	17.7	13.8	12.2	10.8	5.48	10.1	4.6
2-Метилпропан-2-ол		13.5	11.9	9.87	8.0	10.4	3.9
Ацетонитрил	18.1	14.3	13.3	13.5	10.2	13.5	11.9
Диоксан		18.7	16.5	15.0	7.35		
Метилэтилкетон	18.2	14.7	13.3	12.3		11.4	6.9

Некоторые значения $-\Delta G^{sp}$ на бромкремнеземах, а также на образцах, выбранных для сравнения, приведены в таблице. $-\Delta G^{sp}$ уменьшаются при модифицировании SiO₂. В группе бромкремнезёмов самые низкие значения $-\Delta G^{sp}$, как правило, наблюдаются на Br-5*. Полярность поверхности Br-5* выше, чем аминокремнезема, что соответствует изменению дипольных моментов μ молекул аналогичных производных *n*-алканов: μ (1-Br-пропана) = 1.9 D, μ (1-аминопропана) = 1.3 D. Важнейшим фактором является также активное взаимодействие NH₂-групп с силанолами исходного носителя и/или дополнительными SiOH группами, что снижает значения $-\Delta G^{sp}$: на NH₂ даже меньше, чем на октилкремнеземе C8. Как и для бромкремнезёмов,

дополнительная силанизация октилкремнезема приводит к уменьшению $-\Delta G^{sp}$: на $C8 > C8^*$. В отношении многих исследованных соединений октилкремнезем $C8^*$ с дополнительной силанизацией обладает наиболее неполярной поверхностью.

Применение других известных подходов, позволяющих получить представление о роли специфических взаимодействий в адсорбции, включая расчет индексов Ковача, самой популярной оценке характеристик неподвижных фаз для ГХ, и вкладов молекулярных групп или атомов в $\ln K$, приводит к аналогичным выводам.

К важным свойствам бромкремнезёмов Br-5 и Br-5* с пленкой модификатора полимерного типа относится то, что на них наблюдаются симметричные хроматографические пики практически всех исследованных полярных соединений за исключением органических оснований, что объясняется химическим взаимодействием последних с бромпропильной группой. Это предполагает возможность применения 3-бромпропилтрихлорсилана для приготовления насадочных и капиллярных колонн для ГХ со сравнительно высокой полярностью.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии на 2018 г. 18 - 03-460 – 15

Литература

1. Рощина Т.М., Коханов О.В., Власенко Е.В., Фадеев А.Ю. // Труды IX Международной конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии «Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции» (к 100-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина). Москва: ГНЦ РФ «Ниопик». 2001. С. 250.
2. Roshchina T.M., Davydov V.Y., Khrustaleva N.M. et al. // Adsorpt. Sci. Technol. 1997. V. 15. № 3. С. 147.
3. Рощина Т. М., Шония Н. К., Таякина О. Я., Фадеев А. Ю. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 352.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ И ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

А.Ю. Эльтеков, А.К. Буряк

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д.31, корп., 4,
a.eltekov@gmail.com*

Нанопористые кремнеземные материалы традиционно применяются в качестве адсорбентов для извлечения индивидуальных веществ из сложных смесей, разделения компонентов в органических средах, хроматографического анализа, иммобилизации металлических наночастиц, пептидов, белков и других биоактивных веществ и каталитических реакций.

Открытие нанопористых мицелл-темплатных кремнеземных адсорбентов нового типа СБА-15 и МСМ-41, поровое пространство которых представляет собой преимущественно однородные каналы цилиндрической формы, вызвало значительный интерес к исследованиям условий синтеза, пористой структуры и физико-химических свойств этих материалов. Весьма актуальными и имеющими большое теоретическое и практическое значение являются исследования поведения водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы в цилиндрических каналах таких адсорбентов.

Образцы кристаллических нанопористых кремнеземных адсорбентов типа СБА-15 и МСМ-41 были синтезированы нами и охарактеризованы по результатам электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции азота измерены объемным методом на установке Гемини 2375 (Микромеритикс, США). Удельная поверхность адсорбентов была рассчитана по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции азота. Характеристики синтезированных адсорбентов приведены в табл. 1.

Изучение поведения водных растворов ПАВ в цилиндрических каналах адсорбентов проводили с помощью хроматографической установки с рефрактометрическим детектором К-2301 (Кнауер, Германия). Скорость потока составляла 1 мл/мин. Все входные и выходные параметры установки задавались

и регистрировались с помощью персонального компьютера. Элюентом служила дистиллированная вода.

Таблица 1. Параметры структуры адсорбентов: d_p - диаметр пор, S - удельная поверхность и V_p - объем пор

Адсорбент	d_p , нм	S , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	V_p , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$
SBA-15	6.5	740	1.05
MCM-41	3.4	930	0.65

В работе были использованы неионогенные ПАВы н-алкил-полиоксиэтилены и н-алкил-глюкозиды и катионные ПАВы бромистый н-алкилтриметил аммоний. Состав исследуемых ПАВ контролировался методом масс-спектрометрии МАЛДИ.

С использованием метода жидкостной хроматографии (ЖХ) были получены параметры удерживания ПАВ на колонке, упакованной нанопористыми адсорбентами СБА-15 и МСМ-41. По данным ЖХ были рассчитаны изотермы адсорбции ПАВ нанопористыми адсорбентами СБА-15 и МСМ-41, коэффициенты распределения молекул ПАВ между подвижной и адсорбционной фазами и константы уравнения равновесия в системе ПАВ-адсорбент. В табл. 2 приведены вычисленные из данных ЖХ адсорбционные и термодинамические параметры для системы водный раствор ПАВ-СБА-15.

Таблица 2. Параметры адсорбции ПАВ из разбавленных водных растворов в каналах адсорбента СБА-15 при 298 К: Γ_{csac} - величина адсорбции при концентрации начала образования мицелл, C_{sac} - концентрация начала образования мицелл, K_H - константа Генри, ΔG - изменение свободной энергии Гиббса.

ПАВ	Γ_{csac} , мкмоль/ м^2	C_{sac} , ммоль/л	K_H , мл/ м^2	ΔG , кДж/моль
н-октил-тетраоксиэтилен (C8E4)	0.58	3.27	0.198	- 13.1
н-октил- β -D-глюкозид (C8Г1)	0.26	17.94	0.0058	- 4.36
Бромистый н-октилтриметил аммоний (C8ТАБ)	0.17	8.59	0.022	- 7.67

Из табл.2 видно, что величина адсорбции неионогенных ПАВ из разбавленных водных растворов адсорбентом СБА-15 снижается с увеличением размера гидрофильной части молекулы ПАВ, при этом еще меньшая адсорбция наблюдается для катионита. Для С8Е4 начало образования мицелл происходит значительно раньше, чем для С8Г1 и катионита С8ТАБ, что связано с усиливающим влиянием нанопористой структуры адсорбента СБА-15. Об этом также свидетельствуют приведенные в табл. 2 значения констант Генри и изменения свободной энергии Гиббса при адсорбции этих ПАВ в цилиндрических каналах СБА-15.

Показана возможность применения метода жидкостной хроматографии для анализа водных растворов ПАВ различной природы и проведена оценка влияния температуры и химического строения молекул ПАВ на их поведение в цилиндрических каналах синтезированных адсорбентов СБА-15 и МСМ-41.

Литература

1. Eltekov A. Liquid chromatography of dextrans on porous silica beds. // J. Chromatogr. A., 2005, V. 1100, P. 15-19.
2. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Синтез и сорбционные свойства мезопористых кремнеземных сорбентов СБА-15 и МСМ-41. Воронеж: Изд.-полиграф. центр. Научная книга, 2011. С. 216-219.
3. Eltekov A.Yu., Chromatographical study of alkyl-glucosides adsorption at solid-liquid interface // Сорбц. хроматогр. проц. 2015. Т. 15. С. 456-460.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ И ДИСПРОЗИЕМ

Е.О. Филиппова, А.А. Шмелев, Р.В. Шафигулин, А.В. Буланова

Самарский университет, Самара

shafiro@mail.ru

За последние годы возрос интерес к мезоструктурированным материалам кремния. Эти материалы имеют регулярные цилиндрические поры с перестраиваемым диапазоном диаметра от 2 до 50 нм и, следовательно, большую площадь поверхности (700-1500 м²/г), а также высокую химическую и термическую стабильность, что делает их пригодными для использования в адсорбции, катализе, химическом разделении и использовании в сфере биотехнологий. Мезопористые структурированные материалы (МСМ) в основном синтезируют с помощью темплатного метода, поскольку он позволяет контролировать диаметр пор и площадь поверхности МСМ.

Целью настоящей работы явилось синтезирование темплатным методом мезопористых структурированных материалов типа МСМ, модифицированных никелем и диспрозием и исследование их адсорбционных свойств методом обращенной газовой хроматографии.

В работе исследованы адсорбционные свойства трех образцов синтезированных МСМ (синтез проводили в автоклавных условиях при давлении 5 атм):

- немодифицированный образец МСМ;
- МСМ, модифицированный наночастицами никеля;
- МСМ, допированный диспрозием и модифицированный наночастицами никеля.

На рис. 1 представлены температурные зависимости константы адсорбционного равновесия тестовых адсорбатов на немодифицированном МСМ (аналогичные температурные зависимости с высокими коэффициентами детерминированности были получены и на модифицированных образцах МСМ).

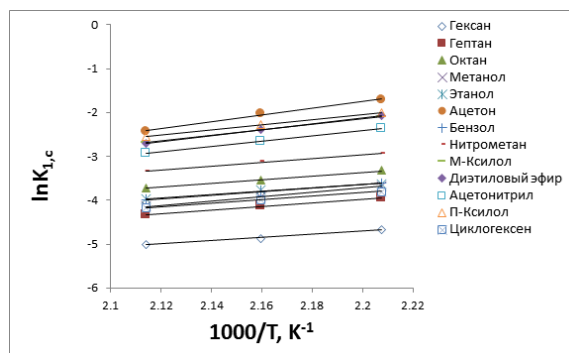


Рис. 1. Температурные зависимости логарифма константы адсорбционного равновесия для тестовых сорбатов на немодифицированном МСМ

Для изучения вклада специфических взаимодействий тестовых веществ с исследуемыми анализировали график зависимости теплоты адсорбции от поляризуемости их молекул (рис.2).

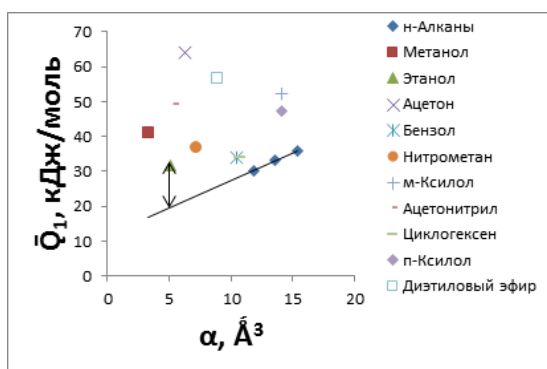


Рис.2. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости молекул тестовых соединений

При модифицировании МСМ металлами никеля и диспрозия неспецифичность мезопористого кремнеземного материала увеличивается, и усиливается вклад дисперсионных взаимодействий в адсорбцию непредельных и ароматических углеводородов. Показано, что вклады специфических взаимодействий этанола на модифицированных МСМ значительно ниже, чем на немодифицированном, что указывает на ослабление способности модифицированных МСМ образовывать водородные связи. Вклады специфических взаимодействий в адсорбцию ($\Delta\bar{Q}_{1,спец}$) нитрометана выше на МСМ (Dy, Ni), по сравнению с МСМ (Ni). Это указывает на существенную роль донорно-акцепторных взаимодействий при адсорбции на МСМ (Dy, Ni). Исходя из значений $\Delta\bar{Q}_{1,спец}$ для ацетона и диэтилового эфира можно сделать вывод, что

склонность к ориентационным и индукционным взаимодействиям у МСМ (Dy, Ni) выше, по сравнению с МСМ (Ni). Таким образом, показано, что допирование мезопористого кремнезема диспрозием, позволяет повысить вклад специфичных взаимодействий в адсорбцию соединений, склонных к такому типу взаимодействий. На рис. 3 показана зависимости между теплотой и энтропией адсорбции для тестовых сорбатов на одном из образцов мезопористого кремнезема.

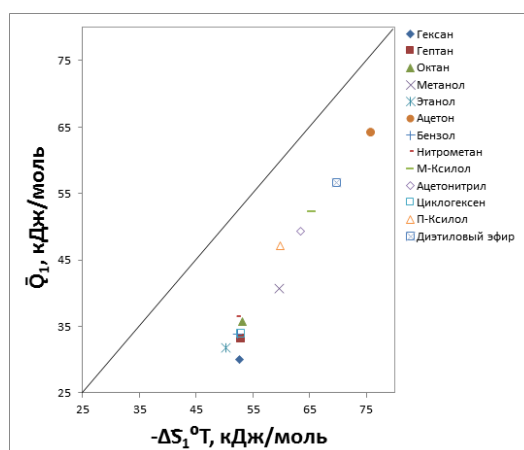


Рис. 3. Термодинамическая компенсационная зависимость между теплотой адсорбции и изменением энтропии для тестовых адсорбатов на МСМ модифицированный диспрозием и никелем

Анализируя термодинамические компенсационные зависимости можно сделать вывод о преобладающей роли энтропийного фактора при адсорбции тестовых адсорбатов на всех синтезированных МСМ. Термодинамическая компенсационная зависимость проявляется в более явном виде для немодифицированного МСМ. На модифицированных образцах реализуются специфические взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, обусловленные электронным строением атомов металлов.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 17-43-630358 р_a

ДОПИРОВАНИЕ КОМПОЗИТА TiO_2 /КАОЛИНИТ НЕМЕТАЛЛАМИ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ОБЛАСТЬ ВИДИМОГО СВЕТА

V. Bondarenko, M.L. Ruello, A.B. Бондаренко*, Н.П. Скляренко*,
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@phycs.ac.ru

Расширение области применения фотоактивных компонентов, содержащих диоксид титана, инициировало исследования получения новых материалов, в том числе композитов на глинистой матрице. [1,2] Результаты проведенных ранее экспериментов по химическому наслаиванию диоксида титана показала перспективность использования в качестве матрицы каолинита, несмотря на то, что в нативном состоянии этот минерал уступает в адсорбционной активности глинам монтмориллонитовой группы [3]. Условия синтеза материала, выбранные в качестве оптимальных, позволили сформировать существенную переходную пористость и увеличить площадь поверхности каолинита до $122 \text{ м}^2/\text{г}$, что в 5 раз превышает площадь поверхности нативного каолинита (Laviosa Chimica Mineraria SpA). Изотерма бензола для композитного материала показана на Рис. 1.

Обработка результатов в координатах уравнения Дубинина – Радужкевича [4], а также использование γ - метода для определения поверхности переходных пор [5] позволило определить параметры пористой структуры: объем микропор W_0 $0,027 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристическая энергия сорбции E_0 - $13,4 \text{ кДж/моль}$; ширина микропор x_0 - $0,83 \text{ нм}$; предельный сорбционный объем V_s - $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$; площадь мезопор, S_{me}^γ - $90 \text{ м}^2/\text{г}$.

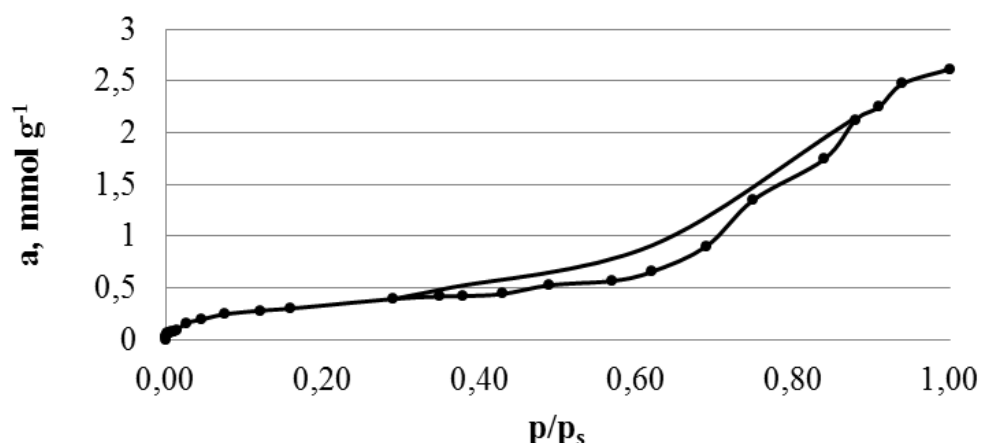


Рис. 1. Изотерма адсорбции бензола композитом TiO_2 /каолинит при 20°C .

Влияние ультрафиолетового облучения на адсорбционную активность композита изучалось по кинетике поглощения метилэтилкетона (МЭК) из воздуха при различных условиях: светоизоляции, при облучении УФ LEDs (длина волны 380 нм), после предварительного двухчасового УФ –облучения (рисунок 2).

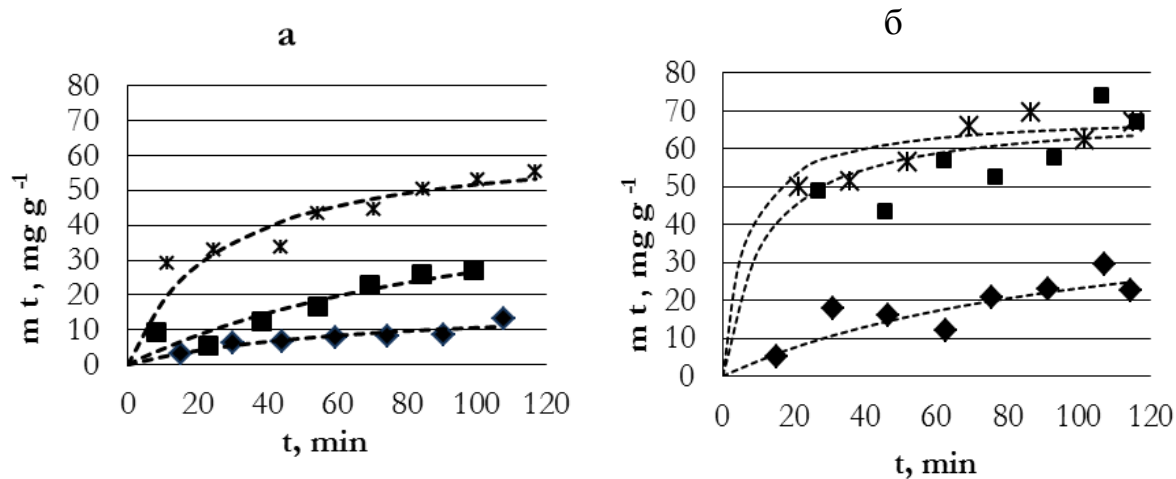


Рис. 2. Кинетические линии поглощения МЭК из воздуха: а – композит TiO_2 /каолинит; б – диоксид титана Degussa P25; $\blacklozenge$ –светоизоляция, $\blacksquare$ - облучение УФ, $*$ - предварительная УФ-активация 2 часа перед проведением эксперимента.

Как показали результаты, композит TiO_2 /каолинит уступает диоксиду титана по количеству поглощенного МЭК, но после предварительного

облучения значения сближаются (для Degussa P25 эффект от предварительного облучения не выявлен).

Следующим направлением исследований являлось тестирование образцов в видимом свете (LEDs с длиной волны 450 нм), при котором композитный материал показал практически те же значения, что и при УФ-облучении (для Degussa P25, результаты были ближе к условиям светоизоляции). Объяснением такого поведения может являться присутствие серы в образце, которая появляется на этапе синтеза и выполняет роль допирующего агента, расширяющего спектральную чувствительность материала. Для усиления эффекта было предложено ко-допирование неметаллами (азот, фосфор, хлор), которые добавлялись в форме соответствующих кислот к серной кислоте на стадии синтеза. Наиболее обнадеживающие результаты были получены для ко-допирования хлором, что подтверждают параметры кинетического уравнения.

В [3] показано, что при УФ облучении константа уравнения Ленгмюра возрастает пропорционально интенсивности излучения I :

$$K_{LH}^* = \frac{e + dI}{dI} K_{ads}$$

где K_{ads} – константа уравнения Ленгмюра при отсутствии излучения; K_{LH}^* – константа уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда; d, e – эмпирические константы.

Это свидетельствует о фотоактивации не только каталитического разложения, но и адсорбции, поэтому поглощение МЭК рассматривали только с точки зрения адсорбционного процесса, не затрагивая каталитическую деградацию. Для описания использовали уравнение второго порядка:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{ads}(1 - \theta)^2$$

где $\theta = m_t/m_{lim}$, степень заполнения поверхности; m_t – удельное количество МЭК, адсорбированное одним граммом материала к моменту t , мг/г; m_{lim} – предельное значение адсорбированного МЭК, соответствующее равновесному состоянию (емкости монослоя), мг/г; t – продолжительность процесса, min; k_{ads} –

константа скорости, мг/(г мин). Параметры уравнения для процессов сорбции МЭК композитом TiO_2 /каолинит, ко-допированным хлором, и диоксидом титана Degussa P25 представлены в таблице.

Таблица. Параметры кинетического уравнения адсорбции МЭК при различных условиях освещения

Параметр	Условия освещения								
	Свето- изоляция	УФ	Дневной свет	Свето- изоляция	УФ	Дневной свет	Свето- изоляция	УФ	Дневной свет
Образец	TiO_2 /каолинит			TiO_2 /каолинит, кодопированный хлором			Degussa P25		
m_{lim} мг/г	39.47	97.86	96.56	59.30	71.66	113.84	48.52	57.13	69.57
k_{ads} , мг/(г мин)	0.60	1.59	2.70	1.49	6.00	7.09	0.44	6.33	0.65

Литература

1. D. Kibanova, M. Sleiman, J. Cervini-Silva, H. Destailats. *Adsorption and photocatalytic oxidation of formaldehyde on a clay-TiO₂ composite*. Journal of Hazardous Materials, vol. 211– 212, pp. 233– 239, 2012.
2. E. Stathatos, D. Papoulis, C.A. Aggelopoulos, D. Panagiotaras, A. Nikolopoulou. *TiO₂/palygorskite composite nanocrystalline films prepared by surfactant templating route: Synergistic effect to the photocatalytic degradation of an azo-dye in water*. Journal of Hazardous Materials, vol. 211– 212, pp. 68– 76, 2012.
3. V. Bondarenko, M.L. Ruello, A. Bondarenko. *Ageing of photocatalytic materials: investigation, assessment and possible solving*. Chemical Engineering Transactions, vol. 47, pp. 133-138, 2016.
4. M.M. Dubinin *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures*. Carbon, vol. 27, No. 3, pp. 457 – 467, 1989.
5. Поляков Н.С., Петухова Г.А. *Современное состояние теории объемного заполнения микропор*. Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева-1995 Т.39, №6 - С. 7-14
6. Y. Xu ,C. H. Langford. *Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 133, pp. 67–71, 2000.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ ХИРАЛЬНЫХ ХИНОЛОНОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ

М.В. Степанова, Л.Д. Аснин, А.А. Ботева, О.П. Красных

Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет

614000 г. Пермь, пр. Комсомольский, 29

zattika@mail.ru

Хинолоны (оксохинолины) получили широкое распространение в медицине в качестве антибиотиков и противовирусных средств. Многие биологически активные представители этого класса соединений являются хиральными веществами, оптические изомеры (энантиомеры) которых проявляют разную лекарственную активность. В этой связи возникает проблема разделения рацемических смесей хиральных хинолонов на составляющие их индивидуальные энантиомеры, одним из способов решения которой является прямое хроматографическое разделение на хиральных неподвижных фазах (ХНФ). Создание оптимальной методики разделения требует понимания механизмов адсорбции разделяемых соединений. Изучению этих механизмов для ряда хиральных хинолонов посвящено настоящее сообщение.

В качестве ХНФ использовался адсорбент Nautilus-E (Биохиммак СТ, Москва), представляющий собой силикагель с привитым антибиотиком эремомицином. Структурные формулы исследованных хинолонов приведены на рис. 1. Подвижными фазами служили смеси 0.1 М ацетатного буфера с метанолом или ацетонитрилом. Измерения проводили на хроматографе Shimadzu LC-20 ADXR, используя элюенты с оптимальным содержанием органического растворителя (50 % об. для метанола и 30 % об. для ацетонитрила). Термодинамические характеристики адсорбции определяли по уравнению Вант-Гоффа в диапазоне температур 20-40°C.

В табл. 1 приведены значения фактора удерживания первого элюируемого энантиомера (k_1) и коэффициента селективности α для исследуемых хинолонов в подвижных фазах с MeOH и MeCN. Как видно, удерживание исследованных анализов слабо зависит от природы и положения заместителей, а абсолютная

величина удерживания невелика. рН подвижной фазы незначительно влияет на k , в то время как её влияние на энантиоселективность заметно: при увеличении рН водно-метанольного раствора с 6.9 до 7.8 начинают расщепляться рацематы хинолонов **I** и **III**. При сопоставимых значениях рН (6.6-6.9) энантиоселективность хирального селектора (эремомицина) лучше проявляется в ацетонитрильном растворе, что объясняется меньшим вкладом энтропийной составляющей в свободную энергию адсорбции по сравнению с системой вода-метанол.

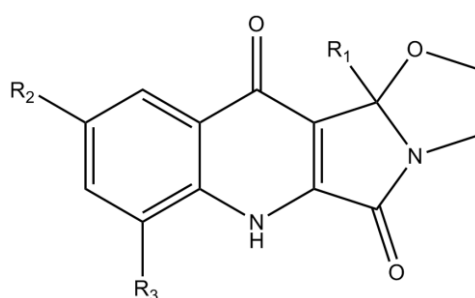


Рисунок 1. Структура исследованных хинолонов.

I: $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$;

III: $R_1 = \text{C}-(\text{CH}_3)_3$; $R_2 = \text{Br}$, $R_3 = \text{H}$;

II: $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{Et}$;

IV: $R_1 = 2\text{-тиенил}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$.

Таблица 1. Характеристики удерживания и энантиоселективности хинолонов на ХНФ Nautilus-E при 25°C.

Вещество	Ацет. буфер - MeOH				Ацет. буфер - MeCN	
	pH = 6.86		pH = 7.78		pH = 6.62	
	k_1	α	k_1	α	k_1	α
I	1.10	1.00	1.07	1.10	0.65	1.14
II	0.84	1.15	0.93	1.14	0.53	1.21
III	0.92	1.00	0.93	1.16	0.71	1.00
IV	—	—	—	—	0.75	1.12

Термодинамические характеристики адсорбции (табл. 2) указывают на то, что в (относительно) более кислых растворах адсорбция является энтальпийно-контролируемым процессом, тогда как при повышении рН вклад энтропийного

фактора в удерживание возрастает и для некоторых хинолонов превышает вклад энтальпии.

Таблица 2. Энтальпия (ΔH_1^0) и энтропия (ΔS_1^0) адсорбции первого элюируемого энантиомера и разностные термодинамические характеристики адсорбции^a хинолонов **I-IV** на ХНФ Nautilus-E

Вещество	ΔH_1^0 кДж/моль	ΔS_1^0 Дж/(моль К)	$\Delta\Delta H^0$ кДж/моль	$T\Delta\Delta S^{0\ 6}$ кДж/моль	$\Delta\Delta G^0$ кДж/моль
Ацетатный буфер-метанол, pH = 6.86					
I	-20.28	-59.79	—	—	—
II	-19.86	-60.68	-0.99	-0.63	-0.36
III	-17.20	-51.01	—	—	—
Ацетатный буфер-метанол, pH = 7.82					
I	-27.94	-85.79	-0.08	0.16	-0.24
II	-25.37	-78.40	-0.44	-0.11	-0.33
III	-29.56	-92.59	-0.10	0.29	-0.39
Ацетатный буфер-ацетонитрил, pH = 6.62					
I	-10.96	-32.82	-0.88	-0.56	-0.32
II	-10.52	-33.12	-0.83	-0.37	-0.46
III	-8.56	-24.04	—	—	—
IV	-11.02	-31.88	-0.34	-0.06	-0.28

^a $\Delta\Delta H^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0$, $\Delta\Delta S^0 = \Delta S_2^0 - \Delta S_1^0$, $\Delta\Delta G^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0$; ⁶ $T = 298$ К.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ НАНОКРЕМНЕЗЕМ И УРОЖАЙНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

В.Н. Зеленков¹, В.Н. Петриченко¹, Ю.В. Чугунов¹, Л.К. Говоркова¹,
М.И. Иванова¹, А.Ф. Бухаров¹, А.В. Литнецкий¹, И.Н. Штыров¹,
А.А. Лапин², В.В. Потапов³, В.А. Сивашенко³, В.М. Мухин⁴,
Н.Л. Воропаева⁵, Т.Г. Белоножкина⁵, В.В. Карпачев⁵

¹ФГБНУ ВНИИ овощеводства, д. Верея Раменского района Московской области

²ФГБОУ ВПО Казанский государственный энергетический университет, Казань

³ФГБНУ Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, г.

Петропавловск-Камчатский; ⁴ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь

⁵ФГБНУ ВНИИ ранса, Лунецк, bionanotex_1@mail.ru

Актуальной проблемой в сельском хозяйстве остается научный поиск путей повышения урожайности различных культур и качества получаемой продукции. В этом направлении несомненный интерес представляет использование для предпосевной обработки семян и внекорневой обработки растений современных экологически чистых продуктов нанотехнологий, а, именно кремнийсодержащих препаратов.

В данной работе изучено влияние кремнийсодержащих (нано)препаратов на основе наночастиц кремнезема природного гидротермального происхождения на различные культуры для переработки в продукты «зеленых технологий» для диетического и детского питания.

Для испытаний использовали нанокремнезем, полученный ультрафильтрационным концентрированием и очисткой от примесей термальной природной воды в ООО НПФ «Наносилика» (г. Петропавловск-Камчатский) [1], который характеризовался полидисперсностью составляющих его наночастиц с преобладанием размеров 10–20 нм.

Выявлено, что однократная внекорневая обработка зелени горчицы сарептской золями нанокремнезема независимо от сортовой ее принадлежности позволяет целенаправленно воздействовать как на биометрические характеристики растений, интенсифицируя фотосинтез зеленой массы растений, так и, как следствие, влиять на продуктивность растений, а также на целевой показатель эффективности агропроизводства – урожайность. Показано

увеличение урожайности на 53.2 % (по сравнению с контролем, $НСР_{05} = 0.15$ кг/м²). Установлена возможность увеличения биометрических показателей капусты брокколи, фотосинтетического потенциала растений, урожайности на 13,5 % в эксперименте с наноразмерным кремнеземом. Выявлено увеличение биометрических показателей растений лука-слизуна с увеличением урожайности на 16,8 % и показана зависимость ростстимулирующего эффекта от используемой концентрации гидротермального нанокремнезема при внекорневой подкормке вегетирующих растений. Показано, что внекорневая обработка амаранта гидротермальным нанокремнеземом позволяет улучшать качество зеленой массы и семян амаранта (сорт «Липецкий») по целевым компонентам химического состава: жир, сахара, крахмал, белок с увеличением содержания в масле амаранта сквалена с максимальным увеличением урожайности на 68,0%. Получен положительный эффект применения нанокремнезема в форме геля и порошка совместно с комплексным удобрением (диафосфат плюс мочевины) с повышением урожайности картофеля (сорта (Фрезко (ранний) и Сантэ (средне-ранний)). на 15 % по сравнению с контролем. Установлена возможность изменения химического состава плодов кабачка гибрида Белогор F1 по отношению к стандартной технологии его выращивания за счет применения гидротермального нанокремнезема при внекорневой подкормке, способствующей увеличению сухого остатка, сахаров, витамина С до 33.6 %, 14.6 % и 20.5 % соответственно. Таким образом, показана возможность использования препаратов на основе нанокремнезема для обработки семян и вегетирующих растений как одна из целесообразных экологически целесообразных альтернатив химическим средствам защиты растений.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ МЕТАЛЛОСИЛИКАТОВ С УПОРЯДОЧЕННЫМИ МЕЗОПОРАМИ

Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец, Ю.Д. Савка

*Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической
химии Национальной академии наук Беларуси»*

9/1 ул. Сурганова, Минск, 220072, Беларусь, tatyana.fk@gmail.com

Замена цеолитов и суперкислот Бренстеда цеолитоподобными металлосиликатными сорбентами важна для тех нефтехимических процессов, в которых каталитические превращения органических веществ лимитируются не столько химическими реакциями на кислотных центрах, сколько процессами адсорбции и диффузии. В настоящей работе методом низкотемпературной адсорбции азота оценены текстурные свойства титано- ферри-, ферро- и ферриферросиликатов с регулярной структурой типа MCM-41, а также их каталитические свойства в реакции изомеризации эпоксида α -пинена.

Таблица. Продукты изомеризации эпоксида α -пинена на образцах титано- и железосиликатов

№	Ti/Si	F/S _i	Fe/S _i	Fe(II) / Fe(III)	pH	Y(I) , %	S, %							
							II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
467	0	0,4				41	57,4	6,4	1,4	5,6	10,0	8,2	5,5	1,3
424	25/75	0,4				100	57,1	9,2	2,7	5,0	13,9	6,9	4,0	1,5
434	25/75	0				94	53,8	8,7	2,4	4,5	15,3	7,3	3,2	1,3
606			15/85	10/90	3	100	48,8	8,2	0,5	2,9	16,1	8,2	6,4	2,7
608			15/85	10/90	10	84	53,5	8,3	1,1	4,2	14,0	6,9	5,5	1,6
614			15/85	90/10	3	100	49,8	7,9	0,4	2,1	14,7	7,5	6,6	3,8
620			15/85	90/10	10	100	49,9	8,3	0,6	2,4	13,2	8,2	7,6	4,2

Примечание. Y(I) – конверсия эпоксида α -пинена; S – селективность реакции; I – эпоксид α -пинена; II – камфоленовый альдегид; III – *изо*-камфоленовый альдегид; IV – пинокарвеол; V – *изо*-пинокамфон; VI – *транс*-карвеол; VII – *транс*-сорберол; VIII – *n*-цимол; IX – пинол.

Измеренные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота характерны для мезопористых адсорбентов типа IV(a) с гибридным гистерезисом *H5*, которые, согласно ИЮПАК, являются однородно мезопористыми адсорбентами с преобладающим типом *MCM-41* упорядочения составляющих элементов. Методом *t*-графика показано, что микропоры в образцах практически отсутствуют.

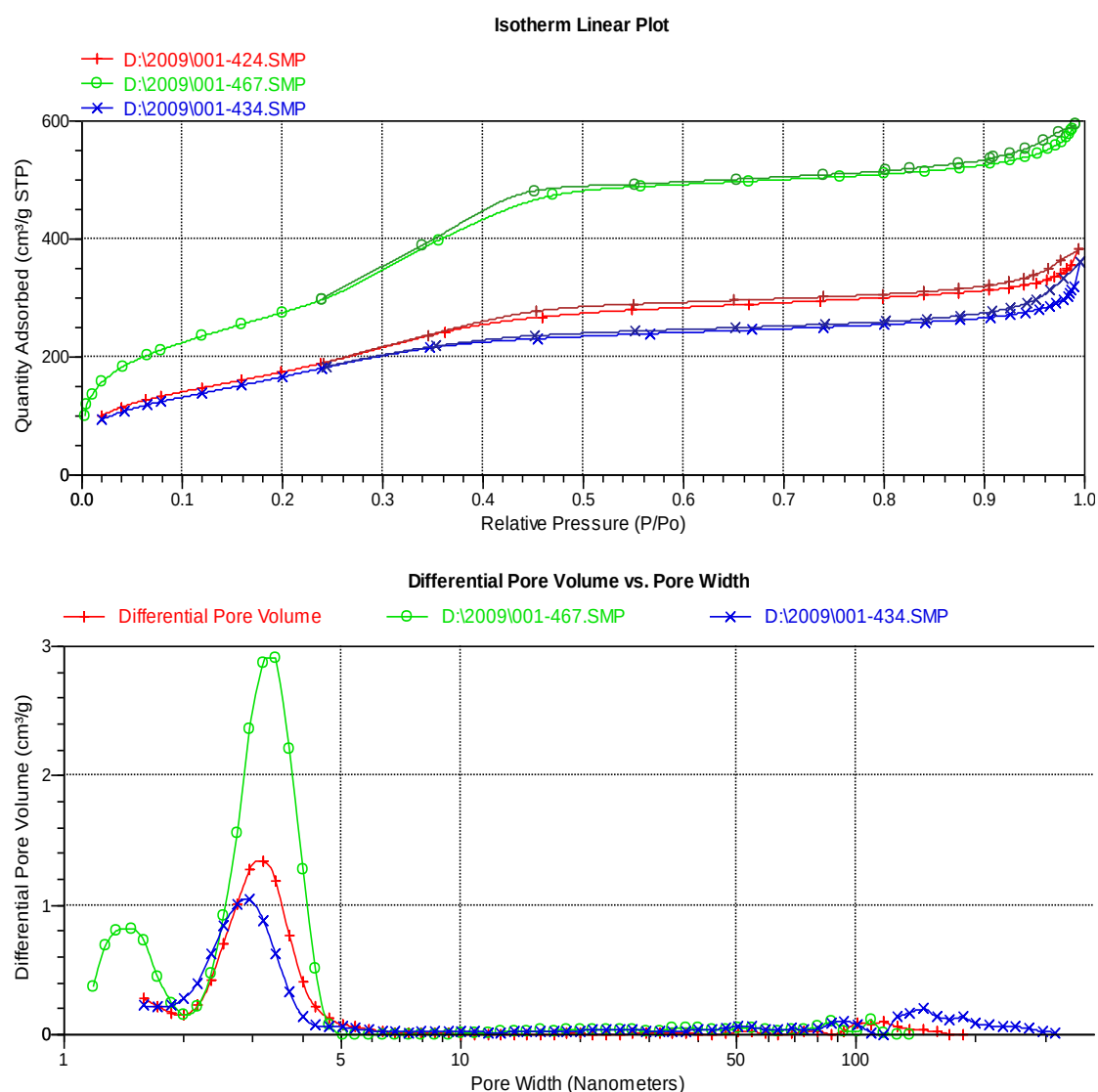


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и кривые *DFT*-распределения пор по размерам титаносиликатов 467, 424, 434.

Основным продуктом перегруппировки эпоксида α -пинена на титаносиликате является камфоленовый альдегид, наибольшее количество которого образуется на титаносиликате 424, осажденном в присутствии фторид-аниона. Состав продуктов реакции изомеризации на титано- и железосиликатах различается. Наименьшая конверсия обнаруживается в отсутствие титана(IV) на силикатном

образце 467, модифицированном фтором. На нем наблюдается и самая высокая селективность по камфоленовому альдегиду. В отсутствие фторид-аниона и конверсия, и селективность железосиликатного катализатора 434 падают. Высокую селективность показывает железосиликатный катализатор 608, но среди изученных металлосиликатов конверсия на нем меньше. Для железосиликатных катализаторов селективность уменьшается в ряду: 608>620>614>606.

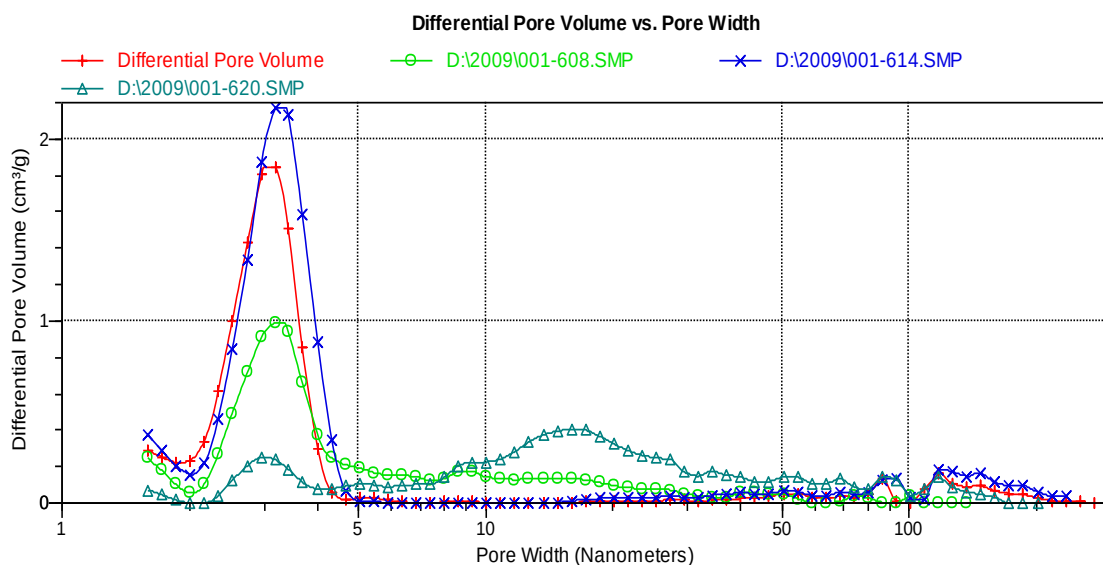


Рис. 2. Кривые *DFT*-распределения пор по размерам ферриферросиликатов 606, 608, 614, 620.

Титаносиликаты, в присутствии которых в реакции изомеризации эпоксида α -пинена успешно получен камфоленовый альдегид, активнее и селективнее силикатов и железосиликатов. По-видимому, оксид титана(IV), равно как и фторид-анион, промотирует образование сильных кислотных центров Льюиса на силикатной поверхности, а бренстедовские центры, которых не достаточно для проведения селективного процесса, при этом «нейтрализуются», превращаясь в льюисовские. Обнаружено асимптотическое увеличение удельной поверхности титаносиликатного катализатора и повышение селективности реакции изомеризации эпоксида α -пинена с ростом отношения F/Si.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № X16PA-017).

**СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННОГО АДсорбЕНТА НА ОСНОВЕ
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И β -
ЦИКЛОДЕКСТРИНА**

К.А. Копытин, Н.А. Копытина, М.Ю. Парийчук, А.А. Максимова, Н.А. Шубин
*Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королева, ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086
e-mail: kirko87@inbox.ru*

В области современных нанотехнологий значительное место занимает получение и исследование наночастиц, например диоксида кремния, оксидов металлов, металлов в чистом виде и металлических наноматериалов, обладающих широкими возможностями практического применения. Функционализация поверхности наночастиц имеет место при их получении, а также используется для целенаправленного придания им требуемых свойств. Перспективными компонентами новых наноструктурированных материалов также являются известные и широко применяемые на практике циклические олигосахариды (циклодекстрины и их производные, ЦД), образующие достаточно прочные ассоциаты с ионами и нейтральными молекулами за счет избирательного включения молекул «гостя» в полость макроциклического «хозяина». ЦД традиционно используются в аналитической химии и хроматографии для разделения структурных и оптических изомеров. Ранее нами были исследованы сорбционные свойства монослоев замещенных ЦД, нанесенных на углеродный носитель. Было показано, что молекулярные полости ЦД при увеличении размеров заместителей могут оказываться недоступными для включения в них молекул-гостей. Нанесение же незамещенного ЦД на плоскую графитоподобную поверхность сопровождается такой ориентацией макроцикла, что комплексообразование также становится маловероятным и реализуется только для небольших по размерам молекул. В связи с чем, нами предлагалось использовать послойное модифицирование поверхности твердого носителя преадсорбированным монослоем полимера или жидкого кристалла с последующим нанесением монослоя незамещенного ЦД для создания

наилучшей ориентации макроциклических молекул. Данные работы дали положительные результаты, для ряда соединений было обнаружено включение в хиральную полость, а для оптически активных молекул проявилась энантиоселективность. Другой способ решения данной проблемы заключается в нанесении ЦД на поверхность наночастиц, например, диоксида кремния, имеющих небольшой радиус, с последующим высаживанием их на твердую подложку. При таком подходе за счет специфических межмолекулярных взаимодействий полярной поверхности наночастиц и гидроксильных групп ЦД может реализоваться наиболее благоприятная ориентация молекул последнего, что позволит направленно изменять энантиоселективные свойства полученного композиционного материала за счет изменения химии поверхности и диаметра частиц, а также их количества.

Таким образом, целью работы являлось экспериментальное изучение сорбционных и селективных свойств композита, состоящего из ультрадисперсного диоксида кремния, модифицированного незамещенным β -циклодекстрином, по отношению к органическим соединениям в условиях газодсорбционной хроматографии.

Композитный адсорбент готовился следующим образом. Сначала проводилось адсорбционное модифицирование частиц ультрадисперсного диоксида кремния (Asil) путем их длительного выдерживания в растворе незамещенного β -ЦД (CD). Затем растворитель полностью отгонялся, полученные частицы высушивались. После этого готовилась суспензия модифицированных частиц диоксида кремния в хлористом метиле. В приготовленную систему вносился твердый кремнеземный носитель, а потом растворитель удалялся отгонкой под вакуумом.

Сорбционные свойства полученного композита изучали хроматографическим методом. На основании экспериментальных данных рассчитывали значения изменения внутренней энергии при адсорбции и изменения величины пропорциональной энтропии адсорбции.

Анализ рассчитанных термодинамических характеристик адсорбции указывает на то, что для адсорбента Asil/CD наибольшие значения

термодинамических характеристик адсорбции обнаруживаются у спиртов. Однако с увеличением степени разветвленности как для пропиловых спиртов, так и для бутиловых спиртов наблюдается рост теплот и величин изменения энтропии. Это может указывать на то, что при затрудненности образования водородных связей в бóльшей степени реализуется вхождение молекул изо-спиртов в полость. Важно отметить, что для неполярных изомеров октана термодинамические характеристики оказались ниже, чем у бóльших по объему неполярных бициклических камфенов и пиненов, а также циклических лимоненов. По-видимому, связано это с доступностью макроциклической полости незамещенного β -ЦД.

В целом проведенный анализ термодинамических характеристик адсорбции указывает на то, что ориентация молекул циклодекстринов в случае адсорбента Asil/CD позволяет реализовываться наилучшему вхождению в полость молекул адсорбатов. На правильность сделанного вывода также указывают данные по энантиоселективности. Так, например, наибольшая селективность обнаруженная для изомеров α -пинена составила $\alpha+/- = 1,27$ при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, для лимоненов – $\alpha-/+= 1,33$ при $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и камфенов – $\alpha-/+= 1,32$ при $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, можно говорить, что в случае адсорбента Asil/CD полости макроциклов максимально доступны для взаимодействия, что приводит к свободному вхождению молекул адсорбатов. Однако при этом прочные комплексы образуются только в случае крупных каркасных и циклических молекул.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01302.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ СВЧ-ДИАПАЗОНА, СЛАБОГО ИМПУЛЬСНОГО ПОЛЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ СОРБЕНТОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ДЕСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

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

Влияние слабых магнитных полей на протекание физико-химических процессов было отмечено в середине 20 века. Основной причиной значительных откликов на слабые воздействия является переход системы в неравновесное состояние [1]. Недостаточность энергетического вклада таких полей приводит к отсутствию как теоретических моделей, описывающих их воздействие, так и экспериментальных методик, способных непосредственно регистрировать столь слабые воздействия, и представляет ряд трудностей при исследовании влияния слабых магнитных полей.

Адсорбционное поведение алюмосиликатных сорбентов, активированных термически, а также в электромагнитном поле СВЧ и слабом импульсном магнитном поле (СИМП) в отношении паров формальдегида, описано в [2, 3]. Влияние СВЧ заключалось в эндотермическом разрыве связи между молекулами воды на активных сорбционных центрах алюмосиликатов и кремнезёма, приводящим к значительному возрастанию сорбционной активности сорбента. Эффект термообработки практически аналогичен воздействию поля СВЧ. Отличие состоит в продолжительности процесса десорбции молекул воды, которая сокращается в 30 раз при обработке сорбентов в ЭМП СВЧ. Наиболее интересные результаты получены при обработке образцов в СИМП.

Целью данной работы являлось изучение процессов десорбции формальдегида с поверхности алюмосиликатных сорбентов предварительно обработанных в электромагнитных полях СВЧ, СИМП и при термообработке.

Природные алюмосиликаты (клиноптилолит-Кл, каолинит-К) и искусственный кремнезём (аэросил-А) активировали в СВЧ (800W, 2 мин., в СИМП (магнитная индукция 70 мТл, 30 с [2], термически при 433 К. Адсорбцию

паров формальдегида изучали гравиметрическим методом из смеси с парами воды при $T=293\text{K}$ и времени установления десорбционного равновесия 24 ч.

Изотермы десорбции паров формальдегида на предварительно термоактивированных силикатах (рис.1) имеют Ленгмюровский характер и указывают на повышение преимуществ термообработки в следующем ряду исследуемых образцов: каолинит – аэросил – клиноптилолит.

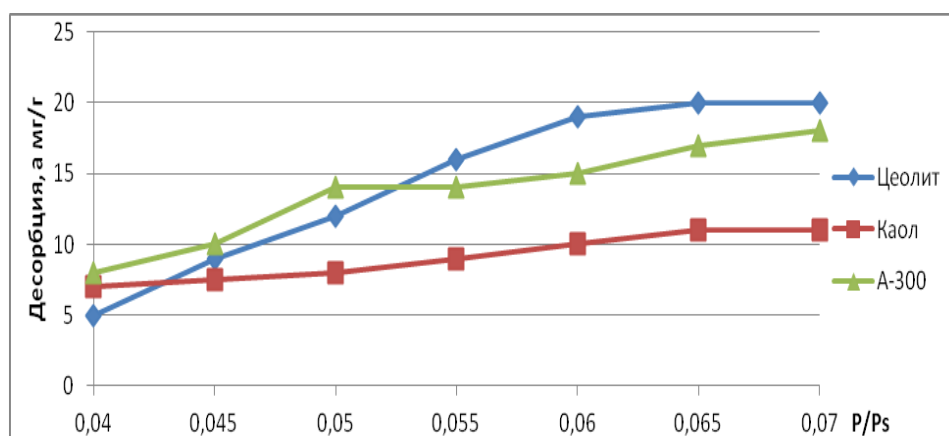


Рис. 1. Изотермы десорбции паров формальдегида на термоактивированных сорбентах

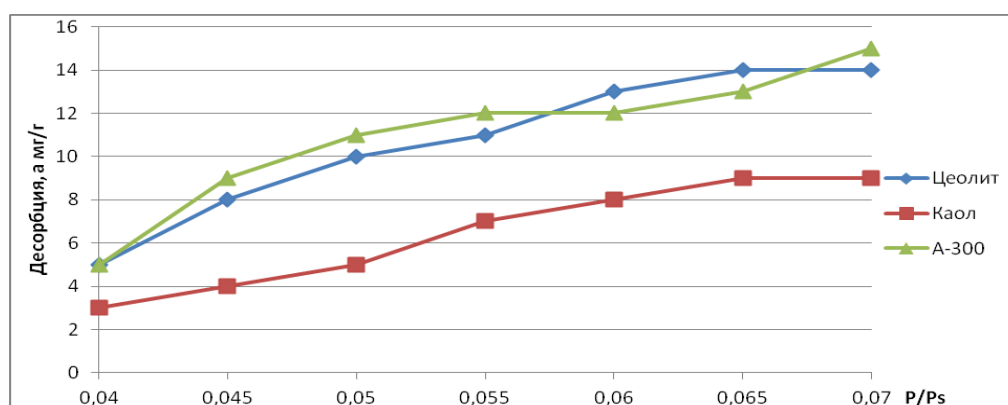


Рис. 2. Изотермы десорбции паров формальдегида на сорбентах, обработанных в ЭМП СВЧ

При обработке сорбентов в ЭМП СВЧ (рис. 2) получены более низкие значения десорбции формальдегида в сравнении с термообработкой: клиноптилолит на 10 мг/г, аэросил на 3мг/г, каолинит - на 2мг/г, по-видимому, в связи с большим химическим сродством формальдегида к активным центрам клиноптилолита. Наиболее интересная картина наблюдалась при обработке сорбентов в СИМП (рис. 3), в случае которой обнаружено полное отсутствие процессов десорбции для клиноптилолита и существенным их снижением для каолина и аэросила.

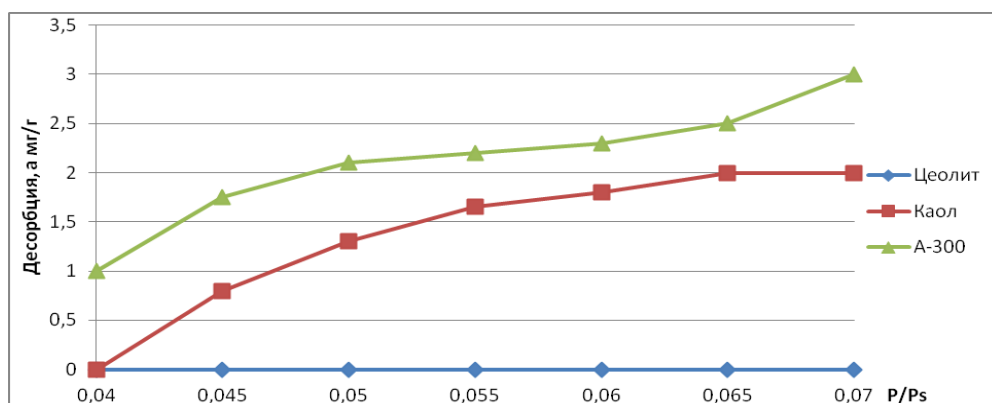


Рис. 3. Изотермы десорбции паров формальдегида на сорбентах, активированных в СИМП

Причиной столь резкого снижения десорбционных процессов является, по-видимому, образование в процессе адсорбции прочных связей между молекулами формальдегида и обменными катионами в структуре цеолита. Энергия взаимодействия формальдегида с обменными катионами оказывается достаточной для преодоления сил электростатического притяжения между обменными катионами и их гидратной оболочкой, что обеспечивает прочное закрепление молекул формальдегида на поверхности сорбента. Кроме того, при взаимодействии полярных молекулы воды и формальдегида образуются комплексы за счёт водородных связей по донорно-акцепторному механизму, что уменьшает степень свободы формальдегида и приводит к его минимальной десорбции.

Работа выполнена в рамках проекта 7 Рамочной программы ЕС FP7-PEOPLE-IRSES-295260-ECONANOSORB.

1. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. "Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике" УФН 155 3–45 (1988).
2. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Анисимов М.В., Петухова Г. А. Регулирование сорбционных процессов на природных нанопористых алюмосиликатах. 3. Воздействие электромагнитных полей на адсорбцию и десорбцию формальдегида клиноптилолитом // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, № 5, с. 472–479.
3. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Новикова Л.А. Влияние различных механизмов нагрева слоистого алюмосиликата на сорбционные процессы. Сообщение 1. Сорбция воды при тепловом и электромагнитном (СВЧ) нагреве монтмориллонита // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 5. с. 781-791.

СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПРИ АКТИВАЦИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Н.А. Ходосова¹, Л.И. Бельчинская¹, О.Ю. Стрельникова

¹ФГБОУ Воронежский государственный лесотехнический университет

им. Г.Ф. Морозова

394613, Россия, г. Воронеж, Тимирязева, 8. e-mail: chem.@vglta.vrn.ru

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

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

Минеральные сорбенты давно и детально изучаются исследователями для возможного использования в различных отраслях промышленности, медицине, строительстве, косметологии и т.д. Активированные сорбенты обладают рядом новых свойств и характеристик, изучение которых является важной задачей.

Цель исследования состояла в изучении поверхностных, структурных и сорбционных характеристик природных и модифицированных раствором соляной кислоты алюмосиликатов слоистой и цеолитной структур.

Объекты исследования клиноптилолит (Clin) месторождения Словакия и нонтронит (Nt) Воронежского месторождения. Оба алюмосиликата содержат значительное количество породообразующего компонента. Состав цеолита (Clin) - клиноптилолит 95 % и гидрослюда 5 %. Слоистый глинистый минерал включает нонтронит 80-85 %, каолинит 8-10% и иллит 7-10%. Исследовались образцы, активированные раствором HCl концентрацией от 0,5 до 3,0 моль/л, соотношение минерал: модификатор – 1 : 4 [1], размер фракции минералов 200 – 315 мкм.

Определен химический состав сорбентов до и после активации. Удельная поверхность, общий объем и средний диаметр пор рассчитаны с использованием автоматического анализатора поверхности и размера пор NOVA 2200E Quantachrome.

Активированные кислотой алюмосиликаты использовали для снижения концентрации формальдегида. На основании изотерм адсорбции установлена концентрация соляной кислоты, при которой сорбция формальдегида активированными алюмосиликатами максимальна. В таблице 1 приведены значения сорбционной ёмкости алюмосиликатов.

Табл.1.Адсорбционная ёмкость природных и активированных алюмосиликатов

Концентрация HCl, моль/л	Величина $a_{\max}$, ммоль/г, при адсорбции из водного раствора формальдегида	
	Clin	Nt
Без обработки	1,43	0,97
0,5	2,37	1,97
1,0	2,07	1,30
1,5	1,97	1,20
2,0	1,87	1,20
3,0	1,77	1,17

Установлено, что с повышением концентрации соляной кислоты величина сорбции формальдегида убывает, что, вероятно, связано с частичным разрушением кристаллической решётки алюмосиликатов при возрастании концентрации кислоты. Поэтому обработка 0,5 М раствором соляной кислоты наиболее эффективна для кислотной модификации исследуемых алюмосиликатов цеолитной (увеличение $a_{\max}$ в 1,66 раз) и слоистой структуры (увеличение $a_{\max}$ более чем в 2 раза).

Химический состав исследуемых минеральных сорбентов представлен в таблице 2. В результате сравнительного анализа отмечено, что в клиноптилолите преобладают оксиды калия и кальция, а в нонтроните – оксиды железа и титана.

Табл. 2. Химический состав сорбентов, %

Минерал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Clin natura	68,15	12,25	3,95	3,90	1,30	0,90	0,75	0,20	-
Clin HCl	83,03	9,02	1,53	3,84	1,49	0,47	-	0,19	-
Nt natura	67,70	14,51	1,82	1,21	8,71	1,74	-	3,79	0,11
Nt HCl	70,16	14,37	0,32	1,28	8,14	1,54	-	3,72	0,09

Кислотная модификация приводит к деалюминированию и декатионированию алюмосиликатов [2], в результате которых уменьшается содержание Al^{+3} (в каркасе) и обменных катионов Mg^{2+} и Ca^{+2} в цеолите. Катионнообменная ёмкость образцов снижается, а удаление ионов Al^{3+} из

каркаса и замена их на ионы H^+ приводит к возрастанию бренстедовской кислотности образца [2]. Нонтронит менее устойчив к действию кислоты. Воздействие кислоты приводит к существенному снижению содержания в образцах Clin и Nt оксида кальция (более чем на 61% и 82% соответственно) за счет удаления карбонатов[3].

Поверхностные характеристики природных и модифицированных алюмосиликатов приведены в табл. 3.

Табл.3. Поверхностные характеристики исследуемых образцов

Минерал	Удельная поверхность, m^2/g	Размер пор, А	Объем пор, cm^3/g
Clin natura	31,43	169,52	0,13
Clin HCl	78,58	74,75	0,16
Nt natura	105,28	53,33	0,14
Nt HCl	129,90	50,57	0,16

Удельная поверхность в результате кислотной активации значительно возрастает для клиноптилолита в 2,5 раза, для нонтронита это изменение менее значительно – в 1,2 раза. Размер пор уменьшается в цеолите в 2,3 раза, а в нонтроните практически не меняется. Объем пор увеличивается на 0,2-0,3 cm^3/g .

Таким образом, кислотная активация алюмосиликатов влияет на химический состав, поверхностные и структурные характеристики минералов, способствует росту сорбции в 1,6 – 2,0 раза за счет увеличения удельной поверхности и пористости.

Литература

- [1] Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю., Новикова Л.А., Петухова Г.А., Ciganda L. Регулирование сорбционных процессов на природных нанопористых алюмосиликатах 1. Кислотная и основная модификация - Физикохимия поверхности и защита материалов, 2015, том 51, №5, с. 487-494.
- [2] Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H. Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites, J. Porous Mater., 2000, 7, 443.
- [3] Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е. Влияние кислотной обработки на состав, структуру и каталитические свойства природного алюмосиликата в реакции изомеризации α -пинена – Катализ в промышленности, 2014, №1, с.15-24.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

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, характеризующиеся высокими адсорбционными свойствами по отношению к ионам металлам, широко используют при очистке сточных вод. Ионообменная емкость алюмосиликатов является одним из основных параметров, характеризующих их адсорбционные и технологические свойства. Величину адсорбции ионов металлов можно существенно увеличить с помощью модифицирования алюмосиликатов.[1–3].

В качестве объектов исследования послужили природные алюмосиликаты Восточного Забайкалья. В экспериментах использовали предварительно отсеянную на сите фракцию размером 1,0 мм. Для модификации природных алюмосиликатов использовали полимеры: поли-1-винилимидазол (ПВИМ) и поли-4-винилпиридин (ПВП), полученные бинарной радикальной полимеризацией соответствующих мономеров по методике [4]. Предлагаемые полимеры содержат в составе функциональных групп пиридиновые атомы азота, способные к образованию ионно-координированных комплексов с ионами никеля (II). Модификация такими полимерами природных алюмосиликатов приведет к появлению дополнительных реакционных центров, обеспечивающих химическую адсорбцию металла.

Исследование адсорбционных свойств алюмосиликатов по отношению к ионам тяжелых металлов проводили на модельных растворах, приготовленных из $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации «хч» и дистиллированной воды. Выбор исходной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных сточных вод гальванического производства, содержащих ионы никеля [5]. Содержание ионов никеля (II) в растворах определяли по стандартным методикам [6].

Оценку адсорбционной способности модифицированных алюмосиликатов по отношению к ионам никеля (II) проводили на основании анализа изотерм адсорбции. Время установления адсорбционного равновесия, отвечающее постоянству концентрации никеля (II) в растворе, составило 2 часа, построены изотермы адсорбции. Экспериментальные данные обработаны с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радushкевича. Определены константы этих уравнений. Показано, что адсорбцию на алюмосиликатах модифицированных ПВИМ наилучшим образом описывает модель адсорбции Фрейндлиха, на алюмосиликатах модифицированных ПВП – модель Ленгмюра.

Наибольшую величину адсорбции в области малых концентраций проявляют алюмосиликаты, модифицированные ПВП. В среднем величина адсорбции при модифицировании увеличивается в 3 раза в сравнении с исходными алюмосиликатами [7-10] и достигает 17 мг/г.

Значения свободной энергии адсорбции, рассчитанные по модели Дубинина-Радushкевича, указывают хемосорбционный механизм извлечения ионов никеля (II). Это возможно как за счет ионообменных групп природного алюмосиликата, так и функциональных групп органического полимера-модификатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности (10.5737.2017/ВУ).

Библиографический список:

1. Челищев Н. Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
2. Брек. Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
3. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. Л.: Наука, 1968. 158 с.
4. Торопцева А.М., Белгородская К. В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 415 с.
5. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.

6. Марченко. З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
7. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 262.
8. Filatova E.G., Pomazkina O.I., Pozhidaev Y.N. // Journal of Water Chemistry and Technology. 2014. V. 36. № 6. P. 303.
9. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 370.
10. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. Помазкина О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 52. № 3. С. 285.

**ПОЛУЧЕНИЕ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ОБЪЕМНЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InSb-CdSe**

И.А. Кировская

*Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск,
пр-кт Мира, 11. E-mail: kirovskaya@omgtu.ru*

Предметом исследований в данной работе явилась система InSb-CdSe – представитель семейства сложных алмазоподобных полупроводников. Возможное различное сочетание в них бинарных полупроводников позволяет варьировать физические и физико-химические свойства в широком пределе как при плавном, так и, что особенно важно, экстремальном изменении с составом. А отсюда открывается относительно продуктивный путь поиска новых адсорбентов, материалов современной техники, включая нано-, сенсорную технику.

Объекты исследований представляли собой порошки ($S_{уд} = 0,31 - 0,91 \text{ м}^2/\text{г}$) и пленки ($d = 20-100 \text{ нм}$) InSb, CdSe и их твердых растворов $(\text{InSb})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x = 28; 40; 45; 50; 55; 60 \text{ мол. \%}$). Порошки и пленки твердых растворов получали соответственно методами изотермической диффузии бинарных соединений (InSb и CdSe) [1] и дискретным термическим напылением в вакууме [2] преимущественно на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза, с последующим отжигом в парах исследуемых объектов. На этих же образцах определяли изменения сопротивления и соответственно электропроводности ($\Delta\sigma_s$).

О получении твердых растворов, их структуре, как и завершении синтеза, судили по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами ИК, КР-спектроскопических и электрофизических исследований [3-6]. При этом критериями служили относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на рентгенограммах бинарных соединений и твердых растворов; относительное положение и распределение по интенсивностям основных полос в ИК-спектрах; зависимости от состава значений параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), плотности (ρ_r), удельной электропроводности (σ), эффекта Холла (R_h), ширины запрещенной зоны

(ΔE). Названные зависимости в пределах составов, отвечающих одной и той же структуре (сфалерита или вюрцита), имеют плавный характер [1].

В соответствии с выше отмеченными критериями, **результаты рентгенографических исследований** показали образование в системе InSb-CdSe (при обозначенных составах) твердых растворов замещения со структурой сфалерита (при избытке InSb) и вюрцита (при избытке CdSe) [1].

Об этом же свидетельствуют и **КР-спектры** (рис. 1): отмечаем изменение относительной интенсивности, уширение пиков излучения и их смещение с увеличением содержания CdSe, что является следствием замещения атомов металлов в узлах кристаллической решетки [6]. Отсюда и изменение координационного окружения атомов, ширины запрещенной зоны (ΔE).

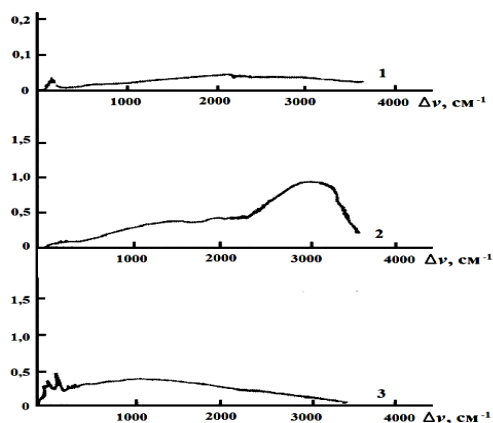


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния компонентов системы InSb–CdSe: 1 – InSb; 2 – твердый раствор $(\text{InSb})_{0,30}(\text{CdSe})_{0,70}$; 3 – CdSe

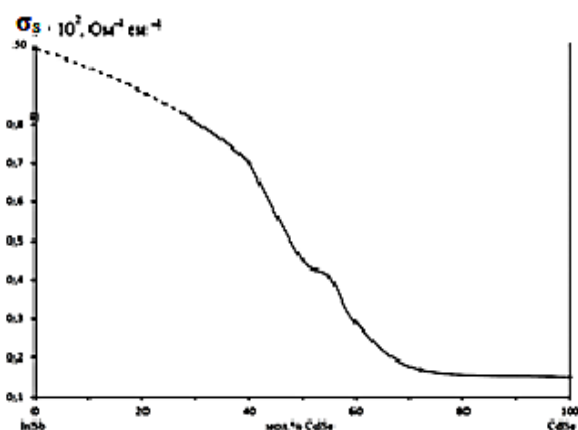


Рис. 2 Зависимость от состава удельной электропроводности (σ_s) компонентов системы InSb-CdSe

По значениям *ширины запрещенной зоны*, найденным по *ИК-спектрам*, компоненты системы InSb-CdSe располагаются в последовательности:



При этом ΔE изменяется соответственно от 0,18 – 0,205 до 1,88 эВ, т.е. нарастает с увеличением в системе доли более ионного (более широкозонного) соединения типа $A^{II}B^{VI}$ (CdSe). Со значениями ΔE связаны такие электрофизические характеристики, как электропроводность, эффект Холла.

Действительно: $\sigma = e \cdot n \cdot \mu$ или $\sigma = e \cdot p \cdot \mu$

(e – заряд электрона, n – концентрация свободных электронов, p – концентрация свободных дырок, μ – подвижность свободных носителей).

Концентрация свободных носителей (n и p) в кристаллических телах определяется следующими соотношениями с шириной запрещенной зоны и положением в ней уровня Ферми [6]:

$$n = C \cdot \exp(-(E_2 - E_F)/KT); \quad p = C \cdot \exp((E_1 - E_F)/KT),$$

где E_1 и E_2 – энергии, соответствующие потолку валентной зоны и дну зоны проводимости, E_F – энергия Ферми, K – постоянная Больцмана, C – постоянная, зависящая от эффективной массы носителей и температуры.

Соответственно, с ростом ширины запрещенной зоны (ΔE) должна уменьшаться электропроводность (σ_s), что мы и наблюдаем: с увеличением содержания в системе InSb-CdSe CdSe σ уменьшается (рис. 2). Это, к тому же, дополнительно подтверждает образование в ней твердых растворов замещения.

Результаты определения электропроводности (рис. 2) существенно дополняют результаты определения коэффициента Холла (Холл-фактора R_h), позволивших охарактеризовать тип проводимости компонентов системы (коэффициент Холла для полупроводников n -типа – отрицательный, для полупроводников p -типа – положительный), оценить весьма глубокие характеристики – концентрацию и подвижность свободных носителей заряда [4, 5].

Выявленные закономерности в изменениях ширины запрещенной зоны, удельной электропроводности, эффекта Холла компонентов изученной системы

позволяют прогнозировать кислотно-основные и адсорбционные свойства их поверхностей и тенденции в изменениях таковых.

Действительно, с ростом ширины запрещенной зоны затрудняется переход свободных электронов из валентной зоны в зону проводимости, тем самым, затрудняется локализация их на координационно-ненасыщенных атомах, усиливающая действие центров Льюиса; растут также доля ионной связи, а значит и степень гидратации поверхности (увеличивается содержание ОН⁻-групп). В итоге должна увеличиваться основность поверхностей ($\text{pH}_{\text{изо}} > 7$) и их активность по отношению к кислотным газам (типа NO₂, CO) [1].

Работа выполнена по теме, включенной в план Научного Совета РАН по физической химии. Регистрационный номер 17–03–460–02.

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 редакцией В.А. Касьяна, П.И. Кетруша, Ю.А. Никольского и др. Кишинев: Штиница, 1989. 162 с.
3. Смыслов Е. Ф. Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2006. Т. 72. №5. С. 33–35.
4. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1975. С. 109-123.
5. Сущинский М.М. Резонансное неупругое рассеяние света в кристаллах // УФН, 1988. Т. 154. Вып. 3. С. 353-379.
6. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.

ХИМИЧЕСКОЕ, КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ InSb-CdSe

И.А. Кировская

*Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр-кт Мира,
11. E-mail: kirovskaya@omgtu.ru*

Твердые растворы на основе бинарных соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, представляющие собой многокомпонентные полупроводники, могут проявлять неожиданные, специфические особенности при изменении состава. Поэтому они привлекают к себе внимание как перспективные адсорбенты, катализаторы, материалы современной техники. При этом возможности использования таковых в значительной степени определяются знанием поверхностных свойств. В согласии с выше сказанным в настоящей работе анализируются результаты исследований химического состава, кислотно-основных и адсорбционных свойств реальной поверхности твердых растворов $(\text{InSb})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x = 28; 40; 45; 50; 55; 60$ мол. %), в сравнении с исходными бинарными соединениями.

Исследуемые объекты готовили в форме тонкодисперсных порошков ($S_{\text{уд}} = 0,3 - 0,91 \text{ м}^2/\text{г}$) и наноразмерных пленок ($d = 20 - 100 \text{ нм}$). Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (InSb, CdSe) по созданной программе [1]; пленки – дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298 \text{ К}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [2, 3]. О завершении синтеза, получении твердых растворов, их структуре судили в основном по результатам рентгенографических исследований с привлечением ИК- и КР-спектров [3-5].

Кислотно-основные свойства поверхностей компонентов системы InSb–CdSe исследовали методами гидролитической адсорбции (определение pH изoeлектрического состояния поверхности – $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования [1]. *Адсорбцию* изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность $10^{-11} \text{ г/см}^2 \cdot \text{Гц}$), волюмометрическим и ИКС МНПВО [3] в интервалах температур 258–477 К и давлений 6-18 Па. *Газы-адсорбаты* (NH_3 , CO) получали по известным методикам [6].

По силе кислотных центров (значениям $pH_{\text{изо}}$) полупроводников системы InSb–CdSe прослеживается следующая последовательность:

$\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_x(\text{CdSe})_{1-x} \rightarrow \text{CdSe}$ с переходом от $pH_{\text{изо}} = 6,3$ до $pH_{\text{изо}} = 6,81$. Т.е. имеем дело со слабокислыми поверхностями.

Ответственными за кислотность поверхностей, согласно выполненным механохимическим исследованиям, сопровождаемым ИК-спектрами [1], и неоднократным высказываниям в наших работах (см., например, [1]), должны выступать преимущественно координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), адсорбированные молекулы воды, группы OH^- (центры Бренстеда).

Рассчитанные на основе дифференциальных кривых неводного потенциометрического титрования **значения общей концентрации кислотных центров** ($C_{\text{общ}}$) с составом изменяются экстремально (через максимумы), что можно объяснить конкурирующим количественным соотношением между центрами Льюиса и Бренстеда.

При слабокислом характере поверхностей компонентов системы логично было ожидать их повышенную активность по отношению к основным газам [1].

Обратившись к результатам прямых адсорбционных исследований, отмечаем: внешний вид изобар адсорбции (см., например, рис. 1), результаты анализа равновесных и кинетических изотерм ($\alpha_T = f(p)$; $\alpha_T = f(t)$), расчетов энергий активации (E_a) и теплот (q_a) адсорбции свидетельствуют о протекании химической активированной адсорбции уже при комнатной температуре.

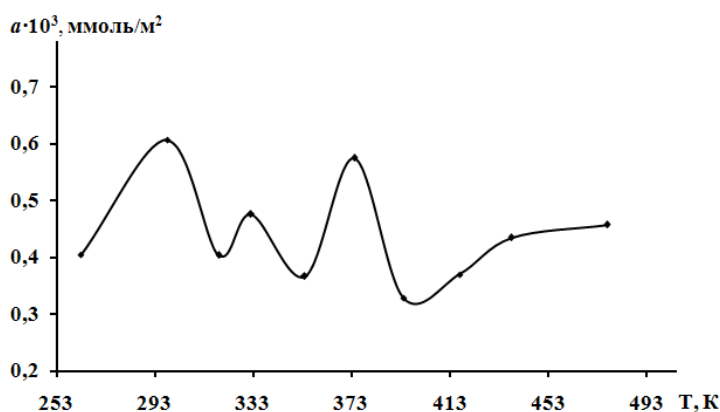


Рис. 1. Температурная зависимость величины адсорбции оксида углерода на CdSe при $P_n = 18$ Па

При этом наибольшую адсорбционную активность (по отношению к основным газам (типа NH_3) проявил твердый раствор $(\text{InSb})_{0,30}(\text{CdSe})_{0,70}$.

Следует заметить, что поверхность названного твердого раствора отличается и наибольшей концентрацией кислотных центров ($C_{\text{общ}}$). Т.е. **наблюдается прямая связь между кислотно-основными и адсорбционными свойствами**. Она подтверждается одинаковыми закономерностями в изменениях силы кислотных центров и величин адсорбции на исходных бинарных соединениях (InSb, CdSe), коррелирующими, в свою очередь, с закономерностями в изменениях их объемных физико-химических свойств (таких, как температура плавления – $T_{\text{пл}}$, ширина запрещенной зоны – ΔE , разность электроотрицательностей – Δx) (табл. 1).

Таблица 1. Значения объемных ($T_{\text{пл}}$, ΔE , Δx) и поверхностных ($pH_{\text{изо}}$) свойств исходных бинарных соединений системы InSb–CdSe, экспонированных на воздухе

Состав	Температура плавления ($T_{\text{пл}}$), °C	Ширина запрещенной зоны (ΔE), эВ	Разность электроотрицательностей (Δx)	$pH_{\text{изо}}$
InSb	525	0,18	0,1	6,3
CdSe	1258	1,88	0,8	6,81

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выполненных исследований установлены природа активных центров (кисотно-основных, адсорбционных), характер изученных поверхностных атомно-молекулярных процессов, их закономерности, корреляции с объемными физико-химическими свойствами, облегчающие поиск затребованных материалов. В итоге предложены новые адсорбенты, наиболее активные по отношению к основным газам, используемые для соответствующих сенсоров-датчиков.

Литература

1. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск : СО РАН, 2015. 367 с.
2. Тонкие пленки антимонида индия. Получение, свойства, применение / Под ред. В.А. Касьяна, П.И. Кетруша, Ю.А. Никольского и др. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
3. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск : ИГУ, 1995. 300 с.
4. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ. М. : Металлургия, 1970. 107 с.
5. Сушинский М.М. Резонансное неупругое рассеяние света в кристаллах // УФН, 1988. Т. 154. Вып. 3. С. 353-379.
6. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М. : Госхимиздат, 1963. 419 с.

Работа выполнена по теме, включенной в план Научного Совета РАН по физической химии. Регистрационный номер 17–03–460–03.

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТАХ

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ И $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Т.Д. Хохлова, В.А. Глухов

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

Магнитоуправляемые адсорбенты находят применение в иммобилизации, концентрировании, удалении и очистке органических веществ. Для синтеза адсорбентов проведено соосаждение SiO_2 и Al_2O_3 с магнитным носителем $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ марки ЛКН. Содержание $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ в композитах – 50%. Структурные характеристики исходного носителя и композитов приведены в таблице. Видно, что удельные поверхности композитов примерно на порядок больше, чем исходного $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.

	S, м ² /г	V, см ³ /г	D, нм	A _м мг/г (КО)	A _м мг/г (МС)
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	13	0,16	49	0.8	0,2
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	150	0,57	15	0,2	62
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	97	0,72	30	101	0,15

В качестве тестовых веществ для определения адсорбционных свойств композитов взяты водорастворимые красители.

В таблице приведены величины предельной адсорбции из воды кислотного красителя - кислотного оранжевого (КО) и основного – метиленового синего (МС). Видно, что КО значительно адсорбируется только на композите, содержащем Al_2O_3 ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=8 - 9$), а основной краситель МС – только на композите, содержащем SiO_2 . ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=2 - 3$). Проведено сравнение адсорбции двух кислотных красителей – КО и кислотного синего антрахинонового (КСА) на композите $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Изотермы адсорбции этих красителей из воды и из растворов NaCl приведены на рис. 1. Адсорбция из воды КСА заметно больше чем КО. Введение NaCl в раствор увеличивает адсорбцию КСА, но уменьшает адсорбцию КО. Можно предположить, что в адсорбцию КО наибольший вклад вносят ионные взаимодействия. Анионы Cl^- конкурируют с органическими анионами КО, уменьшая их адсорбцию. В случае КСА, вероятно, наибольший вклад в адсорбцию вносят гидрофобные взаимодействия, а, возможно, также и координационные связи с атомом Al композита.

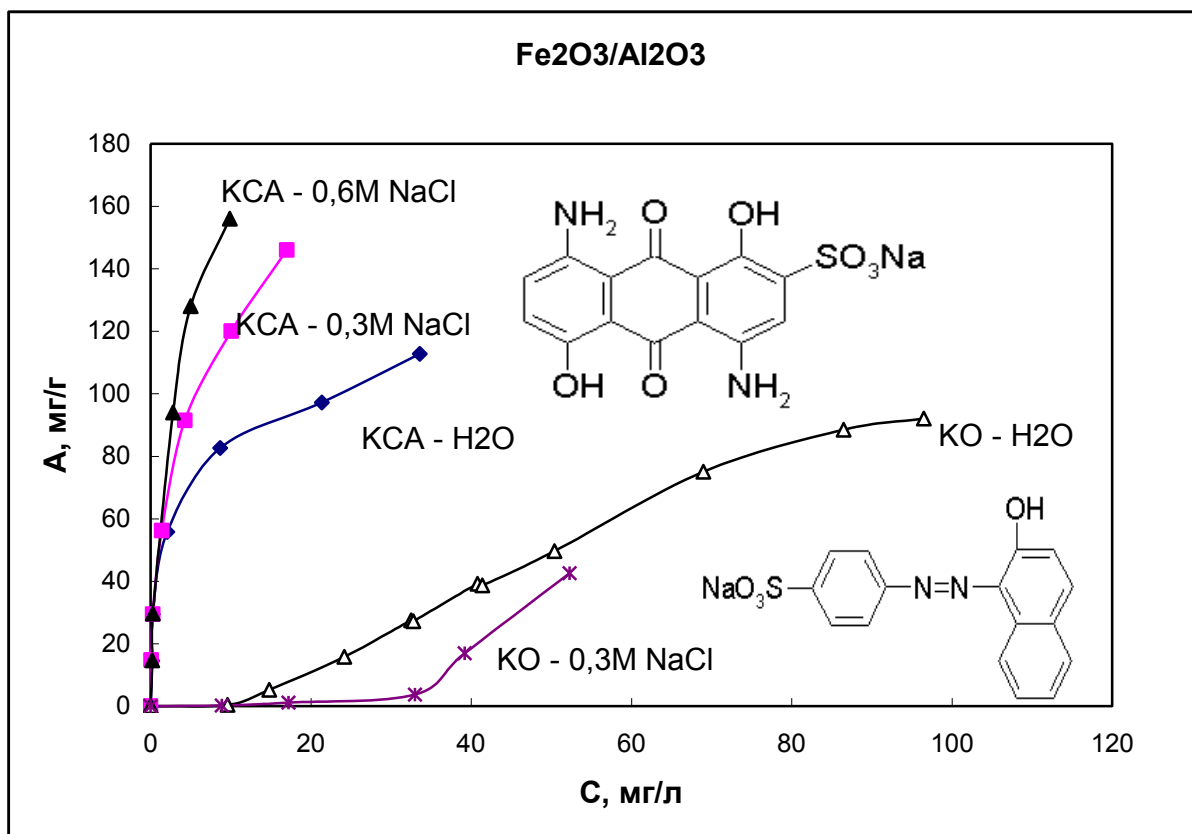


Рис. 1. Изотермы адсорбции из воды КО и КСА на композите $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Исследование адсорбции КО и КСА из 0,01 М фосфатных буферных растворов показало, что при pH от 4 до 11 КО не адсорбируется. Следовательно, фосфатные анионы значительно успешнее, чем анионы хлора вытесняют с поверхности композита анионы КО. Адсорбция КСА из этих же фосфатных буферных растворов остается довольно значительной, но заметно меньше, чем из водных безбуферных растворов. То есть фосфатные анионы конкурируют с анионами КСА за адсорбционные центры поверхности композита. При этом адсорбция растет с уменьшением pH и с увеличением положительного заряда поверхности Al_2O_3 , а, следовательно, с увеличением количества адсорбционных центров для анионов. Введение же хлористого натрия в эти буферные растворы (как и в водные безбуферные растворы) увеличивает адсорбцию КСА.

На рис. 2 представлено влияние pH и введения NaCl в 0,01 М фосфатные растворы на адсорбцию основного красителя МС на композите $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Видно, что коэффициент распределения $K = A/C$, л/г растет с увеличением pH, то есть с увеличением отрицательного заряда поверхности SiO_2 , и, следовательно, количества адсорбционных центров для катионов МС. Введение же хлористого

натрия уменьшает адсорбцию МС вследствие конкуренции катионов Na^+ с катионами МС. То есть, в адсорбции МС на $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ замечен вклад ионных взаимодействий.

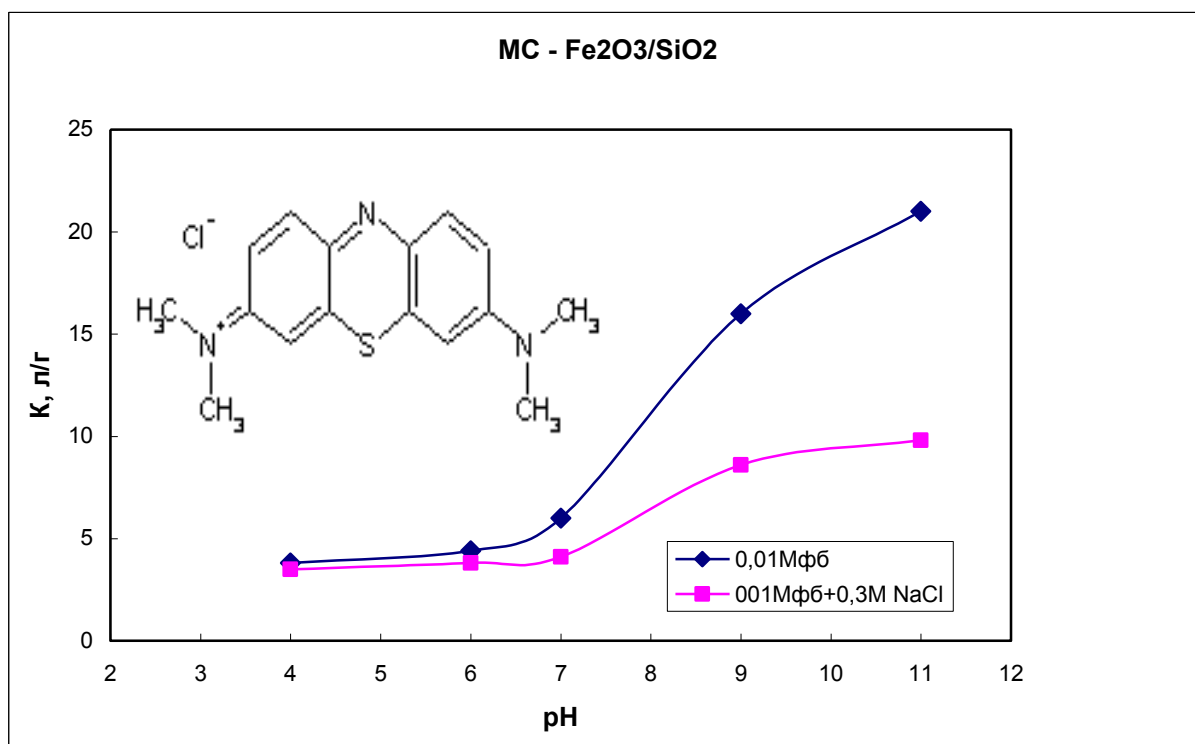


Рис. 2. Влияние pH и NaCl на коэффициенты распределения K , л/г в адсорбции МС на $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Таким образом, показано, что композиты $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно использовать в качестве емких магнитоуправляемых адсорбентов, соответственно, основных и кислотных красителей. Выявлено влияние pH, ионной силы растворов, химической природы красителя в адсорбции на композитах.

АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОПОРИСТОГО НИКЕЛЯ

Д.А. Прозоров, А.В. Аффинеевский, М.А. Жилин, Я.П. Сухачев
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
г. Иваново. prozorovda@mail.ru

Развитие теории гетерогенного катализа, исследования кинетики гетерогенно-каталитических реакций базируется на положениях теории адсорбции веществ - участников реакции на активных центрах поверхности. Термодинамические характеристики стадий адсорбции определяют энергии промежуточных взаимодействий, активность и селективность катализаторов, необходимы для разработки методов научно-обоснованного синтеза оптимальных каталитических систем. Экспериментально доказано, что реакционно-способные газы адсорбируются на поверхности переходных металлов в различных индивидуальных формах, различающихся по типу и энергии связи с поверхностью. Целью данной работы являлся поиск корреляции между адсорбционными свойствами, по отношению к водороду, микропористых систем на основе никеля и их стереоселективностью в реакции восстановления олеиновой кислоты.

В качестве объекта исследования был выбран скелетный никелевый катализатор. Удельная поверхность и пористость скелетного никеля, полученного по методике использованной в работе, найденная из изотерм низкотемпературной адсорбции азота, составляла $170 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Ni})$ и $0,45 \div 0,5 \text{ см}^3/\text{см}^3(\text{Ni})$ соответственно. Микропоры составляли до 50 % от общего объема пор. Реакции гидрирования проводили в воде, температура 323К, при атмосферном давлении водорода в системе. Процесс проводили статическим методом, в гидродинамических условиях обеспечивающих отсутствие влияния внешнего и внутреннего массопереноса на кинетические параметры. Гидрируемое соединение - олеиновая кислота.

Адсорбционные свойства скелетного никеля по отношению к водороду изучались рядом методов: химическим обезводораживанием, адсорбционно-калориметрическим методом, комплексом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что водород адсорбируется на поверхности никеля в воде в трех

индивидуальных состояниях. Максимальные величины адсорбции приведены в табл.

Величины адсорбции реакционноспособного в реакции восстановления двойных связей водорода на скелетном никелевом катализаторе из воды

Методы измерений	Максимальная адсорбция водорода, $\text{см}^3(\text{H}_2)/\text{г.}(\text{Ni})$
Комплекс синхронного термического анализа и масс-спектропии, системы: Общее содержание водорода Реакционноспособный водород	 9.584±0.200 3.895±0.200
Метод химического обезводораживания	8.4±0.2
Адсорбционно-калориметрический метод	19.04±0.400

Распределение реакционно-способного водорода по формам получено с помощью адсорбционной калориметрии и комплекса термического анализа и масс-спектрометрии. Установлено, что из воды на 1 г скелетного никеля адсорбируется порядка 9,5 см^3 водорода: 1,5 см^3 – молекулярного слабосвязанного; 3 см^3 – атомарного неионизированного; 5 см^3 – прочносвязанного атомарного ионизированного водорода. Для смещения адсорбционного равновесия форм водорода в сторону наиболее активных в реакции гидрирования кратных углеродных связей – атомарных прочносвязанных форм, предложено использовать метод частичной дезактивации поверхности каталитическими ядами [1].

Скорость протекания реакции восстановления жирных карбоновых кислот зависит от количества адсорбированного реакционно-способного водорода, при этом степень превращения в реакции редко превышает 0,7, а на активных центрах катализатора протекает процесс образования транс-изомеров исходного соединения. Методики дезактивации активных центров с определенной энергией с помощью каталитических ядов позволяют выводить из зоны реакции участки поверхности отвечающие за образование стереоизомеров. Таким образом, контролируемая дезактивация поверхности катализатора на основе никеля позволяет увеличивать выход цис-изомеров в процессе жидкофазной гидрогенизации жирных кислот.

В работе проведен процесс восстановления олеиновой кислоты. Степень превращения составляла порядка 0,6. Образование транс-изомеров олеиновой кислоты фиксировалось с помощью методов ЯМР-спектроскопии. Показано, что контролируемая дезактивация поверхности катализатора позволяет уменьшить выход транс-изомеров на 10% и более.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6; НИР Научного совета РАН по физической химии на 2018 (№18-03-460-07).

Литература

1. Д.А. Прозоров, М.В. Улитин, Ю.А. Вдовин, М.В., Лукин М.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т.54. №4. С.434.

СВЯЗЬ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТЕПЛОТАМ ВОДОРОДА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, С ЕГО АКТИВНОСТЬЮ

А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, К.А. Никитин, Я.П. Сухачев
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
г. Иваново. afineevskiy@mail.ru

Изучение гетерогенного катализа не отделимо от изучения процессов, возникающих на поверхности раздела фаз. Высокая каталитическая активность во многом обеспечивается высокой степенью использования поверхности. Важным оказывается изучение адсорбции, поверхностной диффузии, химической перегруппировки на поверхности, самой реакции и десорбции продукта, что должно происходить таким образом, чтобы поверхность могла быстро размещать новые молекулы для продолжения ускоряемой катализатором реакции.

В реакции гидрогенизации на гетерогенных катализаторах одним из реагентов всегда является водород, который поступает в систему в газообразном виде, растворяется в жидкой фазе и далее адсорбируется на поверхность катализатора. Согласно [1] гидрогенизация осуществляется по адсорбционному механизму, то есть все участники реакции должны находиться на поверхности катализатора в адсорбированном виде, при этом адсорбционное состояние реагентов может различаться. Авторы [2] в своей работе устранили влияние таких процессов, как внешняя и внутренняя диффузия, создав все условия, чтобы именно реакция на поверхности являлась лимитирующей, при этом определяющим становится адсорбционное состояние веществ.

Цель настоящей работы состояла в нахождении корреляции между распределением водорода по энергиям на поверхности катализатора и его активностью.

Для решения поставленной цели были выбраны следующие вещества и реактивы. Состав растворителя был следующим: вода – гидроксид натрия (0,01М–1М) – метиловый спирт (0,11 мольных долей). В качестве катализатора использовали пористый никелевый катализатора, приготовленный по методике [3]. В роли акцептора водорода был выбран малеат натрия. Для увеличения

вариативности системы использовали сульфид натрия, обработку поверхности проводили согласно методики [4].

В результате проделанной работы адсорбционно-калориметрическим методом были определены дифференциальные теплоты адсорбции в широком интервале степеней заполнения поверхности и максимальные количества адсорбированного водорода на частично дезактивированном пористом никелевом катализаторе из растворов вода – гидроксид натрия – метиловый спирт. Получено уравнение, описывающее связь между положением пика на функции распределения адсорбированного водорода по теплотам и активностью катализатора: $A = -0.845 * \Delta_a H^{peak}(H_2) - 417337 * n(Na_2S)$.

Практическая часть работы по установлению активности никелевого катализатора выполнена при поддержке программы «УМНИК» №11022ГУ/2016 (код 0025764) от 13.02.2017

Практическая часть работы по установлению теплот адсорбции водорода выполнена согласно плану НИР Научного совета РАН по физической химии на 2018 (№18-03-460-07).

Теоретическая часть работы выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература:

1. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций / Новосибирск: Наука. 1983. 254 с.
2. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / под ред О.И. Койфмана, М.В. Улитина; ГОУ ВПО Иван. Гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново. – 2009. – 256с.
3. Патент (19) RU (11) 2 650 896 (13) C1, МПК B01J 25/02 (2006.01). Способ удаления остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора / Афинеевский Андрей Владимирович, Осадчая Татьяна Юрьевна, Прозоров Дмитрий Алексеевич, Лукин Михаил Викторович; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ). - Заявка 2017123912, 05.07.2017; опубл. 18.04.2018, бюл. №11.
4. Прозоров Д.А., Улитин М.В., Вдовин Ю.А., Лукин М.В. Контролируемая дезактивация скелетного никелевого катализатора в реакциях жидкофазной гидрогенизации с помощью сульфида натрия // Кинетика и катализ. 2013. Т.54. №4. С.434.

COORDINATION COMPOUNDS OF THIOCYANATE TRANSITION METALS WITH LIDOCAINE

N.B. Zhorzholiani, L.A. Metreveli, K.D. Amirkhanashvili, V.G. Tsitsishvili,
O.G. Lomtadze

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi State University, 31
Politkovskaia str., 0186, Tbilisi Georgia*
nanizhorzholi@gmail.com

Transition metals have an important place with in medicinal bioinorganic chemistry. Biometals exhibit states and can interact with a number of negatively charged molecules. This activity of transition metals led to the recent development of drugs, which are based on metals and considered to be potential candidates for therapeutic application. Increasing scientific evidence suggests that the purposeful synthesis and research of coordination compounds containing biometals and anesthesia drugs is interesting in the field of medical science and current pharmaceuticals. Lidocaine is one of the most generally used local anesthetics and peripheral analgesics in surgery, gynecology and dentistry. It is also an antiarrhythmic medication. Furthermore, nebulized Lidocaine has a significant efficacy in managing asthma due to its anti-inflammatory and direct spasmolytic actions.

Here, we report the synthesis, structural and spectroscopic characterization of lidocaine complexes. Protonated of ligands takes place in the water-ethanol solutions of metal salt and Lidocaine with any ratio and synthesized $(\text{LidH})_2[\text{M}(\text{NCS})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ type compounds, where $\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Cr(III)}$; $n = 0, 1, 2$, with 1:2:4 molar ratio of metal chloride, KNCS and $\text{Lid} \cdot \text{HCl}$. The composition and individuality of the complexes are determined by elementary analysis and the melting temperature. Their solubility in water and organic solvents has been studied. The structure of the compounds is proposed based on infrared absorption spectrum analysis. In compounds, the central ion coordination with acidoligands generates tetrahedral anion, while the ligands (Lid) in the form of protonated cations remain in an outer coordination field.

Monocrystals are characterized by X-ray diffractometer parameters. Crystal data for $(\text{LidH})_2[\text{Ni}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pale green prism, $0.39 \times 0.31 \times 0.27 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 18.3509(5)$, $b = 7.6532(2)$, $c = 14.9585(4)$ Å, $\beta = 109.9644(2)^\circ$, $V = 1974.57(9) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.342 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.748 \text{ mm}^{-1}$. $F_{000} = 844$ MoK α radiation,

$\lambda=0,71073\text{\AA}$, $T=100(2)\text{K}$, $2\theta_{\text{max}}=65,3^\circ$, 41880 reflections collected, 6860 unique ($R_{\text{int}}=0,0338$). Final $GooF=1,000$, $R1=0,0314$, $wR2=0,0755$ R indices based on 5884 reflections with $I>2\sigma(I)$ (refinement on F^2), $|\Delta\rho|_{\text{max}}=0,48(6)\text{ e \AA}^{-3}$, 244 parameters, 0 restraints. Lp and absorption corrections applied.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ХОДЕ СИНТЕЗА ЗОЛЕЙ И В ПРИСУТСТВИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Е.А. Кононова, И.И. Михаленко, В.Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Миклухо-Маклая, 6
kononova_ea@pfur.ru, mikhalenko_ii@pfur.ru

Интерес к металлоколлоидам, и в особенности золям серебра, связан с развитием нанотехнологий для получения катализаторов, адсорбентов, сенсоров, нелинейно-оптических сред и биологически активных агентов.

Цель работы – провести анализ плазмонных спектров наночастиц серебра органозоля (1), органо-гидрозоля (2), гидрозоля (3), полученных в процессе их образования, а также при добавлении метакриловой кислоты (МАК) и определить влияние среды, концентрации соли-прекурсора и кислоты на поляризацию поверхности, дисперсность и дефектность серебряных частиц.

В составе органозоля был бесцветный лак для деревянных покрытий, в котором Ag НЧ являются биоцидной добавкой. Синтез золь проведен восстановлением нитрата серебра танином в среде лак-толуол-изопропанол (1), изопропанол-вода (2), вода (3). Концентрацию прекурсора в органозоле варьировали $C^{\circ}_{\text{AgNO}_3} = 0.33, 0.67, 1.34$ и 2.6 мМ, соль вводили в изопропанол. При образовании НЧАg в трехкомпонентной среде максимум поглощения увеличивается со смещением длины волны в максимуме от 465 нм до 450 нм (рис.1а). Сдвиг $\Delta\lambda_{\text{max}}$ – линейная функция времени, зависящая от $C^{\circ}_{\text{AgNO}_3}$. Сдвиг наблюдается в случае образования золя (2) и золя (3), но величины λ_{max} и $\Delta\lambda_{\text{max}}$ меньше (рис.1б). На постоянное значение λ_{max} выходит через 6 (2) и 25 минут (3). У стабильных алкогидрозоля и гидрозоля, полученных при $C^{\circ}_{\text{AgNO}_3} = 0.1$ мМ, максимум поглощения в области 400-410 нм, что соответствует изолированным сферическим частицам. По данным ПЭМ диаметр сфероидов (их 96%) около 6-7 нм и есть точечно-кольцевая дифракция. Гипсохромный сдвиг λ_{max} при синтезе золь связан с распадом первоначально образованных ансамблей частиц. Введение МАК в стабильный гидрозоль серебра приводит к уменьшению поглощения в максимуме без его смещения, но в длинноволновой области при 510 нм появляется плечо, связанное с агрегацией частиц (рис.1в).

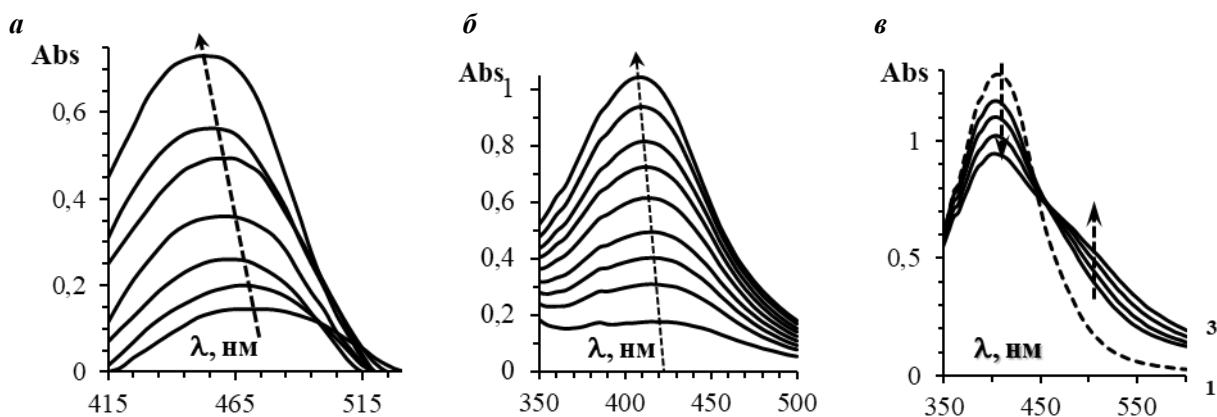


Рис.1. Спектры поглощения органозоля (*a*) и гидрозоля (*б*) в процессе образования AgНЧ и изменение спектра стабильного Ag гидрозоля при добавлении МАК (*в*)

Анализ спектров. С использованием уравнений, полученных из теории Ми и теории плазморезонансного поглощения, были рассчитаны концентрация электронов проводимости N_e , объёмная доля частиц металла NV , и коэффициент затухания плазменных колебаний γ , отражающий дефектность поверхности AgНЧ (анализ проводится для правой части спектра). В процессе образования гидрозоля NV , параметр γ уменьшается. Временные зависимости NV и γ антибатны, и перед стабилизацией значений имеет область колебательного режима восстановления Ag^+ . Колебания параметров NV и γ есть и при синтезе органозоля, но они неперiodические и симбатные (рис.2б).

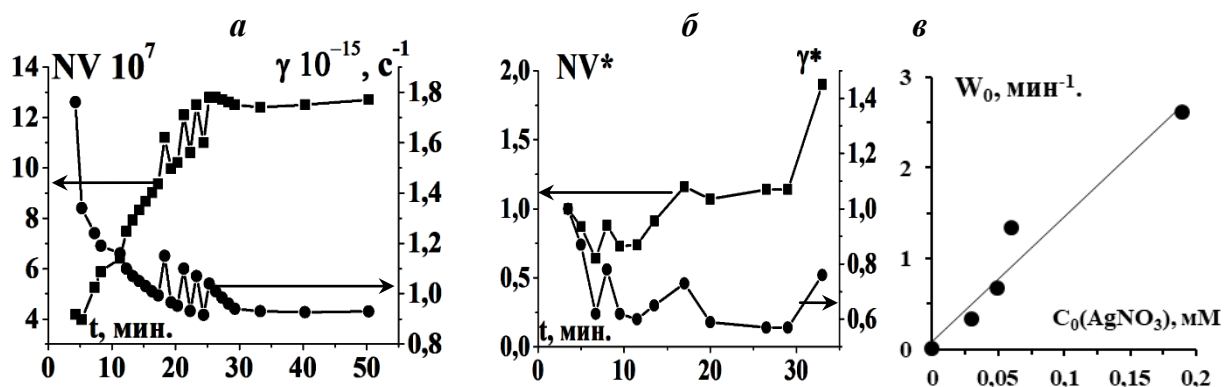


Рис.2. Изменение параметров NV и γ при синтезе гидро- (*a*) и органозоля (*б*) серебра и зависимость начальной скорости формирования НЧAg органозоля от начальной концентрации соли прекурсора (*в*).

Найдено, что процесс образования НЧ серебра органозоля $mAg^+ \rightarrow Ag_m^0$ протекает по первому кинетическому порядку (рис.3в). Предложен двухстадийный механизм с участием реакционно-способного иона Ag^{+*} .

Влияние МАК на состояние AgНЧ гидрозоля (рис.3а,б). Параметры спектров получены для времени контакта 1 мин. Зависимости поглощения AgНЧ в максимуме спектра ПР от концентрации МАК линейные относительно $\lg C_{\text{МАК}}$, на них имеется разрыв при $C_{\text{МАК}} \sim 0,05$ М. На зависимостях параметров NV и γ от $\lg C_{\text{МАК}}$ также есть разрыв, что объяснено изменением формы адсорбции кислоты (рис.3в) с ростом концентрации метакриловой кислоты.

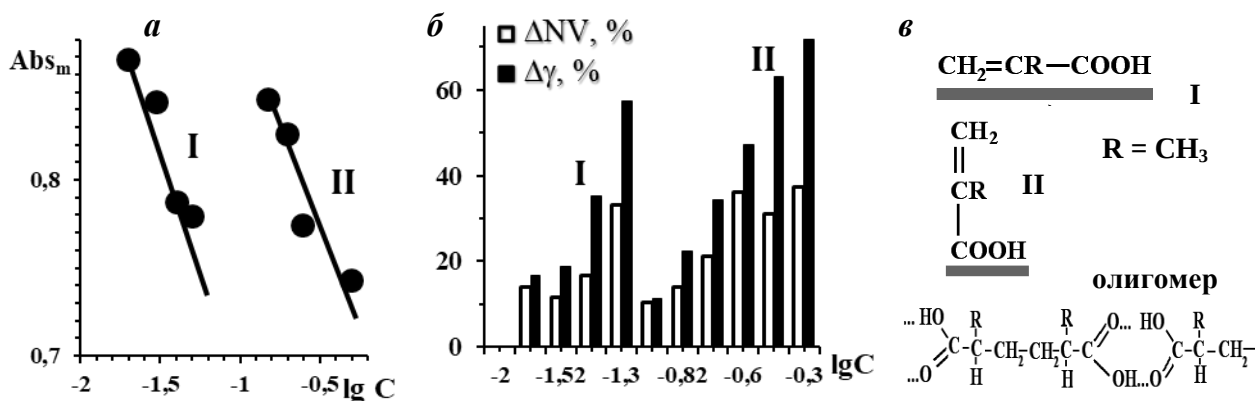


Рис.3. Влияние концентрации МАК на параметры спектров поглощения стабильного гидрозоля Ag – максимум спектра поглощения (*а*), процентное изменение объёмной доли частиц NV и коэффициента затухания колебаний ПР γ (*б*), резкое изменение которых связано с переориентацией молекул в адслое (*в*).

Две области симбатного роста NV и γ объясняются флокуляцией, когда средний объём, приходящийся на одну частицу, возрастает при образзвании на поверхности адсорбционных дефектов. Из линейных кинетических зависимостей ΔNV и $\Delta \gamma$ были найдены эффективные скорости флокуляции и дефектообразования для двух форм адсорбции, а по концентрационным зависимостям скоростей были рассчитаны константы скорости и кинетические порядки этих процессов. Установлено, что значения констант отличаются на порядок $K_I/K_{II} = 174/17 \sim 10$, что объяснено уменьшением прочности связи адсорбированных молекул МАК при изменении формы адсорбции. Кинетические порядки адсорбции МАК в областях I и II разные ($n_I = 1$, $n_{II} > 1$). Порядок $n_{II} > 1$ связан с образованием димеров и/или олигомеров адсорбата.

Таким образом, в работе установлены различия кинетики образования AgНЧ в различных средах, нестационарность реакции и изменение формы адсорбции МАК на частицах гидрозоля Ag при увеличении концентрации.

АДСОРБЦИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА НА ОКСИДАХ ЦИРКОНИЯ С НАНЕСЕННЫМИ СЕРЕБРОМ И ЗОЛОТОМ

Джессу С.Л.-И., Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов (RUDN-University), Москва

mikhalenko_ii@pfur.ru

В отличие от TiO_2 фотоактивность ZrO_2 в процессах адсорбции и катализа изучена мало. В данной работе исследовалось влияние серебра и золота, а также УФ облучения ZrO_2 на характеристики адсорбции 4-нитрофенола из водных растворов с использованием фотометрического метода (п.п. 402 нм). Золь-гель методом были синтезированы и охарактеризованы образцы ZrO_2 без и с введением серебра и золота пропиткой ксерогеля растворами солей (AgNO_3 и AuCl_3) с последующим прокаливанием при 120 °С (1) и 500 °С (2). Экспозиция сорбентов УФ облучением лампой ДРШ 370 составляла 10 минут. Длительность динамической адсорбции составляла 10 минут, а равновесной 24 ч с начальными концентрациями 4-НФ в интервале от 0,3 до 1,5 ммоль/л при 25 °С

По данным СЭМ у ксерогеля ZrO_2 (1), представляющего собой аморфный гидратированный оксид, частицы имеют неправильную форму, иерархическую структуру, удельная поверхность составляет 75 м²/г (метод БЭТ).

Данные кинетики адсорбции 4-НФ при начальной концентрации 1 мМ на образцах ZrO_2 серии (1) показаны на рис.1. Видно различное влияние серебра и золота для образцов без и с УФ облучением, которое снижает адсорбционную активность контрольного ZrO_2 , но увеличивает в случае образца с золотом (б).

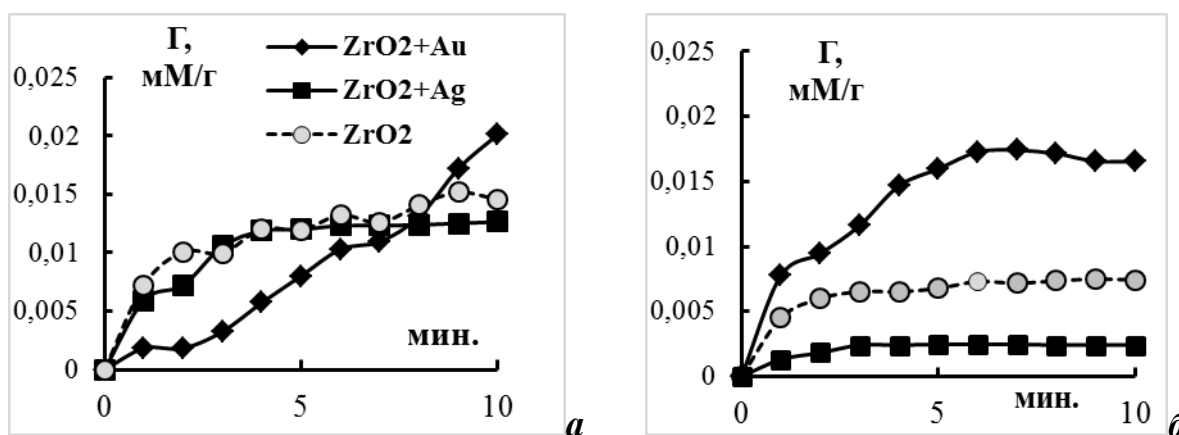


Рис.1. Временные зависимости адсорбции 4-нитрофенола на образцах ZrO_2 (1) с серебром и золотом без (а) с УФ облучением адсорбентов (б).

Изотермы адсорбции 4-НФ на этих образцах имеют линейный вид (рис.2). В присутствии серебра значение константы Генри уменьшается на 20%, а для ZrO_2 (1) с золотом K_H возрастает в 1,8 раза.

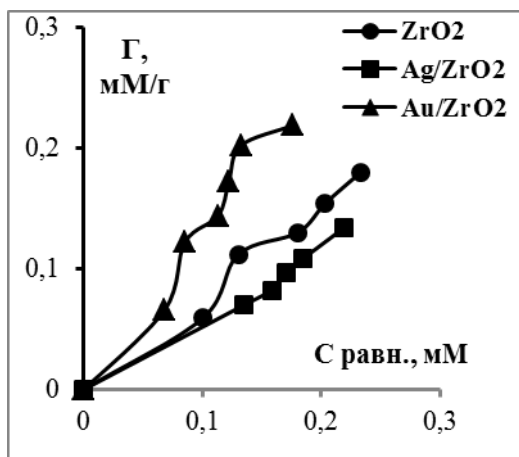


Рис.2. Изотермы адсорбции 4-нитрофенола на ZrO_2 серии (1)

Табл.1. Константы Генри адсорбции 4-нитрофенола на ZrO_2 серии (1)			
K_H , л/г			
Условия	ZrO_2	Ag/ZrO_2	Au/ZrO_2
Без УФ	0,77	0,6	1,35
$K_{отн.}$	1	0,8	1,8
С УФ	0,75	0,83	1,34
$K_{отн.}$	1	1,1	1,8

Облучение ксерогелей ZrO_2 и Au/ZrO_2 серии (1) не влияет на константы Генри адсорбции 4-НФ и увеличивает на 40% значения K_H образца с Ag.

Аналогичные опыты были проведены с прокаленными ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,5 ч) сорбентами серии ZrO_2 (2). Цвет образцов с серебром и золотом изменился. По данным СЭМ полидисперсность и иерархическая структура частиц сохраняется, золото находится в виде глобул, встроенных в оксидную матрицу. Прокаливание не изменило величины адсорбции в кинетических опытах. Те же образцы серий 1 и 2 тестировались на извлечение из водных растворов метиленового синего (МС), экстинция которого в ~ 100 раз больше, чем у 4-НФ, что позволяет работать с более низкими концентрациями растворов. Изотермы адсорбции МС нелинейные, на них имеется максимум. После УФ облучения ZrO_2 (2) адсорбция МС возрастают в области равновесных концентраций 0,3-15 мкмоль/л.

Таким образом, введенное на поверхность аморфных частиц ZrO_2 золото стимулирует адсорбцию 4-НФ. В условиях быстрой адсорбции УФ облучение активирует поверхность Au/ZrO_2 . Установлен активирующий эффект УФ облучения прокаленного ксерогеля ZrO_2 для адсорбции красителя МС.

ИЕРАРХИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОБРАТНО МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Д.Л. Тытик¹, С.А. Бусев¹, А.А. Ревина¹, О.В. Суворова¹, В.В. Высоцкий¹,
В.И. Кузьмин², А.Ф. Гадзаов²

¹ ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 г. Москва, Ленинский пр., д.31

² Московский технологический университет (МИРЭА),

119454 г. Москва, проспект Вернадского, д.78

E-mail: dtytik@yandex.ru

Представлены данные о кинетике изменения оптических свойств обратномиецеллярной системы (ОМС – Аэрозоль ОТ (диоктилсульфосукцинат натрия соль)/изооктан/*Qr* (кверцетин)/ Ag^+) для разных стадий химического синтеза наночастиц серебра [1]. Ранее показано [2], что обратная величина параметра модели кинетики для процесса ограниченного роста является оценкой его времени релаксации. По данным спектров оптического поглощения (СОП) были получены кинетические кривые (с разрешением 3 мин) на разных длинах волн (максимумы в СОП) и определены основные релаксационные характеристики процессов при химическом синтезе НЧ серебра в ОМС [3].

В данной работе представлен анализ кинетических данных об изменении оптических свойств на длине волны 432 нм (спектрофотометрия с высоким разрешением 0.14 с) ОМС в процессе химического синтеза наночастиц серебра. Для разделения быстрых/медленных компонентов оптического отклика системы применен метод почти-периодического анализа и определены времена релаксации элементарных процессов в ОМС разного уровня иерархии: 2.1, 4.3, 9.5, 19.0, 21.0, 30.8 с.

Работа поддержана РФФИ грант № 16-03-00665 и частично Минобрнауки, грант № 2.1361.2017/рч.

Литература

- [1]. Ревина А.А.. Патент РФ № 2312741. Бюл. № 35. 20.12.2007.
- [2]. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А. // Коллоидный журнал, 2015, том 77, № 6, с. 742–754.
- [3]. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Высоцкий В.В., Ревина А.А., Бусев С.А., Суворова О.В. // Коллоидный журнал, 2017, том 79, № 3, с. 289–296.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Н.Л. Рыжук

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева-обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), 184209 Апатиты Мурманской обл., Ферсмана 26а, академгородок

Ключевым фактором при получении функциональных материалов с заданными свойствами является четкий контроль их химического состава и дизайна их морфологии. Гидротермальная химия – наиболее распространенный метод синтеза неорганических материалов, в частности фосфатов металлов, которые могут использоваться в качестве сорбентов, катализаторов, биоактивных и электродных материалов. Среди слоистых фосфатов металлов наиболее известны фосфаты титана (TiP) различных композиций и структур. Чаще всего синтез TiP осуществляют осаждением фосфорной кислотой из титансодержащих растворов (хлориды, сульфаты или алкоксиды титана). Варьируя условия синтеза, можно получать аморфные или кристаллические продукты с различным P:Ti отношением. Как правило, синтез кристаллических материалов достаточно сложен, это длительный и многоступенчатый процесс, требующий жестких условий ведения процесса, большого расхода реагентов, высоких температур, использование автоклавного оборудования или органических темплатов. В данной работе представлен достаточно простой способ получения кристаллических фосфатов титана гетерофазным методом синтеза. В качестве титансодержащего компонента выбраны кристаллические соли титана $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА) и $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТМ). Данные по использованию таких кристаллических прекурсоров отсутствуют как в отечественной, так и в зарубежной практике.

Изучено влияние концентрации и расхода фосфорной кислоты на состав титанофосфатной твердой фазы, формирующейся при добавке фосфорной кислоты к титановым солям и сорбционные свойства конечных продуктов. Методами РФА и ^{31}P ЯМР установлено, что процесс взаимодействия фосфорной кислоты с СТА и СТМ протекает через гетерогенное замещение сульфатных анионных

комплексов на фосфатные. Состав образующихся фаз определяется условиями синтеза. В случае использования СТА при оптимальных условиях синтеза формируется фаза фосфата титана состава $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при использовании СТМ - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что получение таких материалов известными методами включает использование автоклавного оборудования или длительного кипячения в концентрированной фосфорной кислоте. Гетерогенный синтез из кристаллических прекурсоров титана протекает за 5-8 часов при температуре 50-60 °С и стехиометрическом расходе разбавленной фосфорной кислоты. Конечные продукты относятся мезопористым материалам, $S_{\text{уд}}$ составляет 100-180 м²/г, общий объем пор- 0.4-0.6 см³/г, средний диаметр пор -10-18 нм.

Проверена сорбционная способность полученных материалов по отношению к двухвалентным катионам. Самое высокое значение сорбционной емкости отмечено для катионов меди 7.4-8.5 мг-экв/г и стронция - 4.2-4.6 мг-экв/г, для катионов тяжелых металлов она составляет 2-2.2 мг-экв/г.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта №17-19-01522

СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА(IV)

В.И. Иваненко, М.В. Маслова, Р.И. Корнейков,
С.В. Аксенова, С.В. Владимирова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного
учреждения науки Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)
184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а,
e-mail: ivanenko@chemy.kolasc.net.ru*

Для производства высококачественных электротехнических керамик на основе двойных фосфатов титанила и щелочных металлов (соединения группы КТР), метатитанатов щелочных и двухвалентных металлов (стронция, бария и свинца), а также твердых растворов на их основе, обладающих уникальными электрофизическими свойствами, необходимы наноразмерные монофазные порошки строго заданного состава и узких гранулометрических классов.

В настоящей работе в основу разработки подходов к синтезу указанных функциональных материалов положен метод сорбции с использованием неорганических прекурсоров в водных средах. В качестве эффективных прекурсоров для синтеза указанных порошковых материалов предложено использовать высокогидратированные гидрофосфат титанила состава $TiOHPO_4 \cdot aq$, в котором возможно замещение протонов гидрофосфатных групп на катионы соответствующего металла, и соединения состава $TiO_{1-x}(OM^I)_{2+2x} \cdot aq$ ($M^I:Ti(IV) \geq 2$), где M^I - NH_4 , Li , Na или K . Использование последних позволяет предотвратить процессы оляции-оксоляции и сохранить ионообменные центры, обеспечивающие получение соединений с необходимым соотношением металлов. Высокая степень гидратации и дисперсности указанных прекурсоров обуславливает высокую гомогенизацию компонентов и количественный катионный обмен. Изучено влияние концентрационного и температурного факторов на характеристики процесса катионного замещения, определены области доминирования индивидуальных форм. Установлено, что сродство катионов металлов к гидратированным прекурсорам зависит от степени гидратации обменивающихся

ионов и определяется величиной их кристаллохимического радиуса: в гидратированном гидрофосфатном прекурсор титана(IV) состава $TiOHPO_4 \cdot aq$ увеличивается в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, а в гидратированных оксигидроксидных прекурсорах титана(IV) - $K^+ < Na^+ < Li^+$. Установлена зависимость, позволяющая прогнозировать необходимые условия, обеспечивающие синтез твердой фазы, содержащей катионы металлов с заданным мольным соотношением и позволяющей в дальнейшем получать твердые растворы заданного состава, что обеспечивает целенаправленное управление характеристиками материала. Уравнение хорошо коррелирует с экспериментальными данными для водных растворов электролитов, содержащих различные катионы щелочных металлов. Разработанный подход апробирован в синтезе монофазных наноразмерных порошков соединений группы КТР, метатитанатов двухвалентных металлов (бария, стронция, свинца) стехиометрического состава и твердых растворов на их основе. Определены условия образования гидратированных прекурсоров с заданным отношением содержания металлов. Термическая обработка таких прекурсоров обеспечивает образование монофазных кристаллических порошков целевого продукта заданного состава. Установлены закономерности влияния условий получения кристаллических порошков на их морфологию и гранулометрический состав. Показана возможность управления дисперсностью синтезируемых порошков узких гранулометрических классов при изменении температуры и времени термообработки. Исследования показали эффективность использования в качестве источника титана(IV) сульфата титанила и аммония состава $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, являющегося продуктом переработки титанового сырья. В этом случае синтез обеспечивает образование монофазного кристаллического порошка с минимальными затратами реагентов на его получение. Термическая обработка позволяет удалить аммиак и получить целевой продукт без посторонних катионных примесей. Установлена зависимость функциональных свойств порошков перспективных для анодных материалов литий-ионных аккумуляторов на основе титаната лития состава $Li_4Ti_5O_{12}$ и фосфата титана состава $(TiO)_2P_2O_7$ от условий их синтеза, структуры, дисперсности и морфологии поверхности. При гидролизе прекурсора состава $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ в водной среде с соотношением

$Li:Ti=0.8-1.04$ и температуре $90-95^{\circ}C$ получено соединение состава $Li_4Ti_5O_{12} \cdot aq$ с удельной поверхностью $370-420 \text{ м}^2/\text{г}$. Его дегидратация приводит к образованию монофазных кристаллических наноразмерных порошков состава $Li_4Ti_5O_{12}$ узких гранулометрических классов. Изучены морфология и изменение размера частиц синтезируемых кристаллических порошков на основе $Li_4Ti_5O_{12}$ в зависимости от температуры и времени термообработки. Показана возможность управления дисперсностью синтезируемых порошков. Увеличение температуры и времени термообработки порошков приводит к укрупнению частиц, образующихся монофазных порошков. Легирование в процессе синтеза иновалентными катионами металлов резко уменьшает размер частиц порошков. При этом порошки становятся менее восприимчивыми к условиям термической обработки. Такие порошки представляют практический интерес в качестве анодного материала для литий-ионных химических источников тока, увеличивая ионную проводимость на 2-3 порядка. Анодный материал, полученный на основе синтезированного монофазного наноразмерного порошка $Li_4Ti_5O_{12}$, обеспечивает при многократном циклировании литий-ионного аккумулятора в режиме «заряд-разряд» стабильно высокую удельную емкость, равную $170-175 \text{ мАч/г}$. При термообработке оксогидрофосфата титана(IV) получен кристаллический пирофосфат титанила состава $(TiO)_2P_2O_7$ - перспективный анодный материал для высокоэффективных химических источников тока, образующий 3D кристаллическую структуру и обеспечивающий в процессе интеркаляции-деинтеркаляции высокую ионную проводимость не только для катионов лития, но и для катионов натрия.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта №17-19-01522.

СОРБЕНТ ИОНОВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МАГНИЯ

А.И. Иванец¹, М.Ю. Рощина¹, В.Г. Прозорович¹, В.В. Паньков²

¹ *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,*

ул. Сурганова 9/1, 220072, г. Минск, Беларусь, ivanets@igic.bas-net.by

² *Кафедра физической химии, Белорусский государственный университет,
ул. Ленинградская 14, 220050, г. Минск, Беларусь*

Загрязнение водных ресурсов токсичными соединениями (ионы тяжелых металлов, радионуклиды, красители, фармацевтические субстанции и др.) до сих пор остается одной из актуальных экологических проблем [1, 2]. Применение адсорбции в процессах очистки не теряет своей актуальности, благодаря высокой эффективности, простоте экспериментального исполнения и низким эксплуатационным затратам. Для практического применения сорбент должен обладать сродством к широкому кругу поллютантов, высокой сорбционной емкостью, кинетикой поглощения, а также легко отделяться от очищаемых растворов и регенерироваться с восстановлением сорбционных свойств.

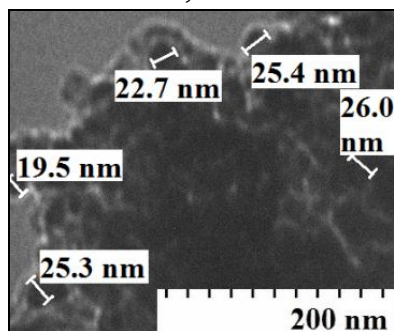
Ферриты металлов с общей формулой $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (где М: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) химически устойчивы, имеют развитую поверхность и малый размер частиц, а также отличные магнитные характеристики, что позволяет легко их извлекать из водной среды путем магнитной сепарации для повторного применения [3]. Это обуславливает их перспективность для применения в сорбции и катализе, в том числе в *Advanced Oxidation Process* (AOP).

В настоящей работе объектом исследования выбран феррит магния вследствие его полной безопасности для человека и живых организмов в отличие от ферритов переходных металлов. Магнитные наночастицы $MgFe_2O_4$ получены глицин-нитратным методом и изучены методами РФА, СЭМ, ПЭМ, низкотемпературной ($-196^\circ C$) адсорбции-десорбции азота и индукционной магнитометрии.

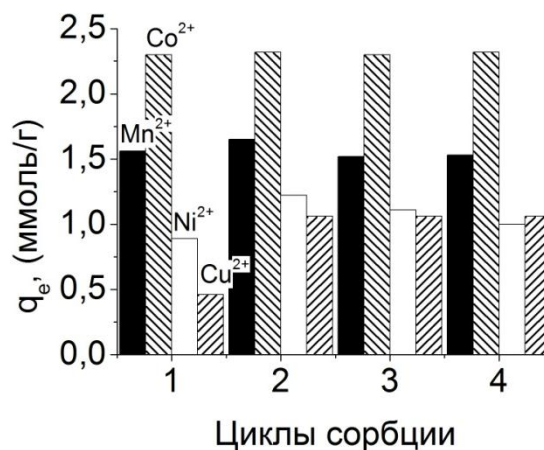
Синтезированный $MgFe_2O_4$ характеризуется низкой степенью кристалличности (размер кристаллитов 8,2 нм) и мезопористой структурой (рис.1, а). По увеличению сродства сорбента к извлекаемым ионам металлы располагаются в ряд $Co^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ с максимальной сорбционной

емкостью ионов 1,56, 2,30, 0,89 и 0,46 ммоль/г, соответственно. Вне зависимости от исходной концентрации раствора металла сорбционное равновесие достигается уже через 20 – 60 мин контакта с сорбентом. Проведение 4 циклов сорбции с последующей регенерацией MgFe_2O_4 раствором 10^{-3} М MgCl_2 показало возможность многократного использования сорбента (рис. 1, б).

$A_{\text{BET}},$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{sp}}^{\text{des}},$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{\text{BJH}},$ нм	$d_{\text{Scherrer}},$ нм
14	0,030	8	862



(а)



(б)

Рисунок 1. Основные физико-химические свойства, СЭМ-изображение (а) и сорбционная емкость после регенерации 10^{-3} М MgCl_2 (б) образца MgFe_2O_4 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (проект X17YKPF-001).

[1] A. Babuponnusami, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. of Environ. Chem. Eng.* 2 (1) (2013) 557 – 572.

[2] Y. Wang, Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Appl. Catal., B: Environ.* 147 (2014) 534 – 545.

[3] A.I. Ivanets, Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution. *Ceram Int.* (2018).

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕНТОКСИДОМ ВАНАДИЯ

А.В. Рябина, В.Г. Шевченко

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145

620219 г. Екатеринбург, Первомайская, 91

E-mail: anna-ryabina@yandex.ru

Методом низкотемпературной адсорбции азота исследованы адсорбционные свойства порошка алюминия марки АСД-4 исходного и модифицированного гидрогелем V_2O_5 . В эксперименте использован порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом. Содержание активного металла составило $98,7 \pm 0,5\%$; а также порошок АСД-4, пропитанный гидрогелем V_2O_5 (АСД-4+1%V). Содержание металлического ванадия в образце составляло 0.8 масс%.

Синтез и методика нанесения активатора на поверхность частиц описаны в работах [1,2]. Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе TriStar 3000V6.03, принцип действия которого основан на адсорбции и десорбции газа на внешней и внутренней поверхностях (в порах) исследуемых образцов дисперсных и пористых веществ и материалов при температуре жидкого азота. В качестве адсорбата использован азот особой чистоты.

Измерены изотермы адсорбции и рассчитаны удельная поверхность и пористость порошков, приведены результаты исследования морфологии. Показана зависимость структурных и адсорбционных свойств порошков от состава.

Слоистая структура ксерогеля обуславливает увеличение удельной поверхности модифицированного порошка алюминия и значительное повышение его сыпучести по сравнению с исходным материалом. Удельная поверхность образца АСД-4 по нашим расчетам составила $0.6511 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность АСД-4-1% V составила $16.8752 \text{ м}^2/\text{г}$. Как видно нанесение гидрогеля увеличивает удельную поверхность исходного АСД-4 более чем в десятки раз.

Расчет распределения пор по размерам проводился с помощью уравнения Кельвина [3,4,5]. Установлено что благодаря слоистой структуре нанесенного ксерогеля в модифицированном образце появились мезопоры, размер которых составил $45 \text{ \AA}$.

Литература

1. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. Способ активации порошка алюминия: пат. РФ №2509790.-Опубл. 20.03.2014, бюл. №8.
2. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Анчаров А.И., Толочко Б.П. Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4. //Физика горения и взрыва, 2015, т.51, №5.
3. Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. 1. Computations from Nitrogen Isotherms//J. Amer. Chem. Soc. - 1951. - Vol. 73. - P. 373-380.
4. Fisher L.R., Israelachvili J.N. Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci // J. Colloid Interface Sci. 1981, V. 80. P. 528- 541.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость.- пер. с англ. 2-е изд. -М: Мир, 1984.-306с.

ЗАПОЛНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ

ПЛЕНКИ АЛЮМИНИЯ И ПОРОШКА АСД-4

А.И. Киселев, В.Г. Шевченко, Л.А. Акашев
Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, Екатеринбург, ул.Первомайская, 91
E-mail: kis1771@yandex.ru

Адсорбционная способность поверхности зависит не только от внешних давления и температуры, но и от состояния всей адсорбционной системы в целом. Здесь исследуется изменение заполнения поверхностных состояний электронов окисленного алюминия при его диспергировании. Результаты получены на базе данных оптического эксперимента.

Для измерения оптических характеристик алюминия был подготовлена тонкая поликристаллическая пленка путем напыления алюминия марки А000 в вакууме порядка 0.1 Па на нижнюю грань стеклянной призмы. Этот процесс осуществлялся методом вакуумного термического испарения на установке ВУП-5М с использованием вольфрамового испарителя. Толщина пленки около 1 мкм. Поверхность алюминия, примыкающая к нижней грани призмы, считается чистой, а поверхность, контактирующая с воздухом, окисленной.

Для исследования порошков был взят АСД-4 (алюминий сферический дисперсный), с преобладающим диаметром частиц 5-10 мкм. Образцы запрессовывались в таблетки диаметром 13 мм (0.7 г порошка, давление прессования 40 кг/см^2). При этом исследуемая поверхность таблетки зеркально отражала поляризованное излучение.

Экспериментальные зависимости оптических постоянных от длины волны были получены эллипсометрическим методом Битти (эллипсометр ЛЭФ-3М, в спектральном диапазоне 0.4-2.5 мкм). Погрешность измерений оптических постоянных в видимом диапазоне спектра не превышала 5% (в ИК-области - 8%). Полученные из этих постоянных спектры оптической проводимости представлены на рис.

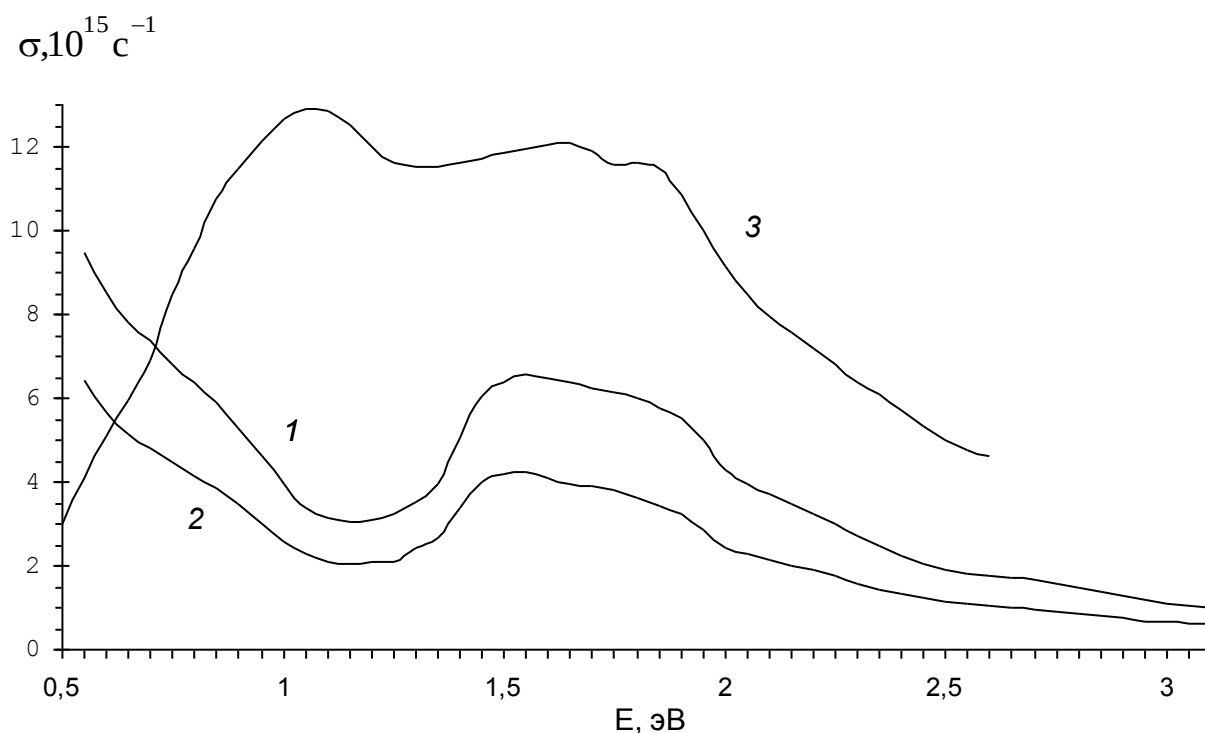


Рис. Спектр оптической проводимости алюминия ($T=298$ K): 1 – пленка алюминия, чистая поверхность, 2 – окисленная и 3 – прессованный порошок АСД-4.

Определение характеристик электронных состояний составляющих спектры оптической проводимости производилось с помощью экспертной системы, сформированной на основе процедуры сравнения экспериментальных спектров оптической проводимости с модельными спектрами [1]. При построении модельного спектра, каждый вклад от процесса поглощения фотонов учитывается в графическом представлении с помощью значений положения пика поглощения фотонов (энергии фотона $E = \Delta_j = \hbar\omega_j$), высоты пика (совпадающей с частотой плазменных колебаний ω_{pj}) и его полуширины (т.е. частоты релаксации ω_{oj}). Здесь j – номер вклада. Из правила сумм для частот плазменных колебаний оценивается статистическое среднее количества электронов z_j , принимающих участие в формировании вкладов в оптическую проводимость.

Результаты использования экспертной системы для экспериментальной оптической проводимости алюминия с окисленной поверхностью (табл.) показали, что полоса проводимости расщеплена, т.е. внутри нее находится участок с запрещенными состояниями. Распределение электронов при расщеплении полосы проводимости отражается в поведении частот плазменных колебаний. В этом

случае частоты ω_{pj} с $j = 0$ (вклад в оптическую проводимость, записанный в рамках модели П. Друде) равны нулю. Электроны, обеспечивающие наблюдаемую статическую проводимость, находятся на достаточно узкой нижней части (с $j = 1$). Характеристики электронов на полосах с j равными 2, 3 и 4 относятся к поверхностным состояниям.

Таблица. Электронные характеристики модельной кривой оптической проводимости пленки и порошка алюминия, $T = 298$ К

пленка алюминия с окисленной поверхностью					порошок АСД-4, прессованный				
j	$\Delta_j, \text{эВ}$	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j	j	$\Delta_j, \text{эВ}$	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j
		$\times 10^{-15}, \text{с}^{-1}$					$\times 10^{-15}, \text{с}^{-1}$		
0	0	0.0000	0.0010	0.0010	0	0	7.0742	0.5844	0.2612
1	0.4919	7.2312	0.0906	0.2729	1	0.5635	3.3460	0.0310	0.0584
2	0.6695	2.4103	0.0472	0.0303	2	0.6628	4.0168	0.0311	0.0842
3	0.7610	1.9304	0.0179	0.0194	3	0.7617	5.1088	0.0298	0.1362
4	0.8571	2.1521	0.0434	0.0242	4	0.8607	5.3616	0.0274	0.1500

Результаты, полученные из экспериментальной оптической проводимости порошка АСД-4 (табл.), так же отображают расщепление полосы проводимости. При диспергировании алюминия положение поверхностных состояний на энергетической шкале изменилось незначительно, однако существенно возросло их заполнение электронами. Если ввести энергетическую оценку повышения интенсивности адсорбции при диспергировании алюминия, то она составит 22.5 кДж/моль.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием № АААА-А16-116122810219-4 и при частичной финансовой поддержке программы проекта № 18-3-3-5.

Список литературы

1. Киселев А.И., Кононенко В.И. Оценка эффективной массы электронов в церии из данных оптического эксперимента // ТВТ. 2003. Т. 41. № 6. С. 870-876.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В РАЗНЫХ СРЕДАХ

Д.А. Попов, А.А. Рязанцева, И.А. Гагина, В.А. Ключев, Н.Н. Лознецова,
А.И. Малкин, Ю.П. Топоров

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

Механоактивация, т.е. модифицирование физико-химических свойств материалов путем механических воздействий, находит широкое применение для улучшения свойств порошкообразных наполнителей, в том числе и металлических/ 1,/. Поскольку при механоактивации металлические порошки, как правило, приобретают пирогенные свойства, процесс их активации проводят в ингибирующей среде (жидкой или газообразной). При этом молекулы среды могут оставаться на поверхности частиц в виде адсорбционных пленок, влияя на их поверхностные свойства

В данной работе изучены адсорбционные пленки, которые остаются на поверхности частиц порошков алюминия и никеля после их активации в ингибирующей нейтральной (гексан и растворы парафина и скипидара в гексане) и активной (раствор олеиновой кислоты в гексане) средах. Механическая активация осуществлялась в шаровой планетарной мельнице типа АГО-2У с охлаждением барабанов проточной водой. Адсорбционные пленки изучались методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектроме тре Perkin Elmler 2000 с использованием специальной приставки диффузного отражения фирмы Harrik. Сопоставление ИК-спектров исходных порошков (с добавкой гексана) и порошков после механоактивации (в среде чистого гексана) показало, что в последних отсутствуют полосы поглощения в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$, относящиеся к С-Н-валентным колебаниям CH_2 - и CH_3 - групп органического соединения. Откуда следует, что гексан не закрепляется на поверхности механически обработанных частиц металлов.

В спектре порошков, подвергнутых механической активации в растворе парафина в гексане, вышеуказанные полосы поглощения присутствуют, свидетельствуя о наличии на поверхности металла адсорбированных предельных углеводородов.

Аналогичный результат наблюдается и при активации порошков в растворе скипидара в гексане. В этом случае в спектре поглощения появляются полосы при 3067 см^{-1} и 3120 см^{-1} , относящиеся к колебаниям СН при двойных связях на конце и в середине молекулы терпенов, входящих в состав скипидара, адсорбировавшегося на поверхности частиц.

В то же время при обработке металлических порошков в активной жидкой среде (в растворе олеиновой кислоты в гексане) в ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к колебаниям карбонила С=О как в СОО-группе (1590 и 1440 см^{-1}), так и в СООН-группе (1720 см^{-1} и 3450 см^{-1}). Это свидетельствует о том, что одна часть олеиновой кислоты образует на поверхности металлов солеобразные соединения - олеаты, а другая – хемосорбируется с участием двойной связи.

Анализ ДТГ-кривых снятых в аргоне свидетельствует о том, что толщина пленки на частицах после обработки в активной среде довольно значительная. Например, при нагреве в аргоне до 700°C порошка никеля, механоактивированного в активной среде, происходит пиролиз более 1,7% брутто-массы порошка, в то время как порошок, обработанный в неактивной среде чистого гексана, наоборот, при нагреве увеличивает свою брутто-массу почти на 0,5%. Следует отметить, что неактивированный порошок никеля при нагреве в аргоне увеличивает свою массу на 1,0%.

Образовавшиеся во время механоактивации на поверхности металлических частиц пленки резко изменяют поведение порошков при нагреве в воздухе. В частности, при нагреве в воздухе покрытый олеиновой пленкой порошок Ni увеличивает массу более, чем на 21% при том, что масса исходного порошка за счет окисления увеличивается только на 12%. Интересно, что масса порошка активированного в гексане, увеличилась только на 2,5%.

Образование пленок на поверхности частиц влияет на процесс механоактивации, изменяя интенсивность протекания его последовательных стадий за счет реализации различных форм эффекта Ребиндера (эффекта адсорбционного

понижения прочности и эффекта пластифицирования /2,3 /). Наличие пленок приводит к существенному изменению (смягчению) граничных условий в контактах при энергосиловом воздействии на материал при механоактивации. Благодаря этому в процессе механоактивации также меняется внутриобъемное напряженное состояние, возникающее в порошковых частицах при актах контактного взаимодействия. В результате происходит механоактивация не только приповерхностных слоев порошковых частиц, но и их внутриобъемной зоны.

Литература

- 1.Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий./Ред.Е.Г.Аввакумов.Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2009. -343 с.
- 2.Лихтман В.И.,Щукин Е.Д.,Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов(Адсорбционные явления в процессах деформации и разрушения металлов). М.:1962.-303 с.
- 3.Щукин Е.Д.,Савенко В.И.,Малкин А.И. Лекции по физико-химической механике. М.:Нобель Пресс.2015.-769 с.

МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ СТРУКТУРЫ И КОМПОЗИТЫ, ФОРМИРУЕМЫЕ В ОБЛАСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО АКТИВИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА

В.А. Котенев, А.А. Аверин, В.И. Золотаревский,

Д.Н. Тюрин, И.И. Бардышев, 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@phycche.ac.ru*

Разработка физико-химических основ конструирования и сборки металл-оксидных композиционных материалов и покрытий высокой физико-химической стойкости на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов на основе железа представляет собой перспективное направление технологии создания новых функциональных и конструкционных материалов. Получаемые здесь тонкие пленки представляют собой уникальные микро- и наноструктурные объекты. Они могут создаваться как в виде поликристаллических или аморфных нанослоев, так и многофазных поверхностных мелкокристаллических наноструктур, часто больше напоминающих переходную приповерхностную область, чем индивидуальную химическую фазу. При этом подбором условий процесса (давления окислителя и, в частности, температуры окислирования) можно контролируемо выращивать композиционные металл-оксидные пленки и покрытия, обладающие выраженными функциональными свойствами. Особый интерес представляет окисление в области активно-пассивного перехода железа, где структура и состав оксидного слоя кардинально меняются в узкой области парциальных давлений окислителя.

С целью разработки новых методов получения металл-оксидных композиционных материалов в области низкотемпературного вакуумного активирования и пассивности железа, методами эллипсометрической спектротомографии, КР-спектроскопии с микроскопическим зондом и атомно-силовой микроскопии, исследованы нанокомпозиционные слои,

полученные при низкотемпературном вакуумном окислении поликристаллических образцов железа в области активно-пассивного перехода железа. По данным атомно-силовой микроскопии и КР-спектроскопии при окислении железа формируется пленочный металл-оксидный нанокомпозит, характеризующийся многослойностью и гетерофазностью и состоит из прилегающего к металлу слоя фазы магнетита и внешнего нанокристаллического слоя гематита. По данным эллипсометрической томографии в процессе окисления на поверхности железа растет первоначально островковый а затем сплошной слой магнетита. При дальнейшем окислении вглубь магнетита в виде нанокристаллических пластинок растет $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые при заполнении поверхности магнетита, образуют плотноупакованную «пазловую» структуру. Скорость окисления при этом резко падает (пассивация). При этом внешний слой оксида, состоящий из «соприкасающихся пазлов» тонких пластинок гематита, разделенных хорошо определенным наноразмерным межзеренным пространством, характеризуется высокой микроупорядоченностью по поверхности и наногетерогенностью по глубине оксида, что может объяснить объясняет выраженные защитные и функциональные свойства железа и сплавов на его основе, оксидированных в области низкотемпературного активирования.

НОВЫЕ ТИПЫ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ ОРГАНОСИЛАНОВ И ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В.А. Котенев, М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, Т.А. Юрасова,
Е.В. Терехова, И.И. Бардышев, Д.Н. Тюрин, 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@phycche.ac.ru*

Водорастворимые кремнийорганические соединения (органосиланы) – экологически чистые соединения, хорошо зарекомендовали себя как промоторы адгезии, ингибиторы общей и локальной коррозии металлов и в ряде других областей, способны адсорбироваться на поверхности металлов с образованием многофункциональных нанослоев. Молекулы органосиланов способны одновременно: образовывать прочные и гидролитически-стабильные связи Me-O-Si с гидроксильной поверхностью металла, к самоорганизации с образованием полимерных нанослоев, к химическому взаимодействию с компонентами широкого ряда полимерных покрытий.

В работе исследован новый тип защитных покрытий на основе гибридных материалов, полученных абсорбцией органосиланов в поверхностных слоях нанопористых металл-оксидных композитов меди, алюминия и железа. С этой целью: изучено взаимодействие винилтриэтоксисилана с нанопористыми металл-оксидными покрытиями, полученными вакуумной конденсацией тонких наноструктурированных слоев ряда конструкционных металлов и их последующим доокислением при парциальных давлениях кислорода из области низкотемпературного активирования; исследовано влияние адсорбции и абсорбции винилтриэтоксисилана на коррозионно-электрохимическое поведение полученных гибридных металл-оксид-кремнийорганических покрытий в хлоридсодержащих растворах, моделирующих морскую среду.

Показано, что наличие на поверхности металлов тонких металл-оксид-кремнийорганических гибридных слоев приводит к существенному торможению общей и локальной коррозии. Степень защиты определяется толщиной сформированного слоя. Показано, что уже при формировании 3-5-слойного покрытия (в пересчете на монослой органосилана) образуется упорядоченный металл-оксид-кремнийорганический слой с максимально упорядоченной структурой и эффективным защитным действием.

Определена зависимость между электрическим зарядом тонких металл-оксидных и металл-оксид-кремнийорганических покрытий на основе меди, алюминия и железа в хлоридсодержащих растворах, моделирующих морскую среду и его склонностью к питтингообразованию. Предложен электростатический механизм ингибирования локальной коррозии алюминия, меди, железа за счет зарядово-индуцированной перестройки структуры защитного слоя гибридного покрытия.

Исследовано влияние адсорбированных слоев органосиланов на электростатическую составляющую адгезии эпоксидного полимерного покрытия к металлам. С помощью разделенных кривых угловой корреляции аннигиляционного излучения позитронов от металла, полимера и металла со слоем полимера обнаружено наличие сильного электрического поля на границе раздела металл-эпоксидная смола. Предложен механизм управления адгезией эпоксидных покрытий к металлической поверхности за счет зарядово-индуцированной трансформации и самоорганизации кремний-органического нанослоя на межфазной границе металл-полимер.

НОВЫЙ ТЕТРА-ФЛУОРЕНЗАМЕЩЕННЫЙ ПОРФИРИНАТ МЕДИ(II) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР ТЕМПЕРАТУРЫ

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@phychе.ac.ru*

Флуореновые фрагменты флуорензамещенных порфиринов расширяют диапазон поглощения порфиринов в ближней УФ-области (250-320нм), где порфирины поглощают слабо, а также способствуют увеличению квантового выхода флуоресценции порфиринового цикла по сравнению с тетрафенилпорфином за счет более медленного вращения объемных флуореновых заместителей в растворе. Флуорензамещенные порфиринаты палладия(II) Pd(II)TFP и платины(II) Pt(II)TFP обладают фосфоресцентным свечением в красной области спектра в силу проявления эффекта “тяжелого атома” этими катионами и могут выполнять функцию низкомолекулярных люминофоров в электролюминесцентных устройствах, особенно флуорензамещенный порфиринат платины(II), обладающий коротким временем жизни фосфоресценции 22 мкс при 25°C. Время жизни фосфоресценции флуорензамещенных порфиринатов палладия(II) и платины (II) относительно тетрафенил порфиринатов палладия(II) и платины(II) изменяются более значительно – в пять раз при охлаждении от 25°C до температуры кипения жидкого азота (-196°C). У тетра-фенилпорфиринатов палладия(II) и платины(II) наблюдается изменение лишь в 2-3 раза, что позволяет рассматривать Pd(II)TFP и Pt(II)TFP как потенциальные фосфоресцентные сенсоры температуры по величине хода времени жизни. В данной работе нами получен новый флуорензамещенный порфиринат меди(II), обладающий фосфоресцентными свойствами в красной области спектра не в силу эффекта “тяжелого атома”, а за счет парамагнетизма иона Cu^{2+} , содержащего неспаренный электрон на d-орбитали. Для CuTFP в матрице полистирола проведена оценка изменения интенсивности и времени

жизни флуоресценции при охлаждении с целью анализа свойств нового материала как потенциального флуоресцентного сенсора температуры. Установлено, что время жизни флуоресценции CuTFP в матрице полистирола очень значительно изменяется при охлаждении образца (5 микросекунд при 25 °С, 344 микросекунды при -196°С), в то время как интенсивность флуоресценции в том же температурном интервале изменяется лишь в 8.1 раза. Проведен анализ зависимости изменения времени жизни CuTFP в полистироле от температуры. Установлено, что при положительных в шкале Цельсия температурах время жизни изменяется мало, однако в диапазоне отрицательных температур ход времени жизни весьма значительный, что позволяет рассматривать новый материал как перспективный флуоресцентный сенсор для измерения низких температур.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук №34 “Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов”.

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ АМИНОКИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ

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: eskuznetsova8@yandex.ru*

Масс-спектрометрия широко применяется для анализа сложных смесей при химических исследованиях. Мягкие методы ионизации в масс-спектрометрии используют для определения труднолетучих и лабильных соединений. Кроме того, благодаря дозированной передаче энергии при ионизации возможно образование крупных молекулярных агломератов и заряженных кластерных ионов. Подобные соединения в ряде случаев могут нести дополнительную информацию о составе анализируемого вещества и использоваться в качестве дополнительных ионов для идентификации.

Авторами было проведено всестороннее исследование кластерообразования солей серебра, меди и никеля с аминокислотами различной природы [1]. Метод масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией (MALDI) широко применяется для идентификации целевых соединений в сложных смесях. Для проведения количественного анализа летучих соединений чаще используют масс-спектрометрию с другим мягким методом ионизации - ионизация электрораспылением (ESI). При получении масс-спектров целевых соединений методом ESI также возможно образование кластерных ионов. В настоящей работе проведено сравнительное исследование кластерообразования различных аминокислот в смеси с сульфатом Cu, хлоридом никеля и серебра. Показано, что кластерообразование аминокислот протекает по-разному при ионизации разными методами. Получены масс-спектры MALDI и ESI аминокислот в смеси с солями. При использовании ионизации ESI проведено исследование метастабильного распада кластеров в режиме тандемной масс-спектрометрии.

Литература

[1] Pytskii I.S., Petukhova G.A., Kuznetsova E.S., Khozina E.V., Buryak A.K. // Surface Innovations, 2017. V. 5. No. 3. P. 179.

ВЛИЯНИЕ ТИПА СТАБИЛИЗАЦИИ НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

А.В. Плющенко^{1,2}, К.А. Митусова², Л.Н. Боровикова¹, О.А. Писарев^{1,2}

¹ *Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Россия, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31;*

² *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29*

e-mail: anutta999@mail.ru

Уникальные физико-химические, оптические и биологические свойства наночастиц серебра (НЧ Ag) обуславливают обширные области их применения: в спектроскопии для детектирования различных аналитов, в химическом катализе, электронике [1]. Антибактериальные и противовирусные свойства НЧ Ag представляют большой интерес для медицины [2]. Поскольку размеры и форма НЧ Ag оказывают значительное влияние на проявляемую ими биологическую активность, большое значение имеет выбор метода синтеза НЧ [3]. Нестабилизированные НЧ Ag быстро окисляются и агрегируют в растворах, что затрудняет их практическое использование.

Основными факторами, способствующими стабилизации НЧ Ag, являются электростатический и стерический факторы [4]. Было показано, что стерическая стабилизация НЧ Ag гидрофильными полимерами и электростерическая стабилизация полиэлектролитами более эффективны по сравнению с электростатической стабилизацией (цитрат ионами или боргидридом натрия) [5]. Для электростерической стабилизации НЧ могут быть использованы биомакромолекулы, взаимодействие с которыми расширяет спектр биологической активности НЧ и позволяет создавать гибридные органо-неорганические наноконплексы, обладающие полифункциональной биологической активностью [6].

Цель настоящей работы – исследование влияния типа стабилизации на размерные характеристики НЧ Ag. НЧ Ag получены в процессе реакции химического восстановления нитрата серебра (AgNO_3) боргидридом натрия (NaBH_4).

Для реализации электростатического типа стабилизации НЧ Ag реакцию восстановления AgNO_3 NaBH_4 проводили в водной среде при атмосферном давлении и температуре 4°C при 24-кратном избытке количества NaBH_4 . Для этого в реакционную колбу помещалось 0.5 мл 0.1575 масс.% AgNO_3 , 0.2 мл 2.1 масс.% NaBH_4 и 9.3 мл дистиллированной воды.

Электростерическая стабилизация НЧ Ag осуществлялась путем проведения реакции синтеза НЧ в присутствии протеолитического фермента химотрипсина (ХТ). Для синтеза наноконплексов НЧ Ag-ХТ в реакционную колбу помещалось 0.5 мл 0.1575 масс.% AgNO_3 , 0.2 мл 2.1 масс.% NaBH_4 , 5 мл 0.2 масс.% ХТ и 4.3 мл дистиллированной воды.

На рис. 1а приведено ПЭМ-изображение НЧ Ag, стабилизированных ионами, составляющими NaBH_4 , на котором видны квазисферические частицы с диаметром 20 ± 5 нм. Стабилизация НЧ Ag молекулами ХТ, приводила к образованию квазисферических НЧ с диаметром до 5 нм (рис. 1б). Фракция НЧ Ag с диаметром от 10 до 20 нм составляла менее 1% частиц, при этом полученные наноконплексы были агрегативно стабильны до 6 месяцев.

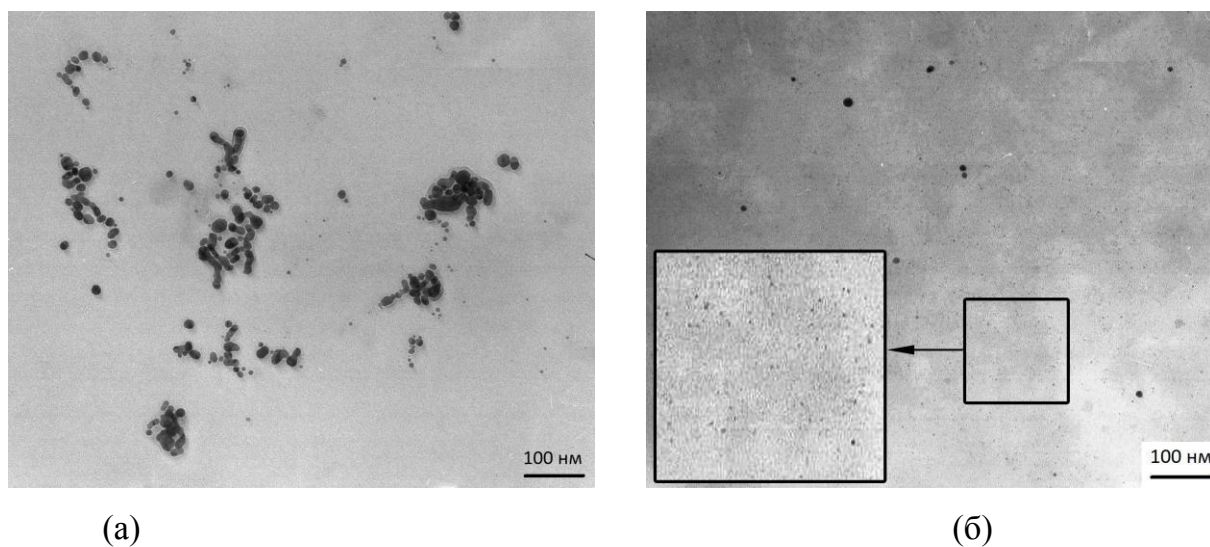


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц Ag (а) и наноконплексов НЧ Ag-ХТ (б).

Таким образом, проведение реакции синтеза НЧ Ag в присутствии молекул ХТ, обеспечивающих электростерический тип стабилизации, позволило получить НЧ Ag с диаметром до 5 нм, а также повысить их агрегативную стабильность.

1. Shenashen M. A., El-Safty S. A., Elshehy E. A. // Part. Part. Syst. Charact. 2014. V. 31 № 3. P. 293. doi 10.1002/ppsc.201300181.
2. Tran Q.H., Nguyen V.Q., Le A.T. // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 4. № 3. P. 033001. doi 10.1088/2043-6262/4/3/033001.
3. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramirez J.T., Yacaman M.J. // Nanotechnology. 2005. V. 16. № 10. P. 2346. doi 10.1088/0957-4484/16/10/059.
4. Zewde B., Ambaye A., Stubbs J. III, Dharmara R. // JSM Nanotechnol. Nanomed. 2016. V. 4. № 2. P. 1043.
5. El Badawy A.M., Luxton T.P., Silva R.G., Scheckel K.G., Suidan M.T., Tolaymat T.M. // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. № 4. P. 1260. doi 10.1021/es902240k.
6. Писарев О.А., Титова А.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Ворошилова Т.М., Панарин Е.Ф. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 3. С. 790; Pisarev O.A., Titova A.V., Borovikova L.N., Kipper A.I., Panarin E.F., Voroshilova T.M. // Russian Chemical Bulletin. 2015. V. 65. № 3. P. 790. doi 10.1007/s11172-016-1375-2.

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (III)
ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ**

М.К. Князева, О.В.Соловцова, Н.П. Платонова, А.В. Школин, А.А. Фомкин,
А.Ю. Цивадзе

*Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт
Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук
(ИФХЭ РАН)
batrakovamk@mail.ru*

В последние годы металлоорганические каркасные структуры (MOF или МОКС) привлекли внимание исследователей в области адсорбции наличием регулярной нанопористой структуры с высокой пористостью и удельной площадью поверхности, что является важными свойствами для хранения, транспортировки и разделения энергетических газов, например, водорода (H_2) [1-2].

Большинство MOF включают двухвалентные катионы (например, $Zn(II)$, $Cu(II)$, $Co(II)$ и $Cd(II)$), которые уступают в прочности связи "металл-лиганд" катионам с более высокими значениями валентности, таким как, например $Fe(III)$. Самыми распространенными лигандами для синтеза таких структур являются органические ароматические кислоты такие, как тримезиновая (H_3BTC), терефталевая (H_2BDC) и аминок-терефталевая (NH_2-H_2BDC).

В работе, на основе оригинальной методики, разработанной с учетом литературных данных [3], были синтезированы образцы $Fe-NH_2-H_2BDC$ (Обр.1), $Fe-BDC$ (Обр.2), $Fe-BTC$ (Обр.3).

Для полученных образцов были проведены исследования пористой структуры полученного образца на специализированном анализаторе Quantochrome iQ. Расчеты структурно-энергетических характеристик, синтезированных образцов проводили с использованием Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) и уравнения Кельвина для области капиллярно-конденсационного гистерезиса. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики образцов.

Характеристика, размерность	Обр.1	Обр.2	Обр.3
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$, м ² /г	880	2240	1010
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0,34	0,83	0,45
Эффективный радиус микропор, x_0 , нм	0,79	0,90	0,77
Предельная величина адсорбции азота в микропорах, a_0 , ммоль/г	9,7	23,9	12,9
Характеристическая энергия адсорбции азота, E , кДж/моль	5,0	4,4	5,1
Характеристическая энергия адсорбции бензола, E_0 , кДж/моль	15,2	13,4	15,5
Суммарный объем пор, W_s , см ³ /г	0,94	1,30	0,84
Объем мезопор, W_{me} , см ³ /г	0,60	0,47	0,39
Поверхность мезопор, S_{me} , м ² /г	176	110	118

Как следует из таблицы 2, полученный образец Fe-BDC имеет развитую микро- ($W_0 = 0,83$ см³/г) и мезопористую ($W_{me} = 0,47$ см³/г) структуру, обладает наибольшими значениями удельной поверхности и объемом микропор среди представленных образцов. Для оценки эффективности применения полученных образцов для задач хранения энергетически важных газов, в частности, водорода, на адсорбционном стенде [4] были проведены измерения адсорбции водорода при 77 К и давлениях до 140 кПа.

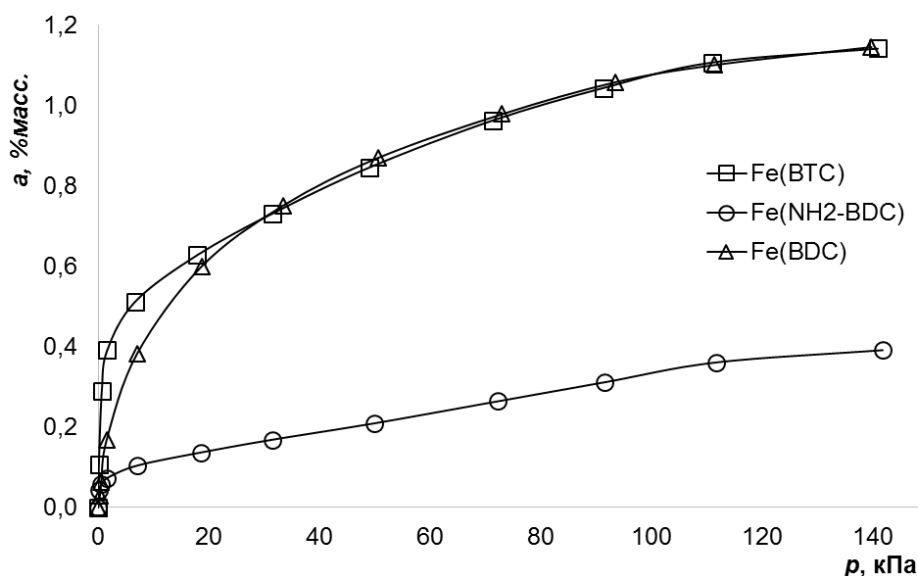


Рис.1. Адсорбция водорода при 77 К на синтезированных образцах

В результате работы было установлено, что образец Fe-BDC обладает высокими значениями удельной поверхности, объемом микропор, а значит и проявляет хорошую адсорбционную способность. Образцы 2 и 3 показали наибольшие значения предельной адсорбции водорода.

Список литературы:

- [1] D. Zhao, D. Yuan, H.-C. Zhou //Energy Environ. Sci. 2008. V.1. P.222–235.
- [2] J. Sculley, D. Yuan, H.-C. Zhou // Energy Environ. Sci. 2011. V.4. P. 2721–2735.
- [3] H.R. Abid, Z.H. Rada, J. Shang, S. Wang // Polyhedron. 2016. V.120. P.103-111.
- [4] Школин А.В., Фомкин А.А. // Измерительная техника. 2018. №4. В печати.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО АДсорбЕНТА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОрГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА MIL-53 (Al)

К.А. Копытин, М.Ю. Парийчук, Л.В. Потапова, А.А. Дудукин
*Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королева, ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086
e-mail: kirko87@inbox.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП), обладая комплексом уникальных свойств, таких как однородная структура микро- и мезопор, возможность гибкого варьирования свойств путем подбора металлических ионных кластеров или ионов металлов, располагающихся в узлах решетки, и мостиковых органических лигандов, в том числе путем введения различных функциональных групп, высокая термостабильность, устойчивость в различных жидких средах, являются перспективными материалами для применения в химии. Благодаря своей уникальной структуре МОКП могут использоваться в катализе, технологиях хранения газов, экстракции, датчиках различного типа, а также как сорбенты в газовой и жидкостной хроматографии. В газовой хроматографии МОКП могут применяться для разделения различных легких газов, структурных и геометрических изомеров, хиральных соединений. При этом МОКП могут использоваться в чистом виде, либо входить в состав композитов.

Таким образом, целью настоящей работы являлось экспериментальное изучение адсорбции паров органических соединений на металлоорганическом каркасе MIL-53 (Al).

Для приготовления адсорбента на основе МОКП в качестве твердого носителя использовали Хроматон N AW, поверхность которого пропитана 5% полиметилфенилсилоксана для лучшей адгезии частиц МОКП. Для модифицирования использовали металлоорганический каркас MIL-53 (Al), представляющий собой систему бесконечных цепей октаэдров неорганических кластеров $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$, соединенных бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами. При модифицировании массу MIL-53 (Al) брали в количестве 15% и 6,33 % от массы Хроматона. МОКП диспергировали с помощью ультразвука в ацетоне. Затем

полученную суспензию добавляли к носителю, ацетон отгоняли на роторном испарителе.

Металлорганический каркас MIL-53 (Al) имеет динамическую структуру, которая может изменяться в зависимости от давления, температуры и наличия молекул гостя, т.е. обладает эффектом так называемого «дыхания». Чрезвычайная чувствительность к изменению внешних условий дает особые свойства MIL-53 (Al), такие как «молекулярное просеивание», зависящее от давления и температуры, которое недоступно традиционным адсорбентам, таким как цеолиты и активированные угли. После синтеза получается каркас с ромбическим сечением канала $7,3 \times 7,7 \text{ \AA}$, в котором содержатся остатки линкера в протонированной форме. Температурная активация приводит к освобождению каналов, и увеличению размеров их сечения до $\approx 8,5 \times 8,5 \text{ \AA}$. Уже при комнатной температуре для MIL-53 (Al) наблюдается поглощение воды из атмосферного воздуха и, соответственно, изменение сечения каналов до $2,6 \times 13,6 \text{ \AA}$ (при сохранении ромбической формы). Таким образом, можно предположить, что при адсорбции на данном МОКП важны не только линейные размеры молекул, но и форма. Предположительно об изменении параметров структуры MIL-53 (Al) в результате эффекта «дыхания» должен свидетельствовать скачок на зависимостях логарифма удельного объема удерживания от обратной температуры.

Обнаружено, что полученные зависимости носят линейный характер, что свидетельствует об отсутствии в рассмотренном температурном интервале (150-220°C) эффекта «дыхания», характерного для структур типа MIL-53 (Al) и сопровождающегося изменением размера каналов в каркасе. В случае соединений, имеющих в своей структуре шесть углеродных атомов, сильнее всего удерживаются плоские молекулы бензола, тогда как алициклические молекулы циклогексана и линейные н-гексана слабее. Для бензола это связано с π - π взаимодействием молекулы с ароматическими линкерами в каркасе. Более сильное удерживание для циклогексана по сравнению с н-гексаном обусловлено большим числом межмолекулярных контактов со стенками канала. Установлено, что при удлинении углеводородного скелета в гомологическом ряду, например для н-спиртов, наблюдается закономерное увеличение удерживания за счет увеличения Ван-дер-Ваальсова взаимодействия. В то же время разветвление радикала

молекулы спирта (изо-спирты) приводит к резкому увеличению угла наклона температурной зависимости логарифма удельного объема удерживания по сравнению с н-алканолами. Это свидетельствует об усилении энергии взаимодействия «адсорбат – адсорбент» в случае изо-спиртов. Однако сами значения объемов удерживания разветвленных алканолов в исследованном интервале температур меньше соответствующих значений для н-спиртов. В случае хлорпроизводных метана увеличение количества атомов хлора в молекуле приводит к росту величины удельного объема удерживания в ряду CH_2Cl_2 – CHCl_3 – CCl_4 , причем такая тенденция наблюдается при температурах ниже 180°C , а при температурах выше 180°C порядок имеет иной вид: CHCl_3 – CH_2Cl_2 – CCl_4 . Видимо, рост удерживания для хлорпроизводных метана связан не с увеличением дипольного момента, а с увеличением кинетического диаметра молекул в ряду CH_2Cl_2 (4,898 Å) – CHCl_3 (5,389 Å) – CCl_4 (5,9 Å). Кроме того, увеличение числа атомов хлора с вакантной d-орбиталью в молекуле метана приводит к дополнительным донорно-акцепторным взаимодействиям с кислородом пара-бензокарбоксилатного линкера.

Необходимо отметить, что наибольшие значения величин термодинамических характеристик сорбции, ожидаемо, наблюдаются для веществ молекулы, которых имеют наибольшие значения кинетических радиусов (соразмерные с сечением каналов каркаса МОКП) и наибольшие молекулярные объемы – это изомеры октана и м-ксилол. Полученные данные указывают на молекулярно-ситовую природу удерживания исследованных соединений. Таким образом, можно говорить о том, что для молекул всех изученных соединений возможно проникновение в каналы металлоорганического каркаса. Это свидетельствует в пользу того, что каналы каркаса свободны от «гостевых» молекул дикарбоксилата, а поперечный размер каналов соответствует структуре активированного MIL-53 (Al).

РАВНОВЕСИЕ И ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА MOF-801 В УСЛОВИЯХ ЦИКЛА АДСОРБЦИОННОГО ХОЛОДИЛЬНИКА

М.В Соловьева^{1,2}, Л.Г. Гордеева^{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: solovyeva@catalysis.ru

Адсорбционные холодильники (АХ) считаются экологически безопасной альтернативой традиционным компрессионным холодильникам, благодаря использованию экологически чистых рабочих жидкостей и низкотемпературного тепла в качестве источников энергии. Дальнейшее развитие АХ в значительной степени связано с разработкой новых адсорбентов и их согласованием с рабочим циклом АХ.

Класс пористых соединений, известных как металлоорганические каркасы (МОК), привлекает большее внимание в качестве адсорбентов для АХ, благодаря высокой пористости, большой площади поверхности и возможности целенаправленного дизайна структуры и адсорбционных свойств [1]. Среди известных МОК микропористый MOF-801, состоящий из цирконий-кислородных октаэдров, соединенных анионами фумаровой кислоты ($-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2-$) [2], может представлять большой интерес для АХ. В данной работе приведены результаты исследования равновесия и динамики адсорбции паров воды на MOF-801 в рабочих условиях холодильного цикла, а также оценка потенциала использования данного соединения в АХ.

Данные низкотемпературной адсорбции азота показывают, что MOF-801 имеет большую удельную площадь поверхности ($900 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$). Изобары адсорбции паров воды на MOF-801, измеренные термогравиметрическим методом, представляют собой ступенчатые кривые (рис. 1а) с изменением величины сорбции от 0,05 до 0,25 г/г в узком диапазоне температуры, который зависит от давления паров. При дальнейшем снижении температуры величина адсорбции возрастает до 0,4 г/г.

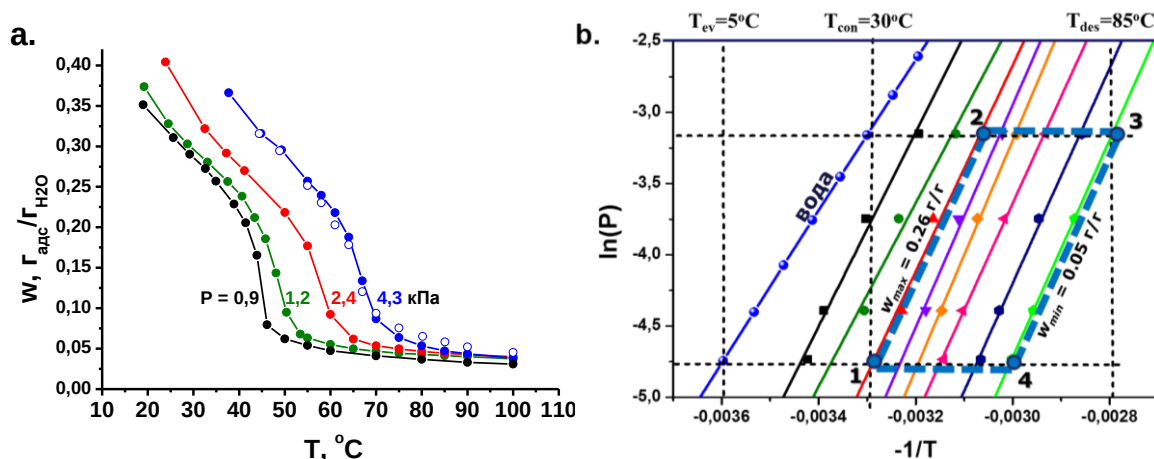


Рис. 1. Изобары (а) и изостеры (b) адсорбции (●) и десорбции (○) паров воды на MOF-801. Рабочий цикл АХ обозначен пунктирными линиями.

На основе данных адсорбционного равновесия определено количество воды, обмениваемое в рабочем цикле АХ: оно достигает $\Delta w = 0,21$ г/г при температуре испарения $T_{исп} = 5^\circ\text{C}$, адсорбции $T_{адс} = 30^\circ\text{C}$ и регенерации $T_{дес} = 80-85^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Динамика адсорбции воды на гранулах MOF-801, лежащих на металлической подложке, температура которой резко меняется в соответствии с условиями рабочего цикла АХ, изучена Методом Большого Скачка Температуры [3]. Исследовано влияние температуры, размера гранул $d_{гр}$ и количества слоев адсорбента N на динамику сорбции воды. Показано, что начальные участки кинетических кривых сорбции описываются экспоненциальным уравнением $q(t) = \Delta w(t)/\Delta w_{t \rightarrow \infty} = 1 - \exp(-t/\tau)$ (рис. 2), где $\Delta w_{t \rightarrow \infty}$ – конечная величина сорбции, τ – характерное время. Увеличение как размера гранул при фиксированном числе слоев, так и толщины слоя для гранул одного размера приводит к замедлению ад-/десорбции воды (рис. 2). Динамика адсорбции воды происходит в режиме, когда ее скорость не зависит от размера гранул и пропорциональна отношению площади поверхности теплопереноса S к массе адсорбента m . Это указывает на доминирующий вклад теплопереноса между подложкой и слоем адсорбента в скорость адсорбции.

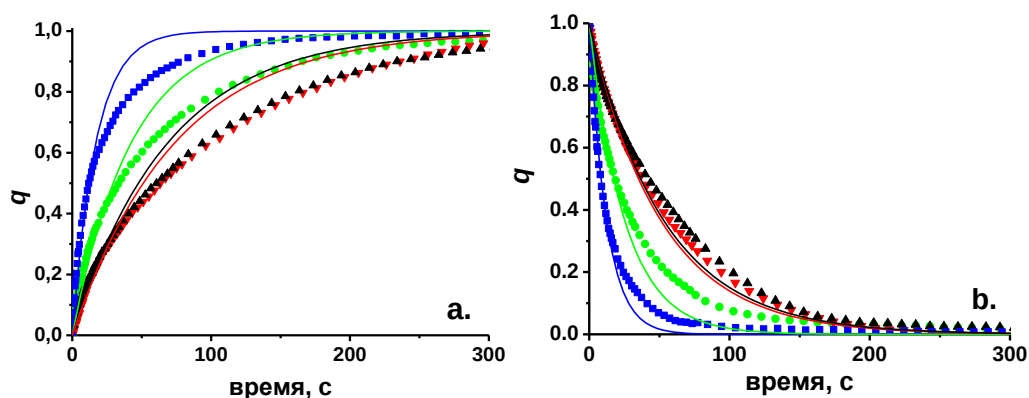


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции при $T_{адс} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и десорбции при $T_{дес} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б). Размеры гранул $d_{гр} = 0.2 - 0.25$ (■), $0.4 - 0.5$ (●), $0.4 - 0.5$ (▲) и $0.8 - 0.9$ (▼) мм, $N = 1$ (—, —, —) и 2 (---, ---, ---).

Определен холодильный коэффициент (ХК) цикла с использованием рабочей пары «MOF-801-вода», который достигает 0,67 при температуре десорбции 80°C . Удельная холодильная мощность (УХМ) варьируется от 1,5 до 5,6 Вт/кг при $S/m = 2,6-6,0\text{ м}^2/\text{кг}$, характерном для современных теплообменников АХ.

Таким образом, большое количество воды, обмениваемой в цикле АХ при низких температурах испарения (5°C) и десорбции ($80-85^{\circ}\text{C}$), а также высокие значения ХК и УХМ, демонстрируют высокий потенциал использования пары «MOF-801 – вода» в системах адсорбционного охлаждения.

Список литературы:

1. Lange de M., Verouden K., Vlugt T., Gascon J., Kapteijn F. // Journal of Chemical Reviews. 2015. V. 115. P. 12205–12250.
2. Furukawa H., Gándara F., Zhang Y., Jiang J., Queen W.L., Hudson M.R., Yaghi O.M. // Journal of the American Chemical Society. 2014. V. 136. P. 4369–4381.
3. Aristov Yu.I., Dawoud B., Glaznev I.S., Elyas A. // Journal of Heat and Mass Transfer. 2008. V. 51. P. 4966-4972.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00089).

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ И СРЕДНЯЯ ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ МЕТАНА В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ

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

За последние годы появились публикации, посвященные исследованию адсорбции веществ на гибридных материалах – адсорбентах нового типа – металлоорганических пористых структурах (MOF), структура которых строится путем упорядоченного соединения органических и неорганических элементов с различными атомами металлов. На прецизионной объемно-весовой установке исследована адсорбция метана на образцах металлоорганических пористых структур (MOF) C300 (с атомами меди) и C300T (с атомами меди, но таблетированный со связующим). Измерения проводили в закритической области (для метана $T_c=190.77$ К) в интервале температур 303 – 333 К до давления 40 МПа. Измерены изотермы избыточной адсорбции $\Gamma(T,P)$ при четырех температурах: 303, 313, 323 и 333 К, по которым рассчитаны изотермы адсорбции полного содержания $a(T,P)$. Для расчетов в закритической области ($T>T_c$) были введены новые параметры адсорбтива - T_c и аналог давления насыщенного пара « $P_s(T)$ », равное давлению при равенстве плотностей адсорбата и адсорбтива, что равносильно условию $\Gamma(T,P)\rightarrow 0$. Оставаясь в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), были определены адсорбционные объемы W , характеристические энергии адсорбции $E(\theta)=A=RT\ln(P_s/P)$ по точке $\theta=a/a_0=1/e=0.368$ на характеристической кривой, которую в газовой области строили в координатах $\theta=a/a_0$, $R(T\cdot T_c)^{0.5}\ln(\langle P_s \rangle/P)$. Значение a_0 , находили экстраполяцией изотермы адсорбции полного содержания к « $P_s(T)$ ». Среднюю теплоту адсорбции определили по уравнению

$$q_{cp} = R(T\cdot T_c)^{0.5} + (\sqrt{\pi}/2)\{E[1 + \alpha(T\cdot T_c)^{0.5}]\}.$$

Для сравнения по изостерам адсорбции, построенным по изотермам адсорбции полного содержания, были рассчитаны изостерические теплоты и

определены средние изостерические теплоты адсорбции для систем метан – С300 и метан - С300Т.

Адсорбент	$W,(\text{CH}_4)$ см ³ /г	$E,(\text{CH}_4)$ кДж/моль	$q_{cp},$ кДж/моль	$q_{cp}^{st}.$ кДж/моль	n по ДА
С300	0.73	8,30	13.04	13,27	1.98
С300Т	0.75	8.32	12.21	12.87	1.97

Результаты, приведенные в таблице показывают, что средние теплоты, определенные через $E(\theta)$ хорошо согласуются со средними изостерическими теплотами, адсорбционные объемы практически совпадают, оба адсорбента относятся к микропористым адсорбентам (показатель степени $n \approx 2$ в уравнении Дубинина – Астахова) и таблетирование практически не повлияло на структуру образца С300Т.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ ZrNDC

А.А. Прибылов, К.О. Мурдмаа, А.А. Фомкин, Н.П. Федин*, А.Л. Пулин,
А.В. Школин, И.Е.Меньщиков

*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

**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

Исследование адсорбции веществ на гибридных материалах – адсорбентах нового типа – металлоорганических пористых структурах (MOF) представляет как научный, так и практический интерес. Пористая структура этого типа адсорбентов строится путем упорядоченного соединения органических и неорганических элементов с различными атомами металлов.

На прецизионной объемно-весовой установке были измерены изотермы избыточной адсорбции $\Gamma(P, T)$ метана в металлоорганической пористой структуре ZrNDC (с атомами циркония) при четырех температурах в интервале 303 – 333 К до равновесных давлений 40 МПа.

Адсорбционный объем, определенный по методике ¹ и по уравнению Дубинина – Радushкевича, ² равен $W=0.47 \text{ см}^3/\text{г}$. Для расчета энергетических характеристик адсорбционной системы метан - ZrNDC изотермы $\Gamma(P, T)$ были пересчитаны в изотермы адсорбции полного содержания $a(P, T)$. В работе ³ была установлена связь $E(\theta)$ и q_{cp} . Характеристическая энергия $E(\theta)=A=RT\ln(P_s/P)$ в точке $\theta=a/a_0=1/e=0.368$ на характеристической кривой (зависимости θ от $A=RT\ln(P_s/P)$), которую в газовой области ($T>T_c$) строили в координатах $\theta=a/a_0$, $R(T\cdot T_c)^{0.5}\ln(P_s/P)$, равна $E(\theta)=8,50 \text{ кДж/моль}$. Среднюю теплоту адсорбции газа определяли как $q_{cp} = R(T\cdot T_c)^{0.5} + (\sqrt{\pi}/2)\{E[1 + \alpha(T\cdot T_c)^{0.5}]\}$ ⁴.

Чтобы убедиться в адекватности наших расчетов, по изотермам адсорбции полного содержания были построены изостеры и по уравнению: $q_{st}(a) = -RZ[\partial \ln P / \partial (1/T)]_a - (\partial P / \partial a)_T W$ рассчитаны изостерические теплоты адсорбции. Согласно нашим расчетам, средняя изостерическая и средняя теплота адсорбции рассчитанные для 303 К, соответственно равны

$$q_{st}^{cp}(a) = 11.51 \text{ кДж/моль и } q_{cp} = 12.78 \text{ кДж/моль.}$$

Эти теплоты хорошо согласуются (различие составляет 11%). Этой точности достаточно при расчетах возможного практического применения металлоорганической пористой структуры ZrNDC для хранения метана.

Литература

1. Т.С. Якубов, Л.Г. Шеховцова, А.А. Прибылов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995,2381.
2. М. М. Дубинин, Л.В. Радужкевич, *Докл. АН СССР*, 1947, **55**, 331.
3. А. А. Прибылов, О. Г. Ларионов, Л. Г. Шеховцова, И. А. Калининкова, Л. Д. Белякова, *Изв. АН. Сер.хим.*, 2009,707.
4. А. А. Прибылов, К. О. Мурдмаа, *Изв. АН. Сер.хим.*, 2017, 849.

ТВЁРДЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНИДОВ

Н.А. Некрасова, В.В. Милютин

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН (ИФХЭ РАН), 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4.*

nnekrassova@gmail.com

Твёрдые экстрагенты (ТВЭКсы), получаемые путём нековалентного связывания органического экстрагента пористым носителем, удачно сочетают в себе преимущества сорбционных материалов и экстрагентов.

Наибольший интерес для решения задачи извлечения редких и радиоактивных элементов из растворов сложного состава представляют ТВЭКсы на основе различных фосфорорганических соединений: трибутилфосфата (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), фосфиноксида разнорадикального (ФОР); а также тетраоктилдигликольамида (TOGDA, ДГА), краун-эфиров и др.

Ранее нами было исследовано извлечение ионов РЗЭ (на примере ^{152}Eu), Th(IV) и U(VI) из азотнокислых растворов сорбентами на основе тетраоктилдигликольамида [1].

В данной работе нами были исследованы сорбционные свойства ТВЭКсов на основе фосфорорганических соединений (ТБФ, ФОР, Д2ЭГФК, а также смеси этих экстрагентов) по отношению к ионам РЗЭ и актинидам в азотнокислых средах. В качестве объектов исследования были выбраны опытные партии ТВЭКсов, синтезированные российской компанией «Аксион-РДМ» (г. Пермь): ТВЭКС-ТБФ, Суапех (ТВЭКС-ФОР), ТВЭКС-Д2ЭГФК и ТВЭКС-22 (с экстрагентом на основе Д2ЭГФК с добавлением ФОР и ТБФ).

Для этих ТВЭКсов были сняты зависимости коэффициентов распределения (K_d) микроколичеств РЗЭ (^{152}Eu) и статической обменной ёмкости по U(VI) и Th(IV) от концентрации азотной кислоты.

Полученные результаты показывают, что все исследованные ТВЭКсы способны извлекать РЗЭ только из слабокислых сред (до $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$).

Максимальные значения K_d ^{152}Eu при 0,01 моль/дм³ HNO_3 достигают значений 10^6 см³/г для ТВЭКСов на основе Д2ЭФК и 10^2 для ТВЭКС-ТБФ и Суапех.

В случае извлечения U(VI) значение статической ёмкости для ТВЭКС-ТБФ при увеличении концентрации азотной кислоты от 0,5 до 6,0 моль/дм³ плавно возрастает с 20 до 50 мг/г. А для остальных ТВЭКСов зависимость статической ёмкости от кислотности обратная, но абсолютные значения достигают значений 120 и 100 мг/г соответственно.

На рисунке приведены зависимости статической ёмкости исследуемых ТВЭКСов по Th(IV) от концентрации HNO_3 . Приведённые данные показывают, что максимальной ёмкостью обладают ТВЭКС-22 и Суапех.

Проведённые исследования позволяют сделать заключение, что ТВЭКС-22 на основе смеси экстрагентов несколько превосходит по своим сорбционным характеристикам ТВЭКСы, содержащие эти экстрагенты по отдельности.

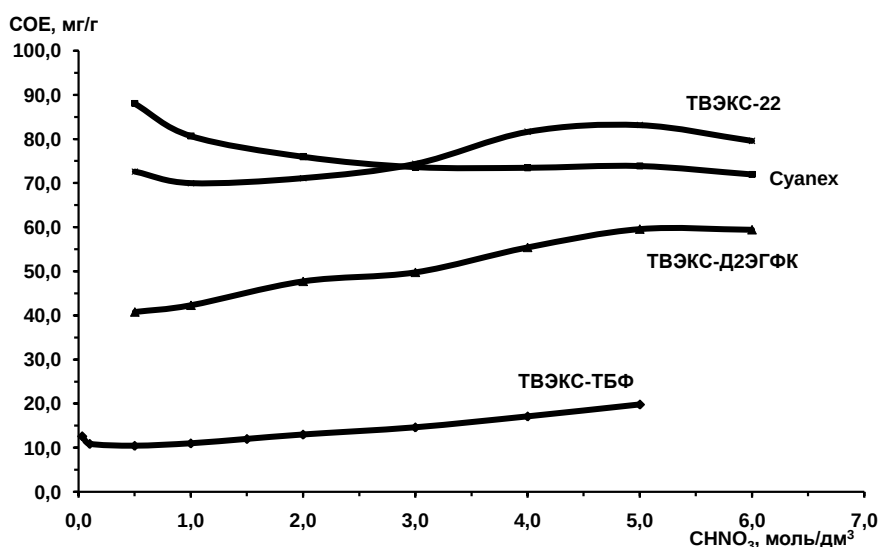


Рисунок. Зависимость статической ёмкости ТВЭКСов по Th(IV) от концентрации HNO_3

Список литературы:

1. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Баулин В.Е. Сорбция ионов РЗЭ(III), Th(IV) и U(VI) из азотнокислых растворов сорбентами на основе тетраоктилдигликольамида // Радиохимия. 2015. Т.57. №5. С.438-441.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДА АЗОТА (I)

Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.В. Волкова, К.О. Денисова, У.С. Ужевская
Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект 7
e-mail: rnr86@ya.ru

Оксид азота (I) является третьим по значимости долгоживущим парниковым газом после диоксида углерода и метана. По эффекту воздействия на окружающую среду N_2O в 298 раз превышает воздействие равного объема выбросов углекислого газа [1].

Оксиды азота образуются при сгорании топлива в двигателях автомобилей, является выбросами в производствах аммиака (на стадии риформинга природного газа), азотной и адипиновой кислот и др [1, 2]. Наиболее эффективным методом обезвреживания технологических газов, содержащих оксиды азота, является их каталитическая очистка [3]. В промышленности используется два метода каталитической очистки: высокотемпературная – основанная на восстановлении оксидов азота природным газом на алюмопалладиевом катализаторе и низкотемпературная – основанная на восстановлении оксидов азота аммиаком на алюмованадиевом катализаторе [4]. Необходимо отметить, что данные катализаторы плохо обезвреживают оксид азота (I).

Целью настоящей работы является исследование условий образования феррита кобальта при механохимическом и керамическом синтезе, а также исследование влияния способа получения на каталитические свойства в реакции разложения оксида азота (I).

В работе с помощью методов рентгенофазового, рентгеноструктурного и синхронного термического анализа, а также сканирующей электронной микроскопии исследуются процессы керамического и механохимического синтеза оксидного Fe-Co катализатора. В качестве исходного сырья предложено использовать оксалаты железа ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$) и кобальта ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$). Обработку порошков проводили в роliko-кольцевой вибрационной мельнице. Установлено, что использование метода механохимического синтеза позволяет снизить температуру термической обработки в три раза, по сравнению с

керамическим методом синтеза. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладают образцы, полученные при 350-400°C, что связано с их высокими физико-химическими характеристиками. Так, например, образец полученный при температуре 300°C имеет величину удельной поверхности $106,6 \pm 3,6 \text{ м}^2/\text{г}$, а при 350°C – $95,6 \pm 3,5$. Установлено, что каталитическая активность феррита кобальта при температуре 450°C в два раза выше катализатора АВК-2, используемого в промышленности. Следует обратить внимание на тот факт, что синтез феррита кобальта, без использования метода механохимического синтеза (с помощью термической обработки смеси оксалатов железа и кобальта), протекает при температурах выше 1000 °C, что приводит к снижению удельной поверхности и, как следствие, каталитической активности.

В представленном докладе рассмотрены технологические особенности использования дополнительных катализаторов для обезвреживания оксида азота (I) в производствах азотной кислоты и рассмотрены варианты мероприятий, направленных на снижение выбросов N_2O в атмосферу.

Литература

1. Николайкин Н.И., Николайкина Н.Е., Мелехова О.П. Экология. 3-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2004. 624 с
2. Кулиш О.Н., Кужеватов С.А., Глейзер И.Ш. и др.// Экология и промышленность России. 2012. №6. С 14-17
3. Култыгин Л.В., Трошина В.А., Шустов С.В. и др.// Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т.22. № 2(82). С.31-33.
4. Румянцев Р.Н. Ильин А.А., Ильин А.П. и др. // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. LXI. №2. С. 46-54

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект №СП-3477.2016.1 (синтез и исследование катализаторов полученных методом механохимии) и частичной поддержке Минобрнауки РФ, проект 3.1371.2017/4.6 (синтез и исследование катализаторов полученных керамическим методом). При выполнении исследования использовались ресурсы Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АДсорбЦИЮ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

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*

Анализ данных измерений дифференциальной емкости межфазной границы s,p – металлов в растворах щелочно-галогидных электролитов, выполненный на основе термодинамического подхода, выявил важную роль природы растворителя в адсорбционных процессах ПАВ на электроде. Было показано, что поверхностная активность галогидных анионов существенно зависит от растворителя [1]. В частности, при замене протонного растворителя на полярный апротонный растворитель происходит обращение ряда специфической активности анионов галогенидов. Объяснение эмпирически наблюдаемого эффекта было связано с особенностями сольватационных процессов в объеме электролита. Понять физические механизмы эффекта не представляется возможным без анализа факторов, определяющих поверхностную активность компонентов раствора электролита. Это требует детального рассмотрения их природы и механизмов реализации значений химических потенциалов в объеме раствора

В работе исследованы процессы сольватации галогидных анионов в растворах электролитов на основе полярных протонных и апротонных растворителей и сделаны оценки их химических потенциалов. Показано, что существенный вклад в свободную энергию анионов концентрированных электролитов дают короткодействующие взаимодействия в ближней сфере аниона с компонентами раствора (катионами, молекулами растворителя). В протонных и апротонных растворителях физическая природа взаимодействий принципиально различаются, что соответственно отражается на их вкладах в химические потенциалы анионов [2]. Предложены микроскопические модели механизмов сольватации анионов в протонных и полярных апротонных растворителях. Показано, что в протонных растворителях важнейшим фактором является неустойчивость молекулы растворителя по отношению к частичному переносу протона на анион. Поэтому взаимодействие галогидного аниона с близлежащими молекулами среды (первая сольватная оболочка) происходит по механизму водородной связи. Частичный

перенос протона, как элементарной квантовой частицы, осуществляется между двумя кулоновскими аттракторами: анионом и ионным остатком молекулы растворителя. Этот механизм формирует в растворе электролита ближайшую к аниону сольватную оболочку из молекул растворителя. Предлагаемая модель позволяет рассчитать вклад в химический потенциал аниона в объеме раствора электролита на основе протонного растворителя.

В полярных апротонных растворителях, молекулы которых имеют относительно устойчивую электронную структуру, взаимодействие аниона с ближайшим окружением имеет характер индукционного взаимодействия. Физическим фактором является неоднородность электрических полей вблизи аниона. Причем решающим является кулоновское воздействие катионов, имеющих более жесткую электронную структуру, на анионы, электронная структура которых существенно более восприимчива к внешним возмущениям. В частности, решающим оказывается вклад в химический потенциал энергии поляризации аниона электрическим полем катиона.

Выполнены оценки вкладов в химические потенциалы анионов галогенидов в объеме электролитов согласно предложенных моделей. Результаты расчетов объясняют наблюдаемые ряды активностей галоидных анионов в полярных протонных и апротонных растворителях, а также позволяют интерпретировать наблюдаемый эффект - инверсию поверхностной активности галоидных анионов на межфазных границах s,p - металлов (галлиевом электроде) с растворами щелочно-галоидных электролитов при замене протонного растворителя полярным апротонным растворителем.

Литература

1. Емец В.В., Дамаскин Б.Б. Электрохимия. 2015. Т. 51. №3. С.227.
2. Куклин Р. Н. Электрохимия. 1979. Т. 15. №12. С. 1763.

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТВОРОВ НА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛАХ С ПРЕДЕЛЬНО ВЫСОКИМИ СТЕПЕНЯМИ СШИВКИ

Б.Р. Сайфутдинов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4? E-mail: sayf_br@mail.ru
Самарский государственный технический университет
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244*

Исследованию адсорбционных свойств сверхсшитых полистирольных сеток (СПС) в жидкофазных системах посвящено значительное число работ. Одним из направлений дальнейшего развития тематики, связанной с адсорбционными приложениями СПС, является применение в селективной адсорбции СПС с предельно высокими степенями сшивания. Они, в отличие от СПС с низкими и средними степенями сшивания, характеризуются повышенной жесткостью ажурной трехмерной сетки и специфическими донорно-акцепторными свойствами.

Такие СПС представляют собой ранее не исследованный в качестве адсорбентов в селективной жидкофазной адсорбции класс полимерных адсорбционных материалов. В связи с этим не известны физико-химические закономерности, лежащие в основе адсорбции на этих адсорбентах, и, как следствие, не разработаны методы регулирования их адсорбционной селективности. Цель работы – исследование селективности адсорбции гетероароматических соединений ряда 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина из водно-органических растворов на СПС с предельными степенями сшивания.

В работе исследованы адсорбционные свойства СПС во всем диапазоне изменения степени сшивания X от 100 до 500 %, определены значения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина из растворов на таких СПС, изучена роль строения адсорбатов, состава и природы жидкой фазы в адсорбции на таких СПС. Проведено разделение модельных и реальных смесей органических соединений на сетках с X от 100 до 500 %.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 17-03-01308-а), грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-5757.2018.3) и государственным заданием Минобрнауки России (проект № 4.7150.2017/8.9).

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ АКТИВАЦИИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ НА ИХ СВОЙСТВА

Ю.М. Вольфкович, А.Ю. Рычагов, В.Е. Сосенкин, М.Р. Киселев, А.Ф. Селиверстов
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071, Ленинский пр., 31, Россия*

ВВЕДЕНИЕ

В качестве основы суперконденсаторных электродов чаще всего используются активированные угли (АУ) вследствие их высокой удельной поверхности 1000 - 2500 м²/г. Для образования такой поверхности приходится удалять 70- 95 % углерода, что приводит к существенному удорожанию электродов. Как известно, максимальная удельная энергия двойнослойных суперконденсаторов (ДСК) пропорциональна максимальному напряжению $U_{\max}$, вследствие чего желательно повышать эту величину, насколько это возможно. Однако, препятствием для этого является коррозия углеродных материалов. Продуктами коррозии являются газообразные СО и СО₂. Анодное окисление АУ в водных электролитах имеет место при потенциалах > 1.0 В относительно водородного потенциала. Вследствие этого в ДСК с водными электролитами и с большими временами заряда и разряда задают $U_{\max} = 0.9 - 1.1$ В. Целью нашего исследования была разработка углеродных электродов для импульсных ДСК с малыми временами заряда и разряда порядка нескольких минут. Это дает возможность увеличить $U_{\max}$, поскольку при этом не успевают произойти заметная коррозия электродов. В данной работе было исследовано влияние методики изготовления ДСК электродов на основе дешевой карбонизованной целлюлозной ткани на их свойства. Другим способом удешевления таких электродов является быстрая безреагентная активация в целях существенного уменьшения степени обгара углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Высокотемпературная активация проводилась при температуре 1050°C. Для разных вариантов электродов время активации составляло: $t = 30$ с, 60 с и 150 с. Для исследования пористой структуры углеродных электродов был использован разработанный нами ранее метод эталонной контактной порометрии с использованием октана и воды (МЭКП). Для термогравиметрии (ТГА) был

использован термоанализатор SDT Q600 фирмы Intertech Corporation. Для электрохимических экспериментов была использована фторопластовая ячейка с токоотводами с сепаратором из полипропиленовой пленки. В качестве электролита использовался 30%-й раствор КОН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных порограмм, измеренных по октану и воде, было установлено, что в воде данные АУ электроды являются супергидрофильными вследствие наличия на их внутренней поверхности кислородосодержащих гидратированных поверхностных групп (ПГ). В таблице 1 для АУ тканей с разными величинами t приведены величины пористости для воды (V_w) и октана (V_o), а также величины площади удельной поверхности для воды (S_w) и для октана (S_o). Из таблицы следует, что с увеличением t возрастает концентрация ПГ.

	$t= 30c$	$t= 60c$	$t=150c$
$V_w, \text{см}^3/\text{г}$	2.19	2.22	2.37
$V_o, \text{см}^3/\text{г}$	2.08	2.07	1.92
$S_w, \text{м}^2/\text{г}$	400	430	505
$S_o, \text{м}^2/\text{г}$	274	295	470
V_w/V_o	1.05	1.07	1.23

Как видно из таблицы 1, в воде происходит набухание, сопровождающееся увеличением пористости и удельной поверхности. С увеличением t происходит увеличение S_w и S_o и соотношения V_w/V_o вследствие увеличения гидрофилизации электродов. На рис. 1 приведены кривые ТГА кривые для образца с $t = 60 \text{ с}$ в координатах вес - температура и тепловой поток – температура, полученные в интервале температур от 25°C до 950°C . Кривая в координатах вес (G) – температура (T) содержит две ступеньки в интервалах температур от 25 до 100°C и от 500 до 650°C . На каждой кривой G - T в интервале температур от 25 до 100°C вес уменьшается вследствие испарения воды из пор на величину ΔG . В интервале температур от 200 до 400°C на кривых имеет место плато с небольшим наклоном (λ), а в интервале температур от 500 до 650°C вес резко уменьшается вследствие выгорания углерода. В таблице 2 для образцов с различными величинами t приведены соответствующие величины ΔG и λ .

	t= 30c	t= 60c	t=150c
ΔG , %	10	13	15
λ , %	0.1135	0.3523	0.7188

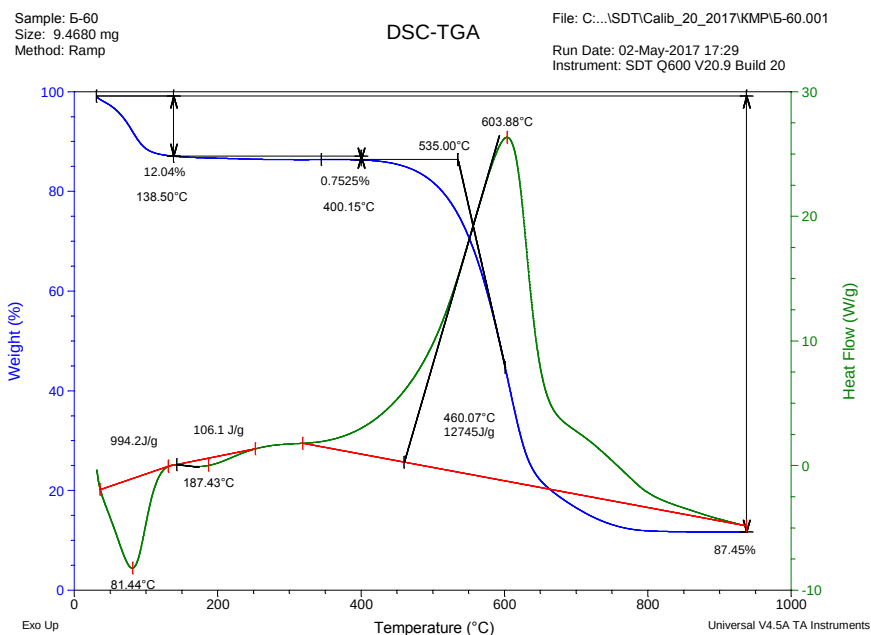


Рис. 1. Термогравиметрические кривые для АУ ткани с $t = 60$ с.

Из табл. 2 видно, что увеличение t приводит к увеличению ΔG вследствие увеличения количества ПГ, что следует из данных МЭКП и к увеличению λ вследствие удаления ПГ. На рис. 2 приведены зависимости тока от времени после установления напряжения $U = 1400$ мВ для ДСК с электродами с различными t .

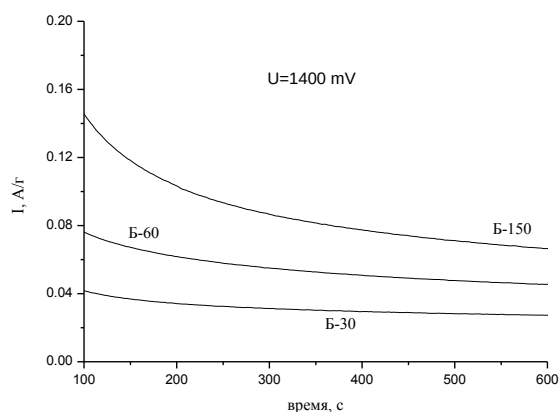


Рис. 2. Зависимости тока от времени после установления напряжения 1400 мВ для суперконденсаторов с электродами с различными величинами t .

Как видим, все эти кривые выходят на плато и величины предельных токов характеризуют саморазряд. С увеличением t возрастает ток саморазряда вследствие увеличения удельной поверхности S_w .

РЕСУРСНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ЗАРЯДНЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ

А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфович

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071, Ленинский пр. 31. E-mail: yuvolf40@mail.ru*

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что максимальная удельная энергия двойнослойных суперконденсаторов (ДСК) с высокодисперсными углеродными электродами пропорциональна квадрату максимального зарядного напряжения ($U_{\max}$). Поэтому желательно повышать $U_{\max}$, насколько это возможно. Однако, существенным препятствием для этого является коррозия углеродных материалов. Поэтому в ДСК с водными электролитами обычно задают $U_{\max} = 0.9 - 1.1$ В. Целью данной работы было исследование и оптимизация режимов функционирования импульсных ДСК при малых временах заряда и разряда. Это дает возможность увеличить $U_{\max}$, поскольку при таких условиях не успевают произойти заметный саморазряд и коррозия электродов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовались ДСК с электродами производства ООО «Нанюглеродные материалы» на основе карбонизированной целлюлозной ткани, активированной способом высокотемпературной безреагентной активации при температуре 1050°C со временем активации 60 с. В качестве электролита использовался 30%-й раствор КОН. Ресурсные испытания проводились методами гальваностатического циклирования при конечном напряжении заряда 1,4 В и методом потенциостатической выдержки ячейки при напряжении 1.3 В. Контроль ресурсной устойчивости ячейки проводился методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и импедансометрии. После прохождения формировки ячейка была переведена в режим гальваностатического циклирования в условиях заряда током 25 мА/см² до напряжения $U = 1400$ мВ и разряда током 100 мА/см² до $U = 800$ мВ. В таком режиме ячейка была подвергнута двум стадиям непрерывного циклирования по 1000 циклов за стадию, с интервалом (отдыхом) между ними 30 часов. На рис. 1 отдельно выделен участок разрядных кривых на

второй стадии циклирования в области напряжений 1350 – 1000 мВ. Как видим, при непрерывном циклировании наблюдается небольшое снижение емкости (менее 10% за 1000 циклов); в то время, как на первой стадии снижение емкости превышало 15% за 1000 циклов. При этом емкость первых циклов второй стадии превышала емкость последних циклов первой стадии, что может говорить о частичном восстановлении емкости ячейки в результате отдыха. После первой стадии циклирования в ячейке были сняты контрольные ЦВА кривые (рис. 2). Из сравнения формы ЦВА кривых на рис. 2, измеренных в диапазоне от 0 до 1400 мВ, и формы соответствующих ЦВА кривых для суперконденсаторов с микропористыми АУ электродами,

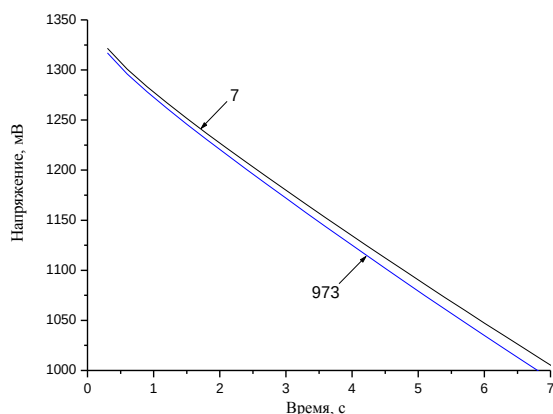


Рис. 1. Сравнение разрядных кривых в начале и в конце второй стадии циклических испытаний (число на графике соответствует номеру цикла).

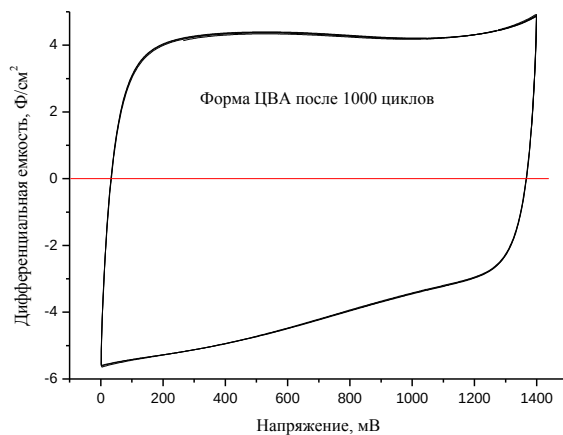


Рис. 2. Вольтфарадная кривая после первой стадии циклических испытаний полученная из данных ЦВА при скорости развертки напряжения 10 мВ/с.

полученными на основе полиакрилонитрила и измеренными в электролите 6 М КОН в интервале от 0 до 900 мВ, следует, что они очень мало отличаются по форме друг от друга, т.е. от классической формы для ДСК. Следовательно, исследованные нами АУ электроды мало подверглись деградации в примененных режимах до максимального зарядного напряжения 1400 мВ. В связи с этим был рассмотрен вопрос об оптимальном диапазоне напряжений, в котором желательно циклировать ДСК. Были сравнены два режима циклирования ДСК. Для режима №1 $U_{\min} = 0$ В; $U_{\max} = 0.9$ В; а для режима №2 $U_{\min} = 1.0$ В; $U_{\max} = 1.35$ В. В результате было показано, что режим №2 более предпочтителен с энергетической, со

стабилизационной и с габаритной точек зрения по сравнению с режимом №1. Поэтому в данной работе мы исследовали характеристики ДСК для режима №2. После проведения двух стадий циклирования был проведен ряд стадий потенциостатического заряжения длительностью по несколько часов с общим временем 20 часов выдержки ячейки при 1300 мВ. Одна из стадий в полулогарифмических координатах представлена на рис.3. Как видно из рис.3, стабилизация тока протекает крайне медленно. Одновременно со стабилизацией тока протекает и стабилизация процесса газовыделения. Показано, что в условиях импульсной нагрузки вероятность выхода ячейки в режим газовыделения существенно снижается. Форма ЦВА кривых осталась без изменения при незначительном снижении токов в области высоких напряжений. Сравнение спектра импеданса, полученного сразу после формировки (кривая 1 на рис.4) и спектра импеданса, измеренного после всех ресурсных испытаний (кривая 2 на рис. 4) показывает небольшое общее снижение обратимой емкости (около 10 – 15 %) при неизменности действительных сопротивлений во всем интервале частот.

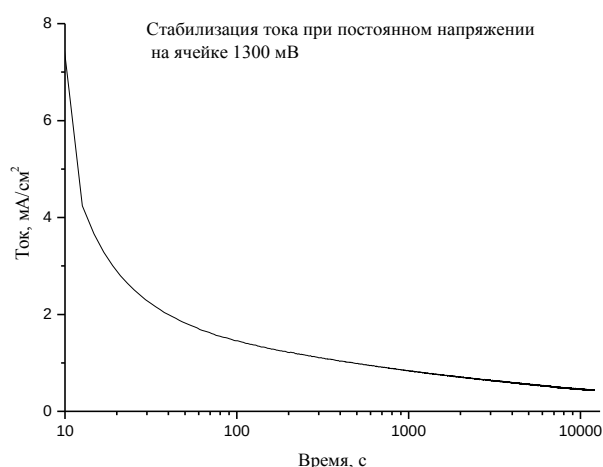


Рис. 3. Кривая стабилизации тока при потенциостатическом заряде при напряжении 1300 мВ.

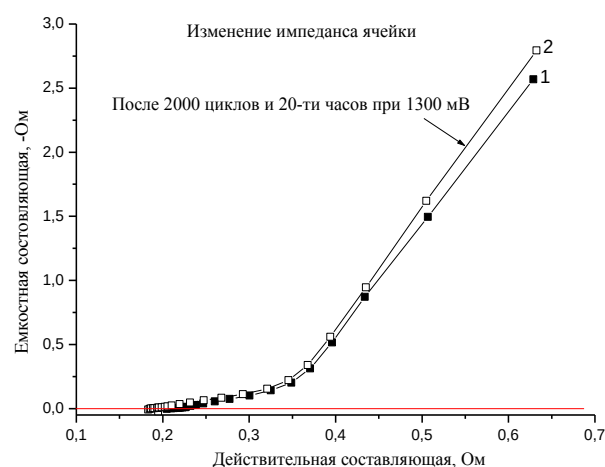


Рис.4. Сравнение спектров импеданса (в интервале частот от 10 КГц до 10 МГц с амплитудой 20 мВ при напряжении 1200 мВ) до и после ресурсных испытаний

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА АДсорбЦИЮ ПАРОВ АЦЕТОНА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОЙ ПЛЕНКОЙ

В.Н. Симонов^{1,2}, А.А. Фомкин¹, А.А. Власов¹, Т.Ю. Гранкина¹,
В.Н. Гольцев²

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 115409,
Ленинский проспект, 31, simonov.valer@yandex.ru*

²*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115419,
Каширское ш.31*

В данной работе проблема взаимного влияния паров воды на адсорбцию паров ацетона исследуется в рамках создания химических и биохимических акустогравиметрических сенсоров. Пары воды в той или иной степени присутствуют в анализируемой среде практически всегда. Это существенно усложняет описание рабочих характеристик сенсоров.

Исследования проводились на установке, изображенной на рис.1. В сосуд 1 помещали кварцевый резонатор 2 частотой 5,5 МГц), на который была нанесена пленка полиметилметакрилата толщиной 1,32 мкм. В зависимости от характера эксперимента в сосуд 1 шприцами 3 напускали некоторое количество смеси паров воды (из сосуда 4) или/и ацетона (из сосуда 5). Колебания в резонаторе возбуждали технологическим генератором 6. В режиме реального времени снимали кинетические кривые обусловленного адсорбцией изменения резонансной частоты $f(t)$, которую измеряли частотомером 7. Объем смеси пересчитывали в относительное давление $p = P/P_s$ (где P_s – давление насыщенного пара) по известным объемам сосудов и смеси. По установившимся значениям изменений частоты Δf_v (при адсорбции паров воды) и Δf_a (при адсорбции паров ацетона) и изменению частоты резонатора из-за нанесенной массы пленки ($\Delta f_{\pi} = 11176 \text{ Гц}$) рассчитывали величину адсорбции в относительных единицах для воды $a_v = \Delta f_v / \Delta f_{\pi}$ и ацетона $a_a = \Delta f_a / \Delta f_{\pi}$. Полученные кинетические кривые приведены на рис.2. Значения изменения частоты, соответствующие равновесному состоянию, позволили получить изотермы как однокомпонентной (рис.3), так и двухкомпонентной адсорбции паров воды и ацетона (рис.4), которая необходима для реализации программного обеспечения биохимического сенсора паров ацетона, работающего в содержащем пары воды воздухе.

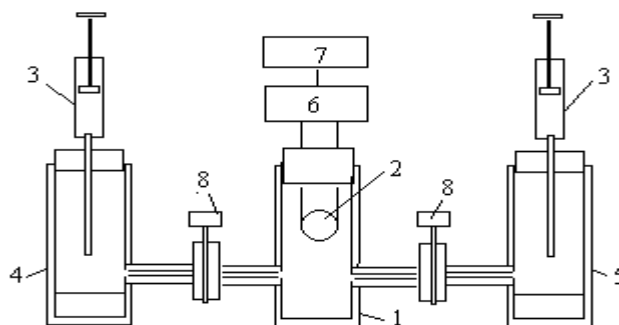


Рис.1.Схема установки для изучения адсорбции паров 2-х компонентных растворов

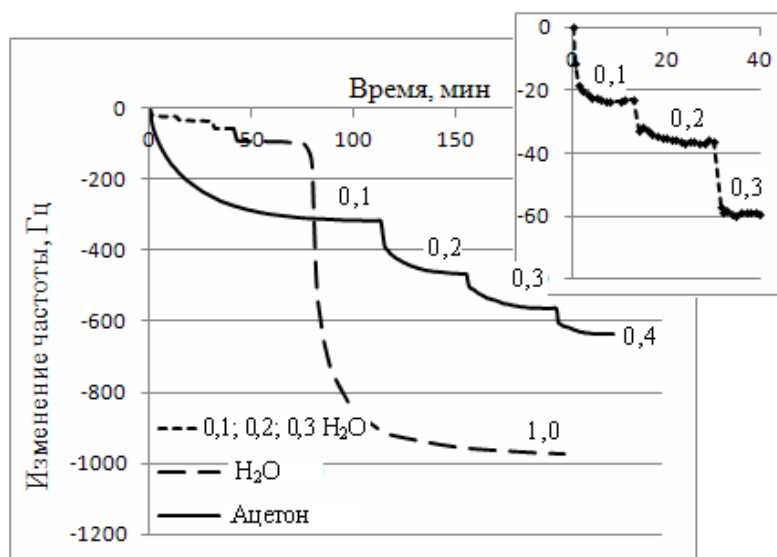


Рис.2. Кинетика однокомпонентной адсорбции паров ацетона и воды при значениях давления p_a и p_v : 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 и 1.0

Изотермы однокомпонентной адсорбции паров воды и ацетона хорошо согласуются с аналогичными данными работы [1], что подтверждает корректность использованной технологии исследования. Различия объясняются различиями свойств исходных материалов. Полученные результаты позволяют получить необходимую количественную информацию для учета влияния сопутствующих паров воды на результаты измерения концентрации паров ацетона. Разлагая в двумерный ряд Тейлора функцию $a_{ав}(p_a, p_v)$ по относительным давлениям паров ацетона p_a и воды p_v и ограничиваясь двумя первыми членами по обоим аргументам, получим выражение для описания адсорбции $a_{ав}$ паров пленкой сенсора в зависимости от парциальных давлений обоих паров в диапазоне $p_a \leq 0,4$, $p_v \leq 0,4$:

$$a_{ав} = 0,35 \cdot p_a - 0,84 \cdot p_a^2 + 2,74 \cdot p_a^3 - 0,31 \cdot p_v \cdot p_a + 1,19 \cdot p_v \cdot p_a^2 - 1,39 \cdot p_v^2 \cdot p_a^2$$

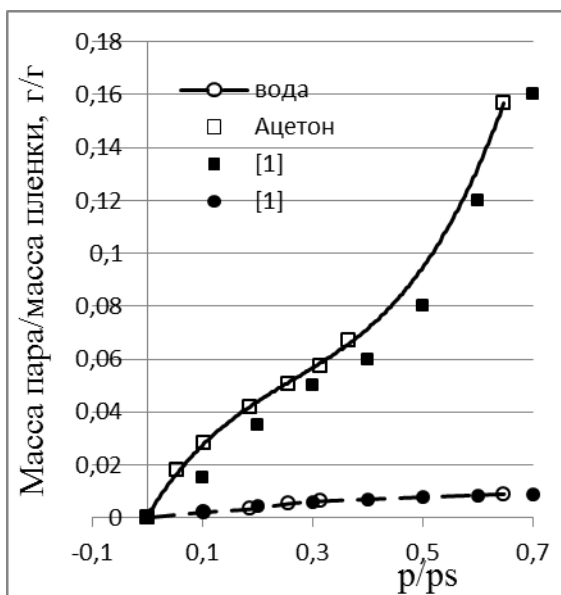


Рис.3. Изотермы однокомпонентной адсорбции паров воды и ацетона(сплошные кружки и квадраты – данные работы [2])

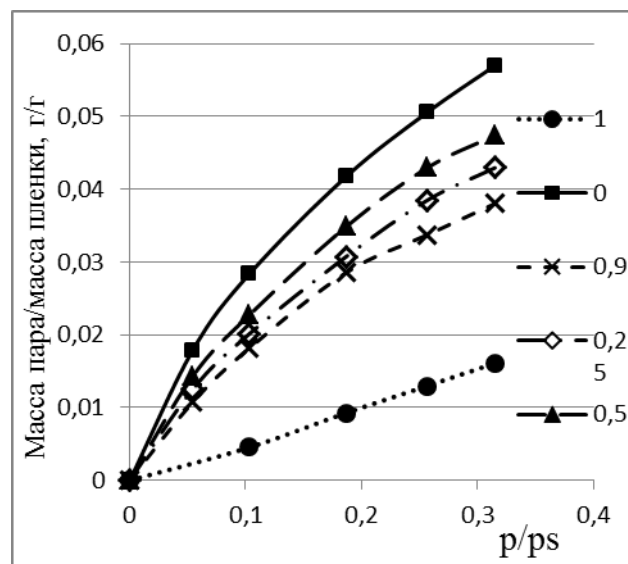


Рис.4. Изотермы 2-хкомпонентной адсорбции паров ацетона в области малых концентраций в зависимости от p/p_{sb} паров воды

Для малых концентраций паров ацетона и воды ($p_a/p_{sa} \leq 0,1$, $p_b/p_{sb} \leq 0,1$):

$$a_a = (0,35 - 0,31 \cdot p_{bb}) \cdot p_a$$

Работа выполнена в рамках проекта №16-07-00097а, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований.

Литература

1. S.P. Russell, D.H. Weinkauf. Vapor sorption in plasma polymerized vinyl acetate and methyl methacrylate thin films. Polymer 42 (2001) 2827-2836.

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ЭТАНОЛА НА АДсорбЦИЮ ПАРОВ АЦЕТОНА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОЙ ПЛЕНКОЙ

В.Н. Симонов^{1,2}, А.А. Фомкин¹, А.А. Власов¹,
Т.Ю. Гранкина¹, Л.П. Лошманов²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 115409,
Ленинский проспект, 31, simonov.valer@yandex.ru

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115419,
Каширское ш.31

В данной работе проблема влияния паров этанола на адсорбцию паров ацетона исследована в рамках создания биохимических акустогравиметрических сенсоров паров ацетона в выдыхаемом воздухе больного диабетом.

Исследования проводились на установке, изображенной на рис.1. В сосуд 1 помещали кварцевый резонатор 2 частотой 27 МГц, на который была нанесена пленка полиметилметакрилата толщиной 0,17 мкм. В зависимости от характера эксперимента в сосуд 1 шприцами 3 напускали некоторое количество смеси паров воды (из сосуда 4) или/и ацетона (из сосуда 5).

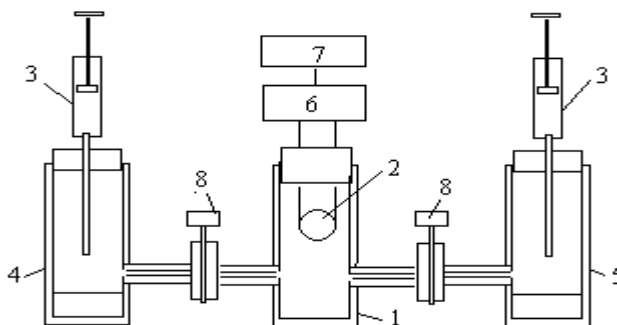


Рис.1.Схема установки для изучения адсорбции паров 2-компонентных растворов

Колебания в резонаторе возбуждали технологическим генератором 6. В режиме реального времени снимали кинетические кривые обусловленного адсорбцией изменения резонансной частоты $f(t)$, которую измеряли частотомером 7. По известным объемам сосудов и смеси объем смеси пересчитывали в относительные давления $p_a = P_a/P_{as}$ и $p_э = P_э/P_{эs}$ (где P_a , P_{as} , $P_э$, $P_{эs}$ – давление паров соответственно ацетона и этанола, насыщенных паров ацетона и этанола). На рис.2 приведены кинетические кривые адсорбции паров ацетона (а) и паров этанола (б) для значений 0 и 0,1 давлений паров соответственно этанола и ацетона. Ступенчатое увеличение относительного давления производили с шагом 0,1. Из кривых видно, что установившиеся значения частоты при изменении давления

паров ацетона не зависят от давления паров этанола в окружающей резонатор атмосфере, а установившиеся значения частоты при изменении давления паров этанола начинают зависеть от давления паров ацетона только при $p_э \geq 0,3$.

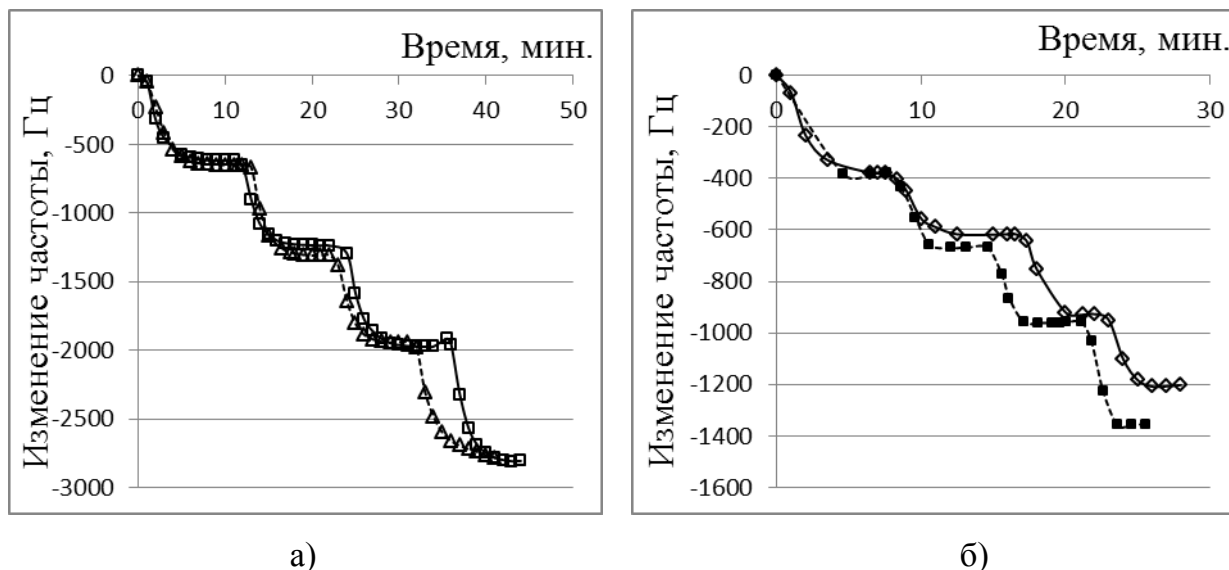


Рис.2. Кинетика адсорбции паров ацетона (а) при давлении паров этанола $p_э = 0$ (треугольники, пунктир) и 0,1 (квадраты, сплошная) и паров этанола (б) при давлении паров ацетона $p_а = 0$ (ромбы, сплошная) и 0,1 (квадраты, пунктир)

По установившимся значениям изменений частоты $\Delta f_{э\tau}$ (при адсорбции паров этанола) и $\Delta f_{ац}$ (при адсорбции паров ацетона) и изменению частоты резонатора из-за нанесенной массы пленки ($\Delta f_{п} = 32816 \text{ Гц}$) рассчитывали величину адсорбции в относительных единицах (г/г) для этанола $a_э = \Delta f_э / \Delta f_{п}$ и ацетона $a_а = \Delta f_а / \Delta f_{п}$. Сравнительные изотермы адсорбции паров ацетона в зависимости от давления паров присутствующего в окружающей атмосфере паров этанола приведены на рис.3. На полях графиков вынесены формулы изотерм однокомпонентной адсорбции паров ацетона и этанола.

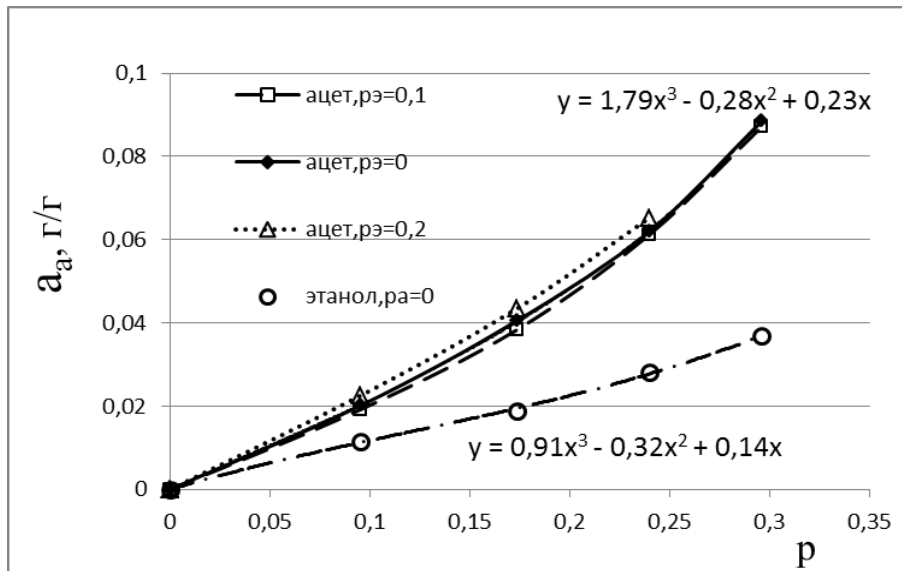


Рис.3. Изотермы адсорбции паров ацетона в присутствии паров этанола с давлением $p_э = 0$ (ромбы, сплошная), 0,1 (квадраты, пунктир) и 0,2 (треугольники, точечная) и паров этанола при $p_a = 0$ (кружки, штрихпунктирная)

Из рис.3. видно, что в диапазоне относительных давлений $p = 0 \dots 0,3$ пары этанола не влияют на характер изотермы адсорбции паров ацетона в пределах погрешностей эксперимента ($\pm 5\%$). Изотерма лишь сдвигается на величину изменения частоты, соответствующую изотерме адсорбции паров этанола. Аналогичным образом пары ацетона влияют на характер изотермы адсорбции паров этанола. То есть, одновременное влияние паров ацетона и паров этанола на суммарное изменение частоты сенсора $\Delta f_{э+ац}$ аддитивно и может быть описано формулой:

$$a_{аэ} = a_{ац}(p_a) + a_э(p_э) = 0,23 \cdot p_a - 0,28 \cdot p_a^2 - 4,97 \cdot p_a^3 + 0,14 \cdot p_э - 0,32 \cdot p_э^2 + 8,34 \cdot p_э^3$$

Работа выполнена в рамках проекта №16-07-00097а, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ФТАЛОЦИАНИНА В ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНКАХ С РАЗЛИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ ПОЛИМЕРА

Т.Р.Асламазова, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук*

119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4; t.aslamazova@yandex.ru

Водные полимерные дисперсии (латексы) широко используются при создании пленок и покрытий различного назначения. Для придания им требуемых свойств в состав полимерных композиций вводят модификаторы, основным требованием к которым является совместимость и устойчивость дисперсий. Этим параметрам отвечает водорастворимый карбоксилсодержащий фталоцианин $C_{88}H_{42}N_8Na_8O_{24}$, интерес к которому вызван его практически важными (в частности, фотохимическими) свойствами.

Распределение карбоксилсодержащего фталоцианина было изучено в карбоксилсодержащем стирол-алкилметакрилатном латексном полимере, синтезированном эмульсионной полимеризацией с привлечением двух методик, позволяющих сформировать полимеризационную структуру полимера двух типов: 1) традиционный статистический сополимер с распределением $COOH$ -групп по всему объему полимера; 2) микрогетерогенный сополимер по типу «ядро-оболочка», в котором $COOH$ -группы распределяются в оболочке латексных частиц.

Характер распределения фталоцианина в латексных полимерах анализировали с привлечением спектрометрического исследования полимерных композиций на масс-спектрометре матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (Drucker Daltonics, Ultraflex II).

На рисунке показано различие в распределении карбоксильных групп в пленках полимеров обоих типов, на поверхность которых наносили порошок фталоцианина. Масс-спектры пленки микрогетерогенного полимера (рис.а), $COOH$ -группы которого локализованы в объеме скоалесцированных «оболочек» латексных частиц на поверхности их «ядер», указывают на то, что фталоцианин, нанесенный на полимерную поверхность, полностью удаляется

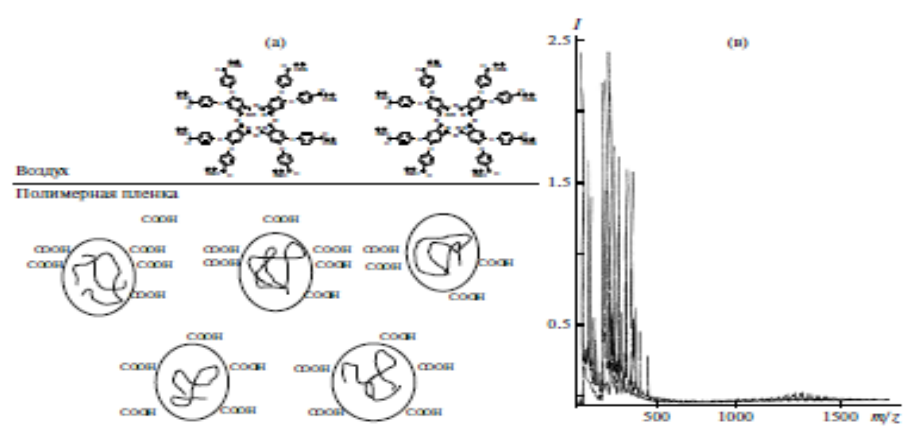


Рис.а

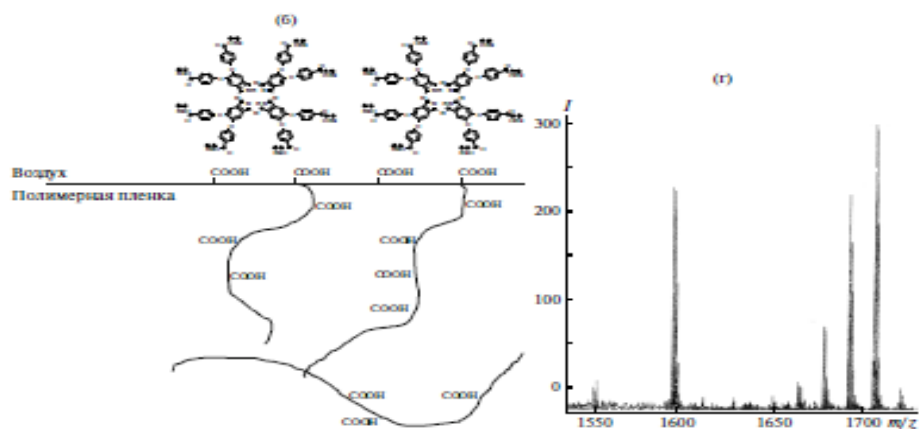
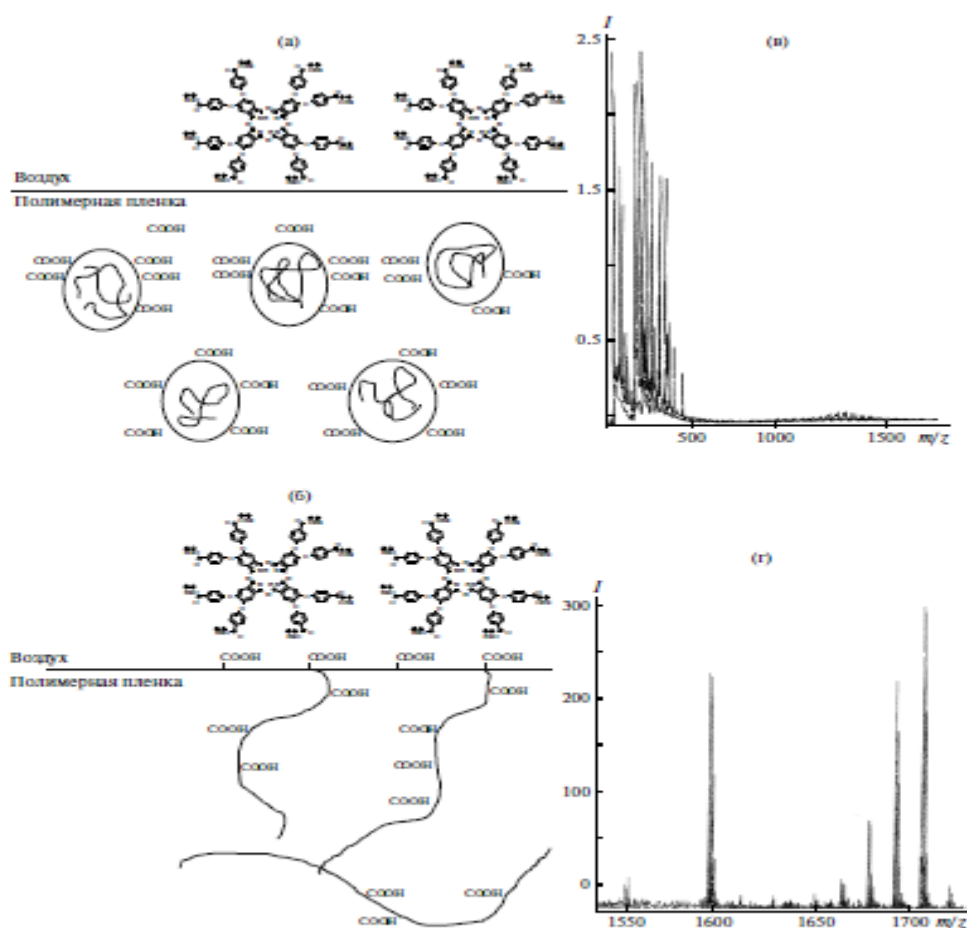


Рис.б



под лазерным воздействием в масс-спектрометре. В спектре наблюдаются максимумы только полимера. Отсюда следует, что в условиях лазерного воздействия молекулы фталоцианина не удерживаются на поверхности полимерной пленки из-за отсутствия поверхностных карбоксильных групп полимера, способных взаимодействовать с ним.

Для второго полимера (рис.б), характеризующегося статистическим распределением COOH-групп как в объеме, так и на поверхности пленки, свободный фталоцианин удерживается на поверхности пленки вследствие взаимодействия с карбоксильными группами полимера, и в спектре проявляются лишь максимумы удерживаемого модификатора.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что полимеризационная структура полимера определяет характер распределения его COOH-групп, активных к COOH-группам модификатора, и указывают на его адсорбцию на поверхности или в объеме полимерных пленок. Это необходимо учитывать при создании полимеров с требуемыми свойствами.

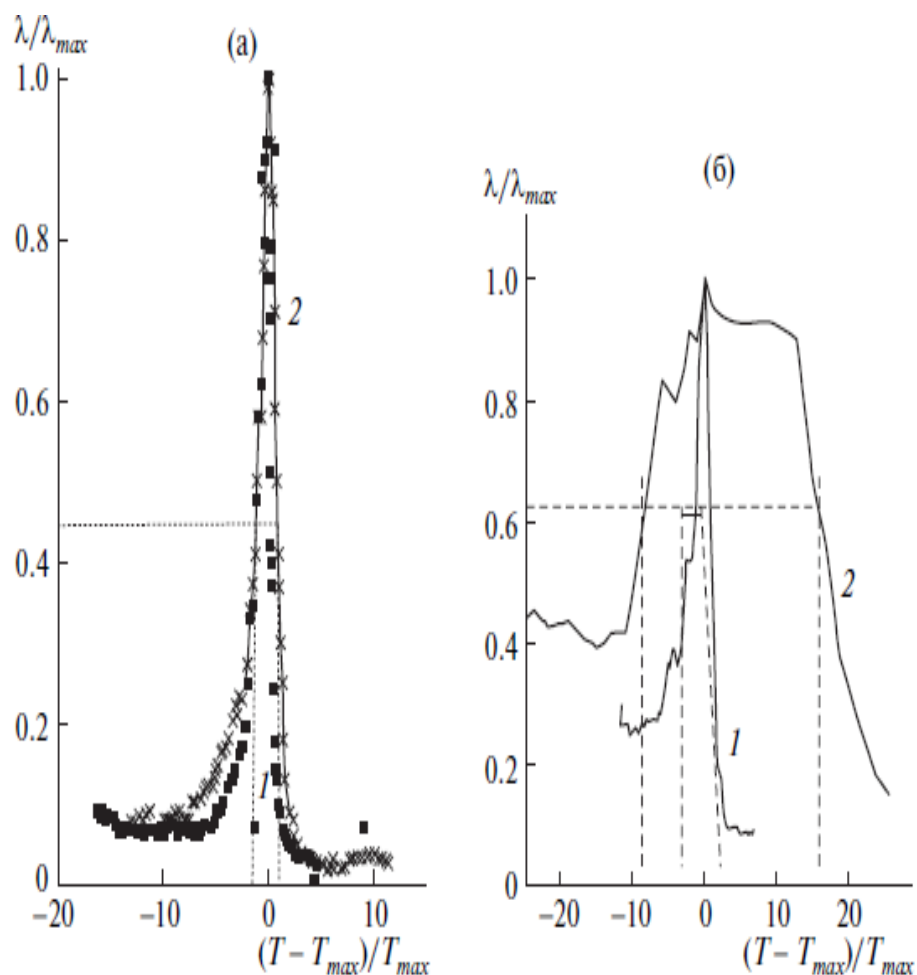
ЭФФЕКТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНА НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ

Т.Р. Асламазова , В.А. Котенев, В.А. Ломовской, А.Ю. Цивадзе
*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4; t.aslamazova@yandex.ru*

Нами было показано (Aslamazova1), что полимеризационная структура карбоксилсодержащего латексного полимера, полученного с привлечением различных методик проведения эмульсионной полимеризации, определяет характер распределения COOH-групп, активных к функциональным группам фталоцианина. В зависимости от полимеризационной структуры полимера (статистической или микрогетерогенной) адсорбция модификатора может иметь место или на поверхности или в объеме полимерных пленок.

В данной работе показано, как распределение модификатора проявляется в релаксационных свойствах модифицированных ионным фталоцианином $C_{88}H_{42}N_8Na_8O_{24}$ латексных стирол-алкилметакрилатных полимеров различной полимеризационной структуры. С этой целью был привлечен метод динамической механической релаксационной спектроскопии, в основе которого лежит возможность анализа реакции отдельных структурных кинетических элементов системы на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия.

Релаксационную микрогетерогенность диссипативных процессов, наблюдаемых на спектре внутреннего трения, определяли на основании сопоставления нормированных интенсивностей диссипативных потерь λ и температурного изменения в нормированном интервале температур дискретного времени релаксации: $\lambda/\lambda_{\text{макс}}$ как функция от $(T-T_{\text{макс}})/T_{\text{макс}}$, где максимальные значения интенсивности и температуры соответствуют температуре стеклования полимера, для немодифицированного (кривые 1) и модифицированного полимеров (кривые 2). На рисунке представлены эти зависимости для микрогетерогенного (а) и статистического (б) полимеров.



Ширина непрерывного спектра времен релаксации статистического и микрогетерогенного полимеров определяется как интервал между дискретными временами релаксации - на восходящей ветви кривой и дискретным временем релаксации - на высокотемпературной нисходящей ветви кривой $\lambda/\lambda_{\max}$.

Таким образом, данный интервал характеризует изменение микронеоднородности полимера при его модификации фталоцианином как для микрогетерогенного, так и для статистического полимера. Это подтверждает данные о распределении модификатора в результате его химической адсорбции в «оболочке» микрогетерогенных латексных частиц типа «ядро-оболочка» (а) и по всему объему статистического полимера (б), как было показано в тезисах (Aslamazova2).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОСОРБЦИИ ИОНОВ Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} ХИТИН-ГЛЮКАНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

С.Д.Артамонова¹, Ф.Ф. Шарнина²

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

Российской академии наук, г. Москва, Российская Федерация,

e-mail: svetlana.artamonova@gmail.com

Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола, Российская Федерация

Выраженные комплексообразующие свойства природных хитинсодержащих полимеров благодаря наличию в молекуле азота со свободной электронной парой, входящего в ацетиламидную группу, обуславливают перспективность создания на их основе эффективных адсорбентов и композиционных материалов различного назначения. Высокую эффективность по выведению из организма ионов тяжелых металлов проявляют сорбенты на основе природного растительного сырья, к которым относятся хитинсодержащие материалы на основе высших грибов. В клеточной стенке гриба хитин находится в виде хитин-глюканового комплекса (ХГК) и хитин-глюкан-меланинового комплекса (ХГМК), что определяет особенности физико-химических свойств этого материала. Поэтому информация об адсорбционных свойствах ХГК и ХГМК, их структуре и механизме взаимодействия с металлами важна для их целенаправленного использования.

Проведено изучение процессов сорбции катионов Cd^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из модельных водных растворов солей в области концентраций 0,1-3,0 моль/л с использованием ХГК и ХГМК, выделенных из различных видов нативной биомассы высших грибов классов *Basidiomycetes* и *Ascomycetes* по разработанной в лаборатории методике [1]. Исходным материалом для выделения ХГК и ХГМК служила воздушно-сухая биомасса восьми видов высших грибов, произрастающих в естественных условиях на территории Республики Марий Эл: *Armillariella mellea* (опенок настоящий), *Cantharellus cibarius* (лисичка), *Lactarius rufus* (горькушка), *Suillus bovinus* (козляк), *Marasmius oreades* (опенок луговой), *Morchella esculenta* (сморчок), *Paxillus involutus* (свинушка), *Ramaria eumorpha* (рамария). Найдено, что в зависимости от схемы обработки и вида гриба образцы ХГК сильно различаются содержанием общего азота (3,0-6,5 %), солянокислого D-глюкозамина (40-90 %) и минеральных веществ (0,1-1,5).

Проанализировано влияние природы металла, типа исходной биомассы, величины pH, условий обработки и структуры материала. Физико-химические свойства и структурные характеристики адсорбентов получены с использованием методов ИК-фурье-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, гравиметрии и пиролизной газовой хроматографии. Установлено, что предельная емкость адсорбции для всех биосорбентов достигается через 40-60 минут и изменяется в зависимости от типа гриба и условий обработки биомассы в следующем порядке:

Pb^{2+} (0,8-1,0 г/г) > Cd^{2+} (0,5-0,87 г/г) > Ni^{2+} (0,2-0,3 г/г). В отличие от металлов свинца и кадмия сорбция катионов никеля не зависит от схемы обработки и типа гриба. Наибольшим сорбционным потенциалом по отношению к исследованным металлам обладают ХГК на основе *Amanita muscaria*, а наименьшим потенциалом – *Ramaria flava* по Cd^{2+} и *Lactarius torminosus* по Ni^{2+} .

Показано, что для каждой концентрации водных растворов ионов кадмия и никеля соответствует свое значение предельной поглотительной способности. Поэтому мы можем выделить из любого вида гриба сорбент с заданными свойствами для извлечения ионов тяжелых металлов различной концентрации. Это также объясняет, почему в литературных источниках данные предельной сорбционной емкости так сильно варьируют для одного и того же металла.

Сделано заключение о возможных механизмах связывания данных катионов с ХГК. Установлено, что основным механизмом связывания ионов Cd^{2+} является хелатирование. Для ионов свинца механизм взаимодействия осуществляется посредством комбинации координационного взаимодействия между ионом металла и кислород- и азотсодержащими группами и ионной связи с карбоксильными группами. В зависимости от вида, и особенно от класса грибной биомассы, образцы ХГК имеют различное соотношение цепей хитина и глюкана, а в некоторых случаях содержат также участки хитозановых цепей, что определяет структурную неоднородность и степень упорядоченности материала, а также характер водородных связей и упаковку макромолекул. Показана возможность регулирования сорбционного потенциала ХГК по отношению к тяжелым металлам путем изменения соотношения структурных полисахаридов.

1. Т.Н. Ившина, С.Д. Артамонова, В.П. Ившин, Ф.Ф. Шарнина. Выделение хитин-глюканового комплекса из плодовых тел шляпочных грибов. // Прикладная биохимия и микробиология, -2009, 45. - № 3, С. 348-353.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГИБРИДНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОКОМПЛЕКСАХ ДАУНОМИЦИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА

Л.Н. Боровикова¹, И.В. Яковлев ², О.А. Писарев ^{1,2}

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*

e-mail: diadora3@mail.ru

В настоящее время нанотехнологии широко используются в диагностике, мониторинге и лечении заболеваний, при создании медицинских материалов с новыми свойствами на наноуровне. Активно разрабатываются и новые лечебные комплексы для использования в противоопухолевой терапии, которые избирательно действуют на клетки опухолей [1]. Структура и соответственно свойства таких наноконструктов формируются на стадии их синтеза. В связи с этим, разработка научных физико-химических основ синтеза новых гибридных функционализированных противоопухолевых препаратов на основе наночастиц биогенных элементов и биосовместимых полимеров представляет несомненный интерес.

Цель работы – изучение межмолекулярных взаимодействий в гибридных супрамолекулярных наноконструктах противоопухолевого антибиотика дауномицина (ДМ) с наночастицами селена (Se) при использовании поливинилпирролидона (ПВП) в качестве «добавочного» стабилизирующего компонента. ДМ – противоопухолевый антибиотик, широко применяется в медицинской практике для лечения лейкоза, нейробластомы, опухоли Юнга, хронического миелолейкоза. Наночастицы Se обладают мутагенными, противоопухолевыми и противовоспалительными свойствами. Кроме того, показано, что при использовании наночастиц Se совместно с известными противоопухолевыми лекарственными препаратами, наблюдался синергизм действия, снижалась токсичность и отдалась во времени множественная лекарственная устойчивость [2]. ПВП широко применяется для предотвращения ассоциации металлических и неметаллических наночастиц, образующихся при восстановлении их из прекурсоров. Кроме того, в водных растворах ПВП образует

комплексы с различными молекулами, которые широко применяются для целевой доставки биологически активных веществ, а также в качестве связующего вещества для уменьшения токсичности и увеличения биодоступности и растворимости многих лекарств [3].

С целью создания водорастворимых нетоксичных производных противоопухолевого антибиотика ДМ разработаны два метода синтеза органо-неорганических гибридных супрамолекулярных нанокомпозитов на основе ДМ, ПВП и наночастиц селена Se. Использование ПВП в качестве «добавочного» стабилизатора было вынужденной мерой, так как наночастицы Se в присутствии только ДМ агрегативно нестабильны [4].

Первый способ заключался в предварительной стабилизации наночастиц Se полимером ПВП (наночастицы получали в результате окислительно – восстановительной реакции между селенистой H_2SeO_3 и аскорбиновой $C_6H_8O_6$ кислотами) с последующим добавлением ДМ (рис.1). Второй способ реализовывался путем предварительного образования комплекса между ДМ и ПВП. Предварительные исследования показали, что ДМ образует с ПВП комплексы за счет гидрофобного взаимодействиями антрахиноидного агликаона даунорубицинона с ПВП [5]. В присутствии этого комплекса проводилась реакции восстановления нуль валентного Se из прекурсора (селенистой кислоты H_2SeO_3) (рис.2).

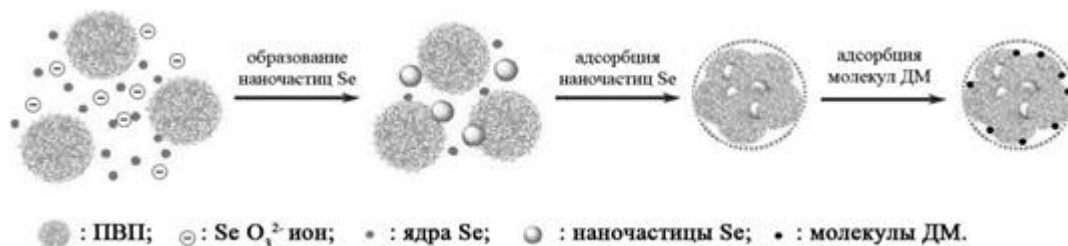


Рис. 1. Схематическое представление образования композита первым способом ($\{Se+PVP\} + DM$).

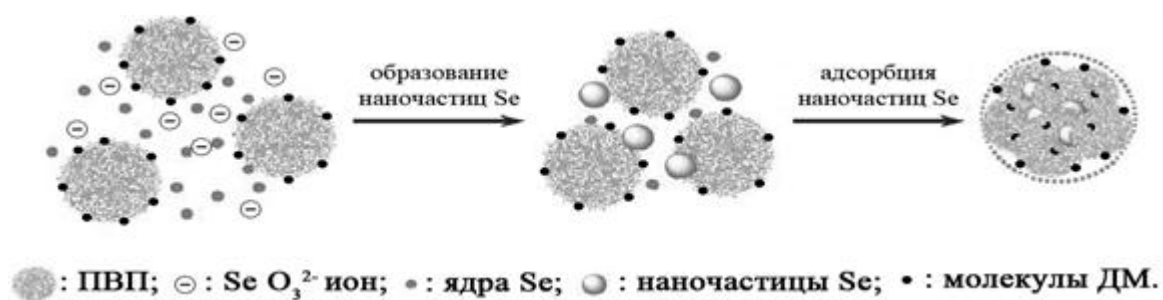


Рис. 2. Схематическое представление образование композита вторым способом ($\{\text{ДМ}+\text{ПВП}\} + \text{Se}$).

Совокупность экспериментальных данных по оптическому поглощению и динамическому светорассеянию позволяет полагать что при первом способе синтеза, молекулы ДМ образуют комплексы с молекулами ПВП, находящимися на поверхности наночастиц Se. При этом ПВП взаимодействует с Se за счет гидрофобных взаимодействий, а ДМ «встраивается» (также по гидрофобному механизму) по агликону даунорубицинона.

Напротив, когда стабилизатором наночастиц Se являлся комплекс ПВП-ДМ (второй способ синтеза), осуществляется взаимодействию Se с предварительно сформировавшимся комплексом, что приводит к образованию менее «плотных» композитов. В этом случае, сначала образуется комплекс ПВП – ДМ (в котором ДМ связан по всем возможным центрам связывания с ПВП), а наночастицы Se, занимают свободные гидрофобные участки комплекса.

. Литература

1. Wright J.J., Ilium L. Ed. Donbrow M., Active targeting of microcapsules and microspheres to specific regions. In: Microcapsules and Nanoparticles in Medicine and Pharmacy CRC Press Boca Raton London, 1992. P. 281-297.
2. Li Y., Lin Z., Zhao M., Xu T. // Intern. Journ. of Nanomedicine. // 2016. V. 11. P. 3065-3076.
3. Finch C.A. Industrial Water Soluble Polymers. Cambridge.: Royal Society of Chemistry. 2006. 734 p.
4. Боровикова Л.Н, Киппер А.И., Титова А.В., Писарев О.А. // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 9. С.1548-1552.
5. Боровикова Л.Н, Титова А.В., Киппер А.И., Писарев О.А. // Журнал общей химии. 2017. Т.87. №. 5. С. 844-850.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ И НЕИМПРИНТИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МИКРОСФЕРАМИ В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНО ОБНОВЛЯЮЩЕГОСЯ РАСТВОРА.

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

Методы интенсивной терапии, осуществляемые путем перфузии биологических жидкостей через специальные массообменные устройства, находят все более широкое применение в современной медицине при лечении самых различных заболеваний, в том числе подагры [1]. В основе патогенеза подагры лежит накопление в организме мочевой кислоты вследствие ее избыточного образования или недостаточного выведения. Одной из наиболее актуальных проблем современного медицинского материаловедения является создание селективных сорбентов для эфферентных методов лечения. Такие сорбенты должны обладать высокой селективностью по отношению к целевым токсинам и механической прочностью.

Традиционным методом создания высокоселективных сорбентов является молекулярный импринтинг [2]. В процессе синтеза молекулярно импринтированных полимерных сорбентов (МИП) в мономерной смеси присутствуют целевые молекулы в роли шаблона (темплата), удаляемые из полимерной сетки по окончании синтеза. В результате в матрице МИП формируются импринт-сайты высокоспецифичные к целевой молекуле.

Ранее методом суспензионной полимеризации был синтезирован ряд МИПов на основе диметакрилата этиленгликоля и 2-гидроксиэтилметакрилата в форме сферических гранул (размером 100–300 мкм), с введением 20, 30, 40 и 60 мас.% мочевой кислоты, и контрольный неимпринтированный полимер (НИП) [3]. Было показано, что в равновесных условиях статического режима МИПы извлекают мочевую кислоту из модельных растворов с более высокой сорбционной емкостью

и в более широком диапазоне концентраций, чем НИП. Одновременно в ряду МИПов наибольшей сорбционной емкостью обладал МИП-40 (40 мас.% мочевого кислоты, введенной при синтезе); значение импринтинг-фактора также являлось наибольшим ($IF = 4,3$ при 298 К). В связи с этим для исследования сорбции мочевого кислоты в условиях непрерывно обновляющегося модельного раствора был выбран сорбент МИП-40.

При постоянной скорости потока (0,25 мл/мин) и концентрации (0,5 ммоль/л) с увеличением высоты сорбирующего слоя с 15 мм до 43 мм МИП-40 наблюдалось увеличение степени извлечения мочевого кислоты с 37 % до 57 %. Для НИП рост степени извлечения с 41 % до 63 % наблюдался до высоты сорбирующего слоя 30 мм. При дальнейшем увеличении высоты до 43 мм степень извлечения мочевого кислоты практически не изменялась. При этом, сорбционная емкость НИП оставалась постоянной при всех высотах сорбирующего слоя. Следовательно, одинаковая степень извлечения мочевого кислоты при высотах сорбирующего слоя 30 мм и 43 мм обусловлена недоиспользованием доступных сорбционных центров при высоте сорбирующего слоя НИП 43 мм вследствие низкой концентрации сорбтива. Уменьшение сорбционной емкости МИП-40 с 3,6 мкмоль/г до 1,6 мкмоль/г с ростом высоты сорбирующего слоя обусловлено, с одной стороны, снижением концентрационного градиента мочевого кислоты по мере продвижения через колонку, с другой стороны, неравномерным распределением доступных сайтов связывания в объеме гранулы (преимущественно в глубоких слоях). При этом, учитывая рост степени извлечения сорбтива, можно предположить, что сорбция мочевого кислоты МИП-40 обусловлена преимущественно специфическими взаимодействиями сорбтива с высокоселективными импринт-сайтами.

Для исследования влияния скорости сорбируемого раствора на сорбцию мочевого кислоты в качестве оптимальной высоты сорбирующего слоя были использованы колонки МИП-40 и НИП с высотой 30 мм, при которой сорбционные емкости обоих сорбентов практически равны (2,3 мкмоль/г и 2,4 мкмоль/г, соответственно). В результате было показано, что наибольшие сорбционная емкость и степень извлечения сорбентом МИП-40 наблюдалась на колонках с высотой сорбирующего слоя 30 мм при 0,1 мл/мин (3,5 мкмоль/г и 74%, соответственно), а НИП – при 0,25 мл/мин (2,4 мкмоль/г и 63%, соответственно).

Таким образом, по сравнению с НИП увеличение высоты сорбирующего слоя МИП-40 приводило к росту степени извлечения мочевой кислоты из модельного раствора. При этом, уменьшение скорости протекания раствора способствовало более глубокому проникновению сорбтива внутрь импринтированных гранул и, следовательно, к увеличению эффективности колонки МИП-40.

Литература

1. Malchesky P.S. et al. // Therapeutic Apheresis. 2001. V.5. P.270–282.
2. Mayes A.G., Whitcombe M.J. // Advanced Drug Delivery Reviews. 2005. V.57. №14. P.1742– 1778.
3. Leshchinskaya A.P., Ezhova N.M., Pisarev O.A. // Reactive and Functional Polymers. 2016. V.102. P.101–109.

ИМПРИНТИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ХОЛЕСТЕРИНА

А.А. Осипенко¹, И.В. Полякова¹, О.А. Писарев^{1, 2}

¹Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Россия, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О. 31,

²Кафедра медицинской физики, Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет Петра Великого, Россия, 195251, Санкт-
Петербург, ул. Политехническая, 29.

e-mail: osipeno4kalex@mail.ru

Эффективное снижение в крови уровня холестерина и его эфирных соединений (триглицеридов и липопротеидов низкой плотности) у больных семейной гиперхолестеринемией достигается путем эфферентной терапии, в основе которой лежит селективное связывание и элиминация целевых токсинов из организма. В России наиболее распространен метод ЛПНП-афереза на дорогостоящих иммуноаффинных сорбентах [1]. Альтернативой этим сорбентам могут стать сорбенты, имитирующие природные рецепторы, а именно, молекулярно импринтированные полимеры (МИПы) [2].

С целью создания сорбентов для селективной сорбции холестерина из крови и плазмы крови были синтезированы и исследованы физико-химические и сорбционные свойства блочных и гранульных органо-неорганических сорбентов поверхностно импринтированных молекулами холестерина.

Для синтеза ХС-импринтированных сорбентов (ХС-МИПов) использовались два подхода: блочная сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) в растворителе и без растворителя, а также гранульная микроэмульсионная сополимеризация ГЭМА-ДМЭГ на поверхности наночастиц красного аморфного Se, стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП), – ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП [2, 3]. При этом наночастицы Se/ПВП одновременно выступали в роли стабилизаторов сложной эмульсии Пикеринга масло/вода/масло. В ней инициация золь-гель перехода с формированием гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП осуществлялась в масляной фазе сомономеров, распределенной в водной среде, а размер гранул сорбента определялся размером водных капель, распределенных в масляной среде бутанола. Такой подход привел

к созданию амфифильных гемосорбентов с высокой специфичной емкостью к ХС. Одновременно достигалось увеличение кинетической селективности сорбции, обусловленной распределением и доступностью импринт-сайтов в поверхностном сорбирующем слое. Кроме того, введение аморфного Se в полимерную матрицу осуществлялось с целью создания дополнительных сорбционных центров связывания атерогенных ЛПНП, так как установлено влияние Se на понижение уровня ЛПНП в организме [4], и, следовательно, он может рассматриваться как конкурентная альтернатива антителам животных.

Исследование топографии поверхности блочных сополимеров методом РЭМ показало, что их сетки представляют собой развитые изопористые структуры с системой микро- и мезопор, причем импринтированная матрица (рис. 1а) является более рыхлой по сравнению с соответствующим неимпринтированным контрольным полимером (рис.1б). В отличие от блочных, матрицы гибридных сополимеров состоят из сшитых между собой микроглобул с микро- и мезопорами (рис.1в,г). При этом поверхность микроглобул импринтированного сорбента была испещрена полостями в виде «лунных кратеров», сформировавшихся в результате активной диффузии молекул ХС в сополимеризующийся слой (рис.1г).

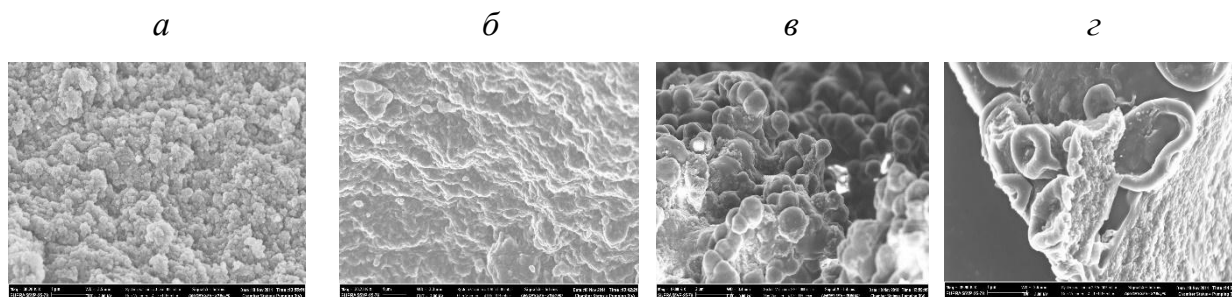


Рис.1. РЭМ фотографии блочных (а, б) и гранульных гибридных органо-неорганических сополимеров (в, г).

Исследование ИК-спектров показало различия в образовании водородных связей в сетках импринтированных и соответствующих им контрольных полимеров, в первую очередь, обусловленные формированием пор различной природы. В импринтированных полимерах формировались дополнительные поры – импринт-сайты с жесткой конформацией, значительно влияющие на основные физико-химические и сорбционные свойства этих сорбентов. Показано, что водородные связи играют ключевую роль при взаимодействии сомономеров с ХС, как в процессе синтеза ХС-МИПов, так и при сорбции ХС.

В ходе динамики сорбции плазмы крови *in vitro* на лабораторных колонках значения степеней извлечения общего ХС были сопоставимы на блочных и гибридных полимерах и достигали порядка 30–40 %. При этом селективность сорбции на импринтированных сорбентах возрастала по сравнению с соответствующими им контрольными полимерами. Одновременно, сорбция на гибридных органо-неорганических полимерах осуществлялась при хорошей смачиваемости и протеканности колонок. На блочных сополимерах наблюдалось нарушение скоростного режима в результате сжатия слоя сорбента при концентрировании плазмы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00710 мол_а).

Литература

1. Seidel D., Armstrong V.W., Schuff-Werner P. // Journal of Clinical Investigation. 1991. V.21. No.4. P.375-383.
2. Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Ежова Н.М., Осипенко А.А., Писарев О.А., Власова Е.Н., Волчек Б.З. // Журнал Прикладной Химии. 2015. Т. 88. № 10. С. 103–113.
3. Polyakova I., Borovikova L., Osipenko A., Vlasova E., Volchek B., Pisarev O. // Reactive and Functional Polymers. 2016. V. 109. P. 88–98.
4. Frishman W.H., Beravol P., Carosella C. // Review Article Disease-a-Month. 2009. V.55. No.3. P.121-192.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО АНИОНИТА НА АДсорбЦИЮ ИМ КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА

О. В. Перлова¹, Ю. С. Дзязько², И. Ю. Черевичная¹, А. В. Пальчик²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,

Украина, 65082, г. Одесса, ул. Дворянская, 2, e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

²Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
Украина, 03680, Киев-142, пр. акад. Палладина, 32/34, e-mail: dzyazko@gmail.com

Проблема извлечения урана (VI) из природных и сточных вод является актуальной в связи с необходимостью решения экологических проблем и утилизации урана как ценного компонента растворов. Для решения этой проблемы наиболее целесообразно использовать метод адсорбции с использованием новых эффективных адсорбентов. Повышенный интерес вызывают композиционные материалы, содержащие наночастицы соединений металлов IV группы, инкорпорированные в ту или иную полимерную матрицу. Ранее [1-3] нами было показано, что катионит, модифицированный наночастицами гидрофосфата циркония, является перспективным материалом для извлечения катионов уранила из растворов. Однако природные воды и шахтные воды, образующиеся при содовом вскрытии бедных урановых руд, содержат карбонатные анионные комплексы уранила, что обуславливает необходимость получения органо-неорганических анионитов и оптимизации условий их синтеза с целью получения наиболее эффективных адсорбентов для извлечения урана (VI) из разбавленных карбонатных растворов.

Цель данной работы – изучить влияние условий синтеза органо-неорганических анионитов, полученных путем модификации поверхности слабоосновного гелевого анионита ЭДЭ-10П (образец АС-0) наночастицами гидратированного диоксида циркония (ГДЦ), на их адсорбционную способность по отношению к карбонатным комплексам уранила.

Адсорбатами являлись карбонатные комплексы урана (VI) состава $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, находящиеся в $2 \cdot 10^{-4}$ М растворах ацетата уранила в присутствии 0,02 моль/дм³ NaHCO_3 . Адсорбенты – опытные образцы органо-неорганических анионитов АС-1 - АС-5 (табл. 1), отличающиеся условиями синтеза.

Таблица 1. Условия синтеза и некоторые характеристики адсорбентов

Образец	Концентрация реагентов, моль/дм ³		Растворитель	t, °C	σ , мН/м	Размер частиц ГДЦ, нм	d _{гранул} , мкм
	ZrOCl ₂	NH ₄ OH					
АС-0	-	-	-	-	-	-	625
АС-1	0,1	1,0	H ₂ O	25	72,0	5	845
АС-2	0,1	1,0	H ₂ O	100	58,9	25; 100-200	825
АС-3	1,0	1,0	H ₂ O	25	72,0	5, 40-50	703
АС-4	1,0	1,0	H ₂ O	100	58,9	30; 200-300	718
АС-5	0,1	1,0	80 % C ₃ H ₅ (OH) ₃ + 20 % H ₂ O	25	59,4	40×290	663

Проведенные исследования показали, что условия синтеза адсорбентов оказывают существенное влияние на размер инкорпорированных частиц ГДЦ, их состояние в полимерной матрице (неагрегированные наночастицы, агрегаты, агломераты), диаметр гранул полученных материалов (табл. 1) и адсорбционные свойства по отношению к урану (VI).

Установлено, что образец АС-1 содержит неагрегированные наночастицы ГДЦ, которые, очевидно, располагаются в порах полимера, содержащих функциональные группы (кластерах и каналах). Наночастицы стабилизированы стенками пор, которые препятствуют агрегации. Повышение температуры приводит к укрупнению первичных частиц (АС-2). В результате теплового движения полимерных цепей стенки пор утрачивают стабилизирующую функцию, что приводит к образованию небольших агрегатов, которые локализованы в гидрофобных порах. Результатом замены воды на глицерин является формирование крупных первичных частиц нерастворимых глицериновых комплексов циркония (АС-5). Возрастание концентрации раствора соли металла не приводит к изменению размера первичных частиц в случае, когда осаждение происходит при комнатной температуре (АС-3). Возрастание температуры обуславливает формирование более крупных первичных частиц и агрегатов (АС-4). Можно утверждать, что при комнатной температуре первичные частицы осаждаются в наноразмерных гидрофильных порах, а при повышенной – в гидрофобных.

Найдено, что исследуемые образцы являются эффективными адсорбентами карбонатных комплексов уранила (степень адсорбции при оптимальных условиях составляет 95-99,5%). По сравнению с АС-0, модифицированные образцы целесообразнее использовать для извлечения урана (VI), т.к. при этом уменьшается время достижения адсорбционного равновесия, снижается расход адсорбентов, облегчается их регенерация. Расчеты показали, что временные зависимости адсорбции аппроксимируются кинетической моделью псевдо-первого порядка (АС-0 и образцы, содержащие крупные первичные частицы ГДЦ, за исключением АС-5). Для образцов, включающих наноразмерные первичные частицы, а также частицы нерастворимых глицериновых комплексов циркония (АС-5) применима модель псевдо-второго порядка.

Из апробированных модифицированных анионитов наиболее эффективным по отношению к урану (VI) является образец АС-3 (для него обнаружена наибольшая скорость адсорбции и наименьший расход адсорбента). Высокая скорость адсорбции может быть связана с увеличением расстояния между функциональными группами полимера (растягиванием кластеров и каналов) под влиянием дополнительного давления, которое возникает в гидрофобных порах за счет осмотически активных центров ГДЦ. Наиболее медленная адсорбция характерна для образца АС-5, в этом случае скорость адсорбции лимитируется как химическим взаимодействием анионов с глицеринсодержащим модификатором, так и диффузией в крупных первичных частицах.

Литература

1. Dzyazko Yu. S Perlova O. V., Perlova N. A. et. al. // Desalination and Water Treatment. 2017. V. 69. P. 142-152.
2. Perlova N., Dzyazko Yu., Perlova O. et. al. // Nanoscale Res. Lett.. 2017. V. 12. P. 209-217.
3. Perlova O. V., Dzyazko Yu. S., Perlova N. O. et. al. // Chemistry, Physics and Technology of Surface.. 2017. V. 8. N 1. P. 30-43.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КАТИОНИТА КУ-2*8 МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ (ДСК)

А.С. Емельянов^{1,2}, А.В. Родин^{1,2}, Е.В. Белова¹

1 Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

119071, Москва, Ленинский проспект, 31 к4

Тел.: +7 (495) 955 40 87

Email: dir@phyche.ac.ru

2 Научно-технический центр ядерной и радиационной безопасности

107140, Москва, ул. Малая Красносельская, дом 2/8, корпус 5.

Тел.: +7 (499) 753-05-48, +7 (499) 264-00-03

Факс: +7 (499) 264-28-59

E-mail: emelyanov@secnrs.ru, rodin@secnrs.ru

Катионит КУ-2*8 является сильнокислотным катионитом, который относится к группе сорбентов-сополимеров стирола с дивинилбензолом. Данный катионит широко применяется благодаря своей химической, механической и термической устойчивости.

В настоящее время данный катионит рассматривается в качестве перспективного для целей извлечения редкоземельных элементов при переработке апатитов [1,2]. В радиохимической технологии по переработке отработавшего ядерного топлива наметилась тенденция по выделению и фракционированию трансурановых элементов сорбционным способом на данном катионите [3–5]. В первую очередь, интерес представляют америций и кюрий. Важно отметить, что в основе многих процессов переработки отработавшего ядерного топлива находится PUREX-процесс, в котором используются предполагающий использование азотнокислые растворы различной концентрации [6]. Окислительные процессы с участием органических сорбентов и азотнокислых сред представляют повышенную пожаровзрывоопасность и не раз являлись причинами аварий на радиохимических предприятиях [7]. При этом, данных по устойчивости ионообменных смол в контакте с азотной кислотой при повышенных температурах практически нет.

С целью изучения влияния окисляющей способности азотной кислоты на рассматриваемый сорбент провели эксперименты методом дифференциально сканирующей калориметрии в условиях «открытого» и «зарытого» тиглей. В

«открытом» тигле (корундовом) проводили эксперименты с сорбентом, высушенным из 4 М азотной кислоты, а также с сорбентом, высушенным из раствора нитрата неодима с концентрацией 50 г/л по металлу. В «закрытом» тигле, который представляет собой стальной тигель с возможностью прессования верхней крышки уплотнительной прокладкой из тефлона и алюминия, проводили эксперименты с сорбентом, насыщенным 4 М и 12 М азотной кислотой.

В ходе экспериментов в открытом тигле наблюдали:

- для образца сорбента, высушенного из 4 М азотной кислоты, 3 основных тепловых эффекта. Первый эффект эндотермический, протекающий от комнатной температуры до 200 °С, сопровождается потерей массы образца на 28-30 % и, вероятно, связан с потерей воды. Второй тепловой эффект, также эндотермический, сопровождает потерей массы образца еще на 20-30 %. Третий эффект экзотермический протекает в интервале температур 300-400 °С (значение порядка 9,7 кДж/г) и, вероятно, связан с окислением образца кислородом воздуха (потеря массы составила 94 %);
- для образца сорбента, высушенного из раствора нитрата неодима с концентрацией 50 г/л по металлу, наблюдали экзотермический эффект в области температур 190-280 °С, значение которого составляет порядка 240-270 Дж/г. Отмеченный тепловой эффект сопровождается потерей массы образца на 8-10 % от исходной.

В закрытом тигле наблюдали:

- для образца сорбента с 4 М азотной кислотой экзотермический эффект при температурах 110-120 °С, что заметно ниже, чем в экспериментах с корундовыми тиглями. Тепловой эффект составил 305-315 Дж/г;
- для образца сорбента с 12 М азотной кислотой больший экзотермический эффект (порядка 1,8 кДж/г), чем для образцов с 4 М азотной кислотой, при этом температурная область осталась примерно в такой же.

Работа выполнена за счет средств Программы Президиума РАН I.34 (проект 0137-2018-0051)

Список литературы

1. Туманов В.В., Папкова М.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Распределение редкоземельных элементов при сорбции их сульфокатионитом КУ-2 из

- растворов фосфорной кислоты. Успехи в химии и химической технологии. 28, № 6. 2014. с. 31-33.
2. Папкова М.В., Сайкина О.Ю., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Десорбция РЗЭ из сульфокатионита КУ-2 с помощью соляной кислоты и нитрата аммония. Успехи в химии и химической технологии. 29, 3.2015.с. 83-85.
3. Пономарева М. А. Термодинамические характеристики сорбциианионных комплексов редкоземельных элементов. Диссертация. С.-Б. 2014г. 136 с.
4. Гелис В.М., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Милютин В.В. и др. Выбор сорбента для хроматографического разделения ТПЭ и РЗЭ. Вопросы атомной науки и техники. 1, 76. 2014. С.81-92.
5. Харитонов О.В, Милютин В.В, Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. и др. Разделение америция и кюрия методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии на сульфокатионитах. Вопросы радиационной безопасности. Озерск. 3, 83. 2016 с. 52-60.
6. Степанов С.И. Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива. Ч.1 Водно-химические методы. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2013. 144 с.
7. Milest F.W. «Lon-Exchange-Resin System Failures in Processing Actinides», Isotopes and Radiation Technology, 1969, Vol.6, N 4, p. 428-440.

СУЛЬФОКАТИОНИТЫ «ТОКЕМ» И «CHROMOLITE» ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ И ТПЭ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Л.А. Фирсова, О.В. Харитонов, В.В. Милютин
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31,
Lubovfirsova@mail.ru

Для разделения близких по свойствам элементов широко используется метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) с использованием сильнокислотных сульфокатионитов. Впервые данный метод был успешно использован для разделения смесей природных редкоземельных элементов (РЗЭ). Особое значение метод ВКХ приобрел при выделении в чистом виде радиоактивных РЗЭ и трансплутониевых элементов (ТПЭ) из растворов от переработки отработавшего ядерного топлива.

Английская фирма «Purolite» и Российская компания «Токем», г. Кемерово разработали новый класс сульфокатионитов специально для хроматографии: «Chromalite CGC» и монодисперсные «Токем 308» и «Токем 304».

Целью данной работы было сравнительное изучение разделения РЗЭ методом ВКХ с использованием данных сорбентов. Марки исследованных сульфокатионитов и некоторые их характеристики приведены в табл.1.

Таблица 1 – Марки исследованных сульфокатионитов

Марка катионита	Размер зерен		Емкость, мг-экв/мл
	меш	мкм	
Chromalite CGC 200x8	50-100	150-300	>1,7
Chromalite CGC 200x4	50-100	150-300	1,1
Токем 308	60-70	220-240	2,0
Токем 304	55-60	269	1,26

Опыты по разделению РЗЭ (на примере разделения Но и Nd) проводили при 70°C. В качестве удерживающих использовали H^+ - или Zn^{2+} -ионы. В качестве элюента использовали ДТПА – диэтилентриаминпентаацетат натрия с концентрацией 0,054 моль/л (20 г/л) pH 7,4-7,5.

Результаты разделения РЗЭ на исследуемых сорбентах представлены в табл.2.

Таблица 2. Параметры хроматографического разделения РЗЭ на исследуемых сульфокатионитах

Марка катионита	Удерж. ион	Mr, моль/л		Скорость движения полосы см/час	ВЭТТ/lga (h*), см
		Ho	Nd		
ChromalitCGC 200x8	H ⁺	0,0321	0,0285	20,3	2,51
ChromalitCGC 200x4	H ⁺	0,0326	0,0288	32,4	1,23
	Zn ²⁺	0,0445	0,0315	32,4	3,98
Токем 308	H ⁺	0,0329	0,0289	19,0	1,42
Токем 304	H ⁺	0,0264	0,0307	30,6	1,31

При использовании сорбентов с 8% содержанием ДВБ наблюдаются достаточно высокие концентрации РЗЭ в элюатах от 4,5 до 5,5 г/л, минимальная зона смешивания и высокоэффективное разделение.

Катиониты с 4% ДВБ имеют недостаточно высокую емкость, что компенсируется возрастанием в 1,5-1,6 раза скорости движения полосы по колонке (табл.2). Совокупность изменения констант ионного обмена всех обменивающихся ионов приводит к тому, что элютивные свойства сорбированного комплекса превалируют над вытеснительными свойствами ионов щелочного металла. Поэтому ионы тяжелых РЗЭ (гольмий) и ТПЭ вымываются в элютивном режиме, кривая элюирования имеет характерный колоколообразный вид. Использование смолы в Zn²⁺-форме приводит к уменьшению размытия переднего фронта гольмия, однако эффективность разделения РЗЭ при этом ухудшается (ВЭТТ/ lga увеличивается до 4 см). Аналогичные результаты в целом получаются и для сорбента Токем 304 с 4% ДВБ, но размытие переднего фронта гольмия проявляется в меньшей степени, также отсутствует ярко выраженное «плато», а эффективность разделения в этом случае также достаточно высока (ВЭТТ/ lga=1,31 см).

Таким образом, сульфокатиониты Chromalite CGC 200x8, а также Токем-308 могут быть рекомендованы к применению на крупномасштабных установках для

разделения смесей природных РЗЭ, а также для выделения таких радионуклидов как Рm-147, Am-243, изотопночистый Am-241, Cm-244, как аналоги известных сорбентов Dowex 50x8 и КУ-2x8.

Катиониты Chromalite CGC 200x4, а также Токем-304 с успехом могут быть применены для препаративного разделения относительно небольших количеств элементов (от сотен мг до нескольких г), а также без всякого ограничения - для разделения РЗЭ, ТПЭ, ЩЗЭ в аналитических целях.

Эффективность разделения на катионитах Токем, вследствие их монодисперсности, несколько выше чем на катионитах Chromalite.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПЛУТОНИЯ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ РЗЭ И ТПЭ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ МЕТОДОМ ВКХ НА СУЛЬФОКАТИОНИТАХ

О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова, В.В. Милютин

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 ovxa@mail.ru*

Проблема отделения плутония от ТПЭ и РЗЭ связана с постоянным присутствием его в тех или иных количествах в растворах после переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ).

В докладе приведены результаты по выделению плутония из модельных растворов, полученных после переработки ОЯТ, с использованием метода вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) на катионите КУ-2с применением диэтилентриаминтентаацетата (ДТПА) аммония в качестве элюента.

Введение в исходные растворы азотнокислого гидразина позволяет стабилизировать плутоний в трехвалентном состоянии и полностью (без проскока) сорбировать его на сульфокатионите в виде трехзарядного катиона.

Введение в элюент на основе ДТПА 0,09 моль/л перекиси водорода позволяет перевести плутоний в четырехвалентное состояние. При этом плутоний при элюировании (рис.1) полностью отделяется от ТПЭ и вымывается в минимальном объеме на передней границе удерживающего иона.

При проведении эксперимента в условиях повышенной температуры (70°C) процесс разделения осложняется газовыделением.

При проведении технологических процессов разделения ТПЭ и РЗЭ с помощью ВКХ на сульфокатионитах зернения 150-300 мкм обычно давление не превышает 3 атм. В этом случае во избежание газовыделения целесообразно выделение плутония проводить при комнатной температуре. При разделении РЗЭ и ТПЭ методом высокоскоростной хроматографии под давлением (ВХД), где обычно используются сорбенты зернением 35-70 мкм и давление до 100 атм, газовыделение не имеет большого значения, можно элюирование плутония проводить при 70°C. Но во всех случаях после выделения плутония необходимо заменить элюент, содержащий перекись водорода, на обычные элюенты,

используемые для разделения данных смесей: ДТПА (0,025-0,05 моль/л) или элюенты, содержащие 0,025 моль/л ДТПА с добавками лимонной кислоты (0,0075-0,025 моль/л) и др.

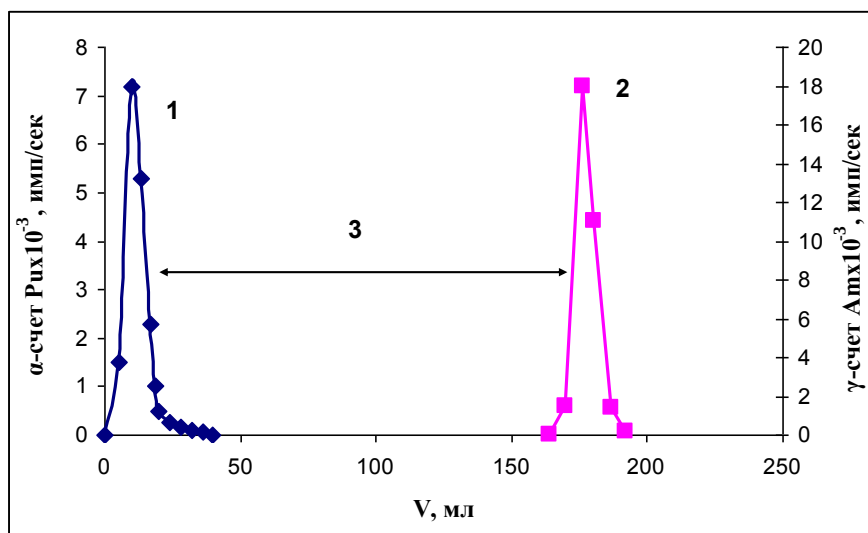


Рис.1. Отделение плутония (1) от америция (2) на катионите в никелевой (3) форме при температуре 70°C с помощью элюента ДТПА концентрации 0,025 моль/л, содержащего 0.9 моль/л перекиси водорода

EFFECT OF POLYELECTROLYTES ADDITIVES ON THE FLOTATION EXTRACTION OF TWINS AND SODIUM DODECYLSULFATE FROM MIXED SOLUTIONS

A.A. Mazuryk, E.A. Streltsova

*Faculty of Chemistry, Odessa National University named after I.I. Mechnikov,
Dvorianska Str. 2, 65082, Odessa, Ukraine, e-mail: mazuryk_alina@ukr.net*

The interaction of surfactants with polymers in aqueous solutions is of great interest in combination with various cases of joint use of these substances (in the preparation of emulsifying and foaming compositions, in the creation of photosensitive materials, in flotation enrichment of ores, etc.).

The aim of this work was to study of regularities of flotation extraction of non-ionic surfactants - Twins: Tween-40, Tween-60 and anionic surfactant - sodium dodecylsulfate (SDDS) from mixed aqueous solutions, containing polyvinyl alcohol (PVA) and polyacrylamide (PAA).

The addition of PVA to mixed surfactant solutions with a small content of SDDS slightly reduces the efficiency of extraction of Twins from solutions. An increase in the content in the mixed solution of SDDS does not lead to a deterioration in the efficiency of the flotation treatment of the solution: the degree of extraction of Twins is quite high and the degree of transition of the solution to the foam remains unchanged (~ 5%).

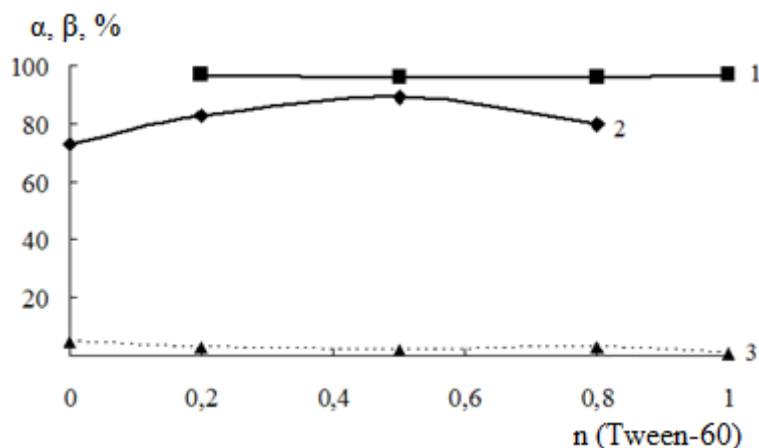


Fig. 1. Effect of the composition of a mixed solution of Tween-60 – SDDS, containing PVA on: the degree (α) of the flotation extraction of Tween-60 (1), SDDS (2); the degree of transition of the solution (β) to the foam (3)

Twins are more conducive to the extraction of SDDS from their mixed solutions, containing PVA. The degree of flotation extraction of SDDS at different ratios of the components of the mixture increases from 85% to 95%.

The change in the amount of PVA introduced into the solutions of Twins and SDDS does not have a significant effect on the efficiency of surfactant flotation. This is due to the insignificant influence of PVA on the composition of mixed micelles, with his lower surface activity than the surface activity of the formed associates. The degree of extraction of SDDS from mixed solutions with Tween-40 increases by 15-20%, and in the case of Tween-60 it does not change significantly.

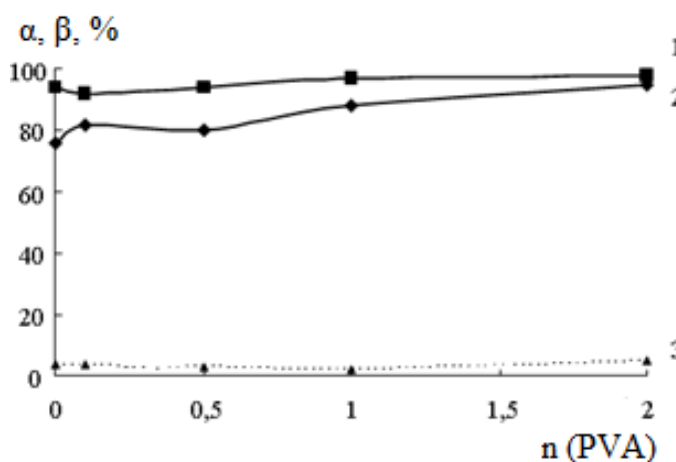


Fig. 2. The effect of the composition of the mixed solution of Tween-40 – SDDS – PVA on: the degree (α) of the flotation extraction of Tween-40 (1), SDDS (2); the degree of transition of the solution (β) to the foam (3)

When PAA is added to mixed equimolar solutions of Twins – SDDS, the extraction degree of a non-ionic surfactant changes insignificantly, while for an anionic surfactant - it increases to 5%. The volume of the solution, passing into the foam fraction increases. To achieve the highest efficiency of extraction of Twins and SDDS from mixed equimolar solutions, it is necessary to add PAA 5-7 times more than the surfactant.

The change in the acidity of the medium does not affect the flotation extraction of Twins from mixed solutions with SDDS in the presence of PVA. Degree of extraction of non-ionic surfactants reaches 98-99%. For the effective extraction of SDDS, the highly acidic and strongly alkaline media are optimal (fig. 3).

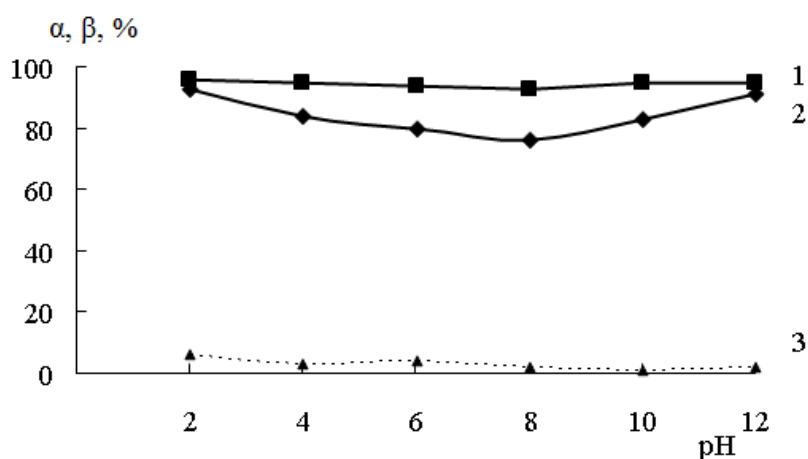


Fig. 3. The effect of the pH of the medium on the degree (α) of the flotation extraction of Tween-60 (1), SDDS (2) from their mixed equimolar solution, containing PVA and the degree of transition of the solution (β) to the foam (3)

The time of flotation treatment of mixed aqueous solutions of Twins and SDDS, which is necessary for the maximum possible extraction, in the presence of PVA and PAA is $\sim 5-7$ min. The duration of the flotation process for solutions of Twins – SDDS of different compositions does not exceed 15 minutes.

Thus, the possibility and expediency of effective flotation extraction of anionic (SDDS) and non-ionic (Twins) surfactants from their mixed aqueous solutions, in the presence of PVA and PAA, was shown.

СОВРЕМЕННЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ХРОМА (VI)

О.В. Климова, Д.И. Дударев, А.В. Драгунский, С.И. Житов
Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, г.Иркутск, ул.Лермонтова, 83 e-mail: oklim89@mail.ru

Сорбционные методы выделения хрома из сточных вод являются весьма эффективными среди современных методов очистки производственных стоков. Они включают в себя сорбцию на активированном угле (адсорбционный обмен), сорбцию на ионитах (ионный обмен), а также их комбинирование [1]. Адсорбционный обмен признан одним из актуальных и перспективных методов удаления цветных металлов из сточных вод гальванического производства [2]. Адсорбентами могут выступать активированные угли, синтетические материалы, различные отходы производства (шлаки, зола, опилки и др.) [3]. Наиболее универсальными из адсорбентов являются активированные угли или углеродные адсорбенты, однако они должны обладать определенными свойствами: развитой пористой структурой и удельной поверхностью; иметь высокую сорбционную емкость и обладать малой удерживающей способностью при регенерации; иметь высокую прочность; обладать высокой гидрофильностью; иметь малую каталитическую активность; быть недорогими по ценовым показателям [4].

Аналитический обзор исследований, посвященных извлечению хрома из водных растворов, показал, что обезвреживание техногенных растворов, содержащих ионы хрома (VI), преимущественно сводится к восстановлению хрома до трехвалентного состояния, а затем осуществляется его сорбция [5]. Сорбционный процесс извлечения хрома из сточных вод проводят при интенсивном перемешивании адсорбента с раствором, в условиях фильтрации раствора через слой адсорбента или в псевдоожиженном слое на установках периодического и непрерывного действия. Процесс осуществляется в одну или несколько ступеней [6].

Установлено, что предварительная обработка адсорбентов азотной кислотой повышает их сорбционную способность по хрому (VI) [7]. Адсорбенты минерального типа (такие, как силикагели, глины, алюмогели и гидроксиды металлов) реже применяют для сорбции хрома из сточных вод, поскольку

достаточно высокая энергия взаимодействия их с молекулами воды может превышать энергию сорбции [8]. К достоинствам сорбционного метода очистки сточных вод можно отнести следующее: осуществление очистки до нормативов ПДК; возможность совместного удаления различных по природе примесей; отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод; возможность рекуперации сорбированных веществ; возможность создания оборотного водопользования [9].

Недостатками метода являются дороговизна и дефицитность многих адсорбентов, громоздкость оборудования, большой расход реагентов для регенерации адсорбентов, образование вторичных отходов, требующих дополнительной очистки; природные материалы применимы для узкого круга примесей и их концентраций. Поэтому совершенствование существующих методов, поиск новых материалов в качестве адсорбентов, которые будут отвечать заданным требованиям, являются приоритетными направлениями исследований.

Литература

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. М.: Химия, 1982. – 168 с.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Изд.2-е, перераб. и доп.; “Глобус” М., (2002).
3. Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И., Рандин О.И., Ознобихин Л.М., Домрачева В.А. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: Издательство ИрГТУ, 2000. 268с.
4. Дударев В.И. Ископаемые угли в качестве сырья для производства углеродных материалов // Вестник ИрГТУ. 2002. №12. С.160-170.
5. Климова О.В. Дударев В.И., Филатова Е.Г. Изучение процессов сорбции ионов хрома(VI) на углеродном сорбенте // Водоочистка. 2013. №10. С.6-14.
6. Заикин А.Е. Разработка технологии сорбционной очистки стоков гальванического производства от ионов хрома : дис. ... канд. техн. наук : 03.00.16 / Заикин А.Е. СПб. ПГУПС, 2006. 169 с.
7. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова Думка, 1981. – 200 с.
8. Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А., Худякова С.В. Сорбционные свойства нативной, обогащенной и активированной глины месторождения Маслова

Пристань Белгородской области по отношению к ионам хрома(III) // Воронеж: Сорбционные и хроматографические процессы. Т.9. Вып.6., 2009. С. 830-834.

9. Патент RU2547756 C1 , МПК C02F 1/28, В 01 J 20/20 №2013150591/05; Способ очистки сточных вод от ионов хрома(VI)// Дударев В.И., Климова О.В. Филатова Е.Г. Заявлено 13.11.2013; Оpubл. 10.04.2015, Бюл.№10.

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, регистрационный номер 2.15.2.У-2017

ЭЛЕКТРОФЛОТОКОАГУЛЯЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАРГАНЦА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

В.И. Дударев, Л.А. Минаева, Е.Г. Филатова, Д.И. Дударев
Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. e-mail: vdudarev@mail.ru

Разработка железорудных месторождений, как правило, характеризуется воздействием на биосферу, затрагивающее практически все ее элементы: землю, недра, водный и воздушный бассейны, растительный и животный мир[1]. Значительный вклад в загрязнение среды вносят растворы шахтного, рудничного и карьерного водоотливов, которые зачастую сбрасываются в неочищенном виде. Например, среднегодовое содержание ионов марганца (II) горно-обогатительного комбината, только по отчетным данным, сохраняется в пределах 0,12 – 0,20 мг/дм³, а общее содержание в водоотливах ионов железа 0,10 - 0,20 мг/дм³ [2]. Технологии переработки техногенных вод горно-обогатительных комбинатов, в настоящее время, не предусматривают специальную очистку воды и тем более целевое извлечение компонентов в виде кондиционного сырья. При объемах годовой переработки исходной руды в миллионах тонн, несложно посчитать, что объемы сбросов токсичных веществ достигают нескольких тонн.

Электрофлотационное извлечение марганца из производственных вод, как нами было показано ранее [3], позволяет эффективно очищать воду и использовать её в замкнутой системе водоснабжения за счет высокой степени извлечения катионов металла [4]. С другой стороны, такая переработка техногенных марганецсодержащих гидроминеральных ресурсов позволяет получать дополнительную дефицитную продукцию из нерудной части отходов. Шлам, получаемый в результате очистки промышленных растворов, представляет собой ценный материал, состоящий в основном из гидроксидов алюминия(III), железа(III) и марганца(II). В результате несложной переработки из него могут быть извлечены широко используемые смешанные коагулянты в виде сульфатов алюминия и железа, для очистки воды [5] и дефицитный диоксид марганца, применяемый в производстве химических источников тока.

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, регистрационный номер 2.15.2.У - 2017

Литература

1. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Иркутской области за 2012 год. Иркутск : Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2013. 337 с
2. Дударев В.И., Баранов А.Н., Филатова Е.Г., Минаева Л.А. Деманганизация сточных вод электрохимическим способом // Вестник ИрГТУ. 2014. № 3. С. 124–127.
3. Филатова Е.Г., Дударев В.И. Оптимизация электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванических производств. Иркутск: изд-во ИрГТУ, 2013. 140 с.
4. Дударев В.И., Филатова Е.Г., Климова О.В. и др. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов и определение никеля в производственных растворах //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015, № 1(81). –С. 16-23.
5. Дударев В.И., Минаева Л.А., Филатова Е.Г. Аналитический обзор методов очистки природных и технологических вод от марганца. Иркутск: изд-во ИрГТУ, 2013. 124 с.

АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)

Г.Н.Дударева, Н.В. Иринчинова, Ю.С.Тимошенко, Ю.И.Черняховская
Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, e-mail: gndudareva@mail.ru

Методы извлечения никеля из сточных вод, использующие адсорбционные процессы, являются весьма эффективными среди современных методов очистки производственных растворов [1]. Сорбционный метод имеет ряд существенных преимуществ, в частности: быструю поглощаемость целевого компонента, что дает высокую скорость потока; широкий диапазон варьирования концентраций компонента во входном потоке; устойчивость процесса к изменениям условий окружающей среды; управляемость процессом; отсутствие вторичных загрязнителей; экономичность, связанную с многократностью использования сорбента [2]. Широко представлены в литературе методы ионообменного извлечения никеля с применением широкого круга синтетических материалов разнообразной формы и модификации [3]. Используются и многие виды природных и специально созданных неорганических материалов, также проявляющих ионообменные свойства [4]. Присутствуют и инновационные биоматериалы, позволяющие извлекать полностью весь никель из исследуемых растворов [5]. Использование углеродных сорбентов или активированных углей для указанных целей практически отсутствует. Хотя, можно эффективно использовать углеродные адсорбенты с высокой избирательностью и сорбционной емкостью не только для очистки сточных вод, но и для целевого извлечения никеля из технологических растворов [6]. Нами разработаны углеродные сорбенты, способные извлекать никель из производственных и сточных растворов и соответствующая аппаратура для практической реализации методик [7].

Литература

1. Дударев В.И., Филатова Е.Г., Климова О.В. и др. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов и определение никеля в производственных растворах //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015, № 1(81). –С. 16-23.

2. Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И., Рандин О.И., Ознобихин Л.М., Домрачева В.А. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: Издательство ИрГТУ, 2000. 268с.
3. Дударева Г.Н. Сорбционное концентрирование и аналитическое определение никеля. Иркутск: Издательство ИРНИТУ, 2015. 154с.
4. Нгуен Нгок Ань Туан. Извлечение никеля из производственных растворов с использованием углеродных сорбентов. Автореферат дисс. канд. техн. наук. Иркутск: ИрГТУ. 2011.
5. Meng Qin, Lu Dewli Биосорбция Ni^{2+} и Fe^{2+} сахарами// Chin. J. Chem. Eng. - 2000. -№2. -С. 123-127.
6. Сырых Ю. С., Дударев В. И. Адсорбционное извлечение ионов никеля из водных растворов// Цветная металлургия -М: 2009. -С. 14-17.
7. Дударева Г.Н., Петухова Г.А., Нгуен А.Т.Н., Сырых Ю.С. Исследование сорбции ионов никеля (II) на углеродных сорбентах // Физикохимия поверхности и защита материалов. –2013. Том 49, № 4. – С.389 - 396.

ПРОЦЕССЫ МАССООБМЕНА ГЕРБИЦИДОВ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ РАСТЕНИЙ И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

И.А. Полунина¹, В.В. Высоцкий¹, Д.В. Дзарданов^{1,2}

¹ ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: polunina@phych.ea.ru

² ЗАО Фирма «Август», 129515 Москва, ул. Цандера, 6

Химическая защита зерновых культур от сорных растений, болезней и вредных насекомых входит в обязательный комплекс агротехнических мероприятий, проводимых для предотвращения потерь урожая зерна и сохранения его качества. При попадании капли гербицида на обрабатываемую поверхность растений массообмен между раствором, поверхностью растения и окружающей средой определяет структуру образуемого остатка. Этот остаток препарата непосредственно взаимодействует с поверхностью растения путем абсорбции действующего вещества в кутикулу, последующего перераспределения в тканях растения и метаболизма действующих веществ.

В процессах смачивания поверхности растений эмульсиями гербицидов существенную роль играют коллоидно-химические характеристики поверхности листьев и рабочих растворов. Поверхность листьев вследствие наличия воскового кутикулярного слоя проявляет гидрофобные свойства. Для повышения адгезии растворов гербицидов к такой поверхности проводят модификацию их физико-химических свойств посредством введения поверхностно активных веществ. ПАВ играют роль эмульгаторов при разведении водой концентрированных эмульсий гербицидов и существенным образом влияют как на смачивание каплями эмульсии поверхности листьев, так и на структуру осадков, образующихся после испарения капель.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью прибора Quanta 650 FEG с полевым катодом (FEI, Нидерланды) исследованы осадки, сформированные после нанесения опытных образцов эмульсий гербицидов на основе феноксапроп-П-этила (граминицидов G-I и G-II,) на листовую поверхность однолетнего злакового сорняка Щетинника зеленого (*Setaria viridis*). Образцы эмульсий отличаются составом используемых ПАВ.

Методом РЭМ показано, что структура осадков эмульсий G-I и G-II кардинально отличаются друг от друга. Осадок G-I распределен равномерно и упорядоченность его структуры визуально не отмечается. Это характерно для эффективной диффузионной структуры остатка. Такие остатки легко сорбируются кутикулой сорного растения. Границы капли эмульсии G-I размыты.

В структуре осадка G-II по контуру высыхания капли наблюдается существенная кристаллизация гербицида. Это переводит действующее вещество G-II в труднодоступную форму, уменьшает его сорбцию поверхностью листьев и снижает биологическую эффективность гербицида в полевых условиях.

Таким образом, исследование структурной формы осадка, образуемого после высыхания рабочего раствора гербицида на поверхности растения, позволяет не только качественно сравнивать эффективность препаратов, но и целенаправленно оптимизировать их рецептуру.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-01224-а). Регистрационный номер темы в плане Научного совета РАН по физической химии П 46 (№ 01201353184).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА: ОЦЕНКА ОМИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В СЛУЧАЕ ПОКРЫТИЯ ЗЕРЕН АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ПРОВОДЯЩЕЙ ПЛЕНКОЙ

Чирков Ю.Г.¹ (Chirkov Yu.G.), Ростокин В.И.², Скундин А.М.¹, Кулова Т.Л.¹

¹*Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Москва, Россия*

e-mail: olga.nedelina@gmail.com (Чирков Ю.Г.)

e-mail: askundin@mail.ru (Скундин А.М.)

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Появление таких активных материалов литий-ионных аккумуляторов, как феррофосфат лития и нанотитанат лития, обладающих очень высоким удельным сопротивлением, вызвало необходимость нанесения на поверхность отдельных частиц тонких слоёв электропроводного покрытия, в частности, из углерода. Такие покрытия, как правило, имеют толщину в единицы нанометров. В то же время, при изготовлении активных масс для электродов к таким материалам с углеродным покрытием добавляют так называемую электропроводную добавку, обычно, сажу. Эта добавка должна обеспечивать более или менее равномерное распределение токообразующего процесса по глубине активного слоя электрода, т.е. молчаливо предполагается, что тонкое углеродное покрытие каждой частицы активного материала с такой задачей не справляется. Количество электропроводной добавки в активном слое составляет от 5 до 15 % весовых, и это значение получено эмпирически, а не в результате модельных расчётов.

К настоящему времени опубликовано огромное число статей, описывающих работу электродов на основе феррофосфата лития и нанотитаната лития, однако имеющаяся в них информация не позволяет количественно оценить роли углеродных оболочек отдельных частиц активного материала и электропроводной добавки сажи в омических потерях. Имеется очень большой разброс даже в данных о проводимости собственно LiFePO_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Так, по данным разных источников, электронная проводимость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при нормальных условиях лежит в интервале от 10^{-13} до 10^{-8} См/см. Такой разброс данных связан как с методическими трудностями измерений столь низких величин, интерпретацией

измерений проводимости на переменном токе, так и с разной степенью чистоты исследованных образцов.

Столь же неопределённые данные о влиянии нанесения углеродного покрытия на электронную проводимость материала. Характерно, что даже в тех работах, где исследовалось влияние количества углеродного покрытия на характеристики электродов, эти электроды всегда готовили с введением электропроводной добавки в активную массу. И результаты этих работ также крайне противоречивы.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной статье, возможно впервые, сделана попытка оценить с помощью компьютерного моделирования активных слоев электродов литий-ионного аккумулятора величину возникающих здесь омических потерь в случае покрытия активных зерен углеродной проводящей электроны пленкой. Активный слой электрода моделируется активными зёрнами, покрытыми проводящей пленкой, и непроводящими электроны зёрнами электролита. Эти два сорта равновеликих зерен-кубиков распределены в активном слое случайным образом. При этом зерна электролита «разрывают» в активном слое проводящие цепочки. Было продемонстрировано, как при этом происходит снижение эффективной проводимости активного слоя.

Модельный куб представлял собой набор равновеликих кубиков двух типов – зерна активного материала и зерна неводного электролита. При проведении оценок электронной проводимости активного слоя электрода предполагалось, что активные зерна и зерна электролита – это кубики, которые имеют ребра длиной $L = 54$ нм. При этом в объем активных зерен входило их покрытие электропроводными слоями толщиной $d = 2$ нм. Удельная проводимость проводящих пленок принималась равной $\kappa_0 = 10^3$ См/см.

До сих пор мы полагали, что вся поверхность активных зерен покрыта проводящей электроны пленкой. Но в этом случае нарушается прямой контакт поверхности активных зерен с поверхностями кубиками неводного электролита, что препятствует оптимальному протеканию на поверхности активного зерна

электрохимического процесса. Однако, скорее всего, проводящие пленки покрывают лишь часть внешней поверхности активных зерен. На их внешней поверхности наблюдается чередование областей (своеобразных «заплаток»), покрытых пленкой, вперемежку (случайным образом) соседствующих с областями, которые вовсе лишены проводящей пленки. В дальнейших расчетах было предположено самое простое: считалось, что все проводящие «заплатки» очень малы, равновелики и имеют форму квадратиков. То же можно сказать и про участки, свободные от «заплаток». И вся эта совокупность правильных квадратиков двух сортов случайным образом разброшена по поверхности граней активных зерен (кубиков).

Теперь можно было уже провести оценку эффективной проводимости электрода с активными зернами, частично покрытыми проводящими пленками. Итоговая величина – $\kappa = 1,24 \text{ См/см}$. Эффективная проводимость активного слоя катода оказалась на три порядка меньше проводимости, выбранной для пленок $\kappa_0 = 10^3 \text{ См/см}$.

Не удивительно, что здесь уже в активный слой поневоле приходится добавлять проводящую сажу. И этот момент был также проанализирован. С помощью компьютерного моделирования и привлечения достижений теории перколяции было установлено, насколько добавление сажи в той или иной степени способно восстанавливать проводимость активного слоя электрода до приемлемого уровня. На этот раз изучались процессы перколяции в модельном кубе уже из трех типов зерен – активных зерен, зерен электролита и зерен сажи. Чтобы не усложнять расчеты, предполагалось, что размеры и форма (кубики) сажи такие же, как и у активных зерен и электролита. При этом варьировался не только состав трехкомпонентного активного слоя, но и величина удельной проводимости сажи.

Было показано, как при добавлении сажи увеличивается эффективная проводимость активного слоя. Однако не следует забывать, что при этом доля объема, приходящегося в активном слое электрода литий-ионного аккумулятора на активный материал и на электролит, снижается, что не может не приводить к заметному ухудшению габаритных характеристик электрода.

Литература

1. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС., 2011, 112 с.
2. Чирков Ю.Г. Теория пористых электродов: перколяция, расчет линий перколяции, *Электрохимия*. 1999. т. 35. с. 1449. [Chirkov Yu.G. // Russ. J. Electrochem. 1999. V. 35. P. 1281].
3. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. Компьютерное моделирование работы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора: модель равновеликих зерен, гальваностатический режим разряда, расчет характерных параметров, *Электрохимия*. 2011. т. 47. с. 65. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 59]
4. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. Компьютерное моделирование работы положительного электрода литий-ионного аккумулятора: модель равновеликих зерен, перколяционные расчеты, *Электрохимия*. 2011. т. 47. с. 77. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 71]
5. Чирков Ю.Г. Пористые электроды в электрохимических технологиях: компьютерное моделирование, *Альтернативная энергетика и экология*. 2014. № 9, с. 55.

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ СОРБИРУЮЩИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ

Т.А. Кулькова, Г.А. Петухова, А.К. Буряк

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

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; e-mail: takulkova@gmail.com

Создание новых функциональных материалов на основе древесины, клея и сорбирующего наполнителя с улучшенными эксплуатационными характеристиками является актуальной задачей. В наших работах показано, что введение сорбционного наполнителя в композиционный функциональный материал, позволяет снизить эмиссию формальдегида готовой продукции в 2.5 раза, что обеспечивает получение экологически безопасных материалов. В качестве основы связующего в предлагаемой клеевой композиции, выбран карбамидоформальдегидный клей с классом эмиссии по формальдегиду Е1. В качестве активного наполнителя апробирована серия сорбентов: мелкодисперсные порошки шунгита, сибунита, активного угля БАУ, сажи различного зернения. Кроме того в состав вводились образцы минеральных сорбентов (каолины марок КЖВ, КБЕ-2 и кислотно-активированный монтмориллонит).

Важной характеристикой жидких клеящих смол и клеев служит их вязкость, характеризующая внутреннее трение между слоями жидкости, и является основным показателем для оценки способности связующего наноситься на поверхность древесины и растекаться по ней. Подбор оптимальных соотношений, добавляемых в композиционную трехкомпонентную клеевую смесь, используя различные вариации – %-ные соотношения компонентов клеевой композиции: карбамидоформальдегидная смола – отвердитель – сорбционный наполнитель является обязательным условием для соблюдения технологических требований. Определение вязкости клеевой смеси проводили на ротационном вискозиметре. Рассчитаны значения динамической вязкости в пределах 1300÷1500 мПа. Температура, продолжительность процесса отверждения играют важную роль при решении вопросов, связанных с выбором оптимальных условий для создания прочных клеевых соединений. Экспериментально подобрано время затвердевания

клеевой композиции, определена масса сухого остатка основного вещества и определена условная вязкость (времени истечения) полученных клеевых композиций с использованием исследуемых сорбентов.

Установлено, что реологические свойства наполненных композиций зависят от размера частиц наполнителя и являются оптимальными для нанесения на его поверхность. Показано, что применение сорбционных наполнителей в композиционном клее приводит к увеличению вязкости наполненных композиций.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ШУНГИТОВ

Т.А. Кулькова, А.А. Аверин, Г.А. Петухова, А.К. Буряк
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук*

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; e-mail: takulkova@gmail.com

Углеродсодержащий шунгит, благодаря возможности активации его структуры, представляет интерес для его использования, как перспективное сырье, в качестве адсорбента, катализатора и наполнителя композиционных материалов.

Шунгиты различаются по составу минеральной основы (алюмосиликатной, кремнистой, карбонатной) и количеству шунгитового углерода. В работе был исследован высокоуглеродистый шунгит-III Зажогинского месторождения (Карелия, РФ) с силикатной минеральной основой в пределах 83–88 масс.%, удельной поверхностью $2 \text{ м}^2/\text{г}$ и суммарным объемом пор $0.046 \text{ см}^3/\text{г}$. В результате обработки природного шунгита, удалось получить мелкодисперсный образец с размерами частиц 70 нм, удельной поверхностью БЭТ $70,6 \text{ м}^2/\text{г}$, рассчитанной по изотермам адсорбции паров азота, и суммарным объемом пор $0.336 \text{ см}^3/\text{г}$. Из экспериментальных изотерм адсорбции получены основные сведения о сорбционных свойствах и характере сорбции паров азота на шунгите разной степени подготовки и разного исходного размера.

Для выявления изменения состава, аналитически были исследованы образцы шунгита – природный и обработанный. Свойства шунгита определяются наноструктурой и составом образующих его элементов.

На рисунке 1 представлены спектры комбинационного рассеяния шунгита до (1) и после (2) обработки. На спектрах наблюдаются линии, характерные для разупорядоченного углерода: линии в области 1100 см^{-1} (Т-линия), 1640 см^{-1} (D-линия), 1560 см^{-1} (G-линия), 1600 см^{-1} (D'-линия) [1].

Отношение I_D/I_G может служить показателем увеличения/уменьшения степени разупорядоченности в процессе модификации образца. В нашем случае при модификации шунгита это отношение растет, что говорит об увеличении степени разупорядоченности в образце при обработке.

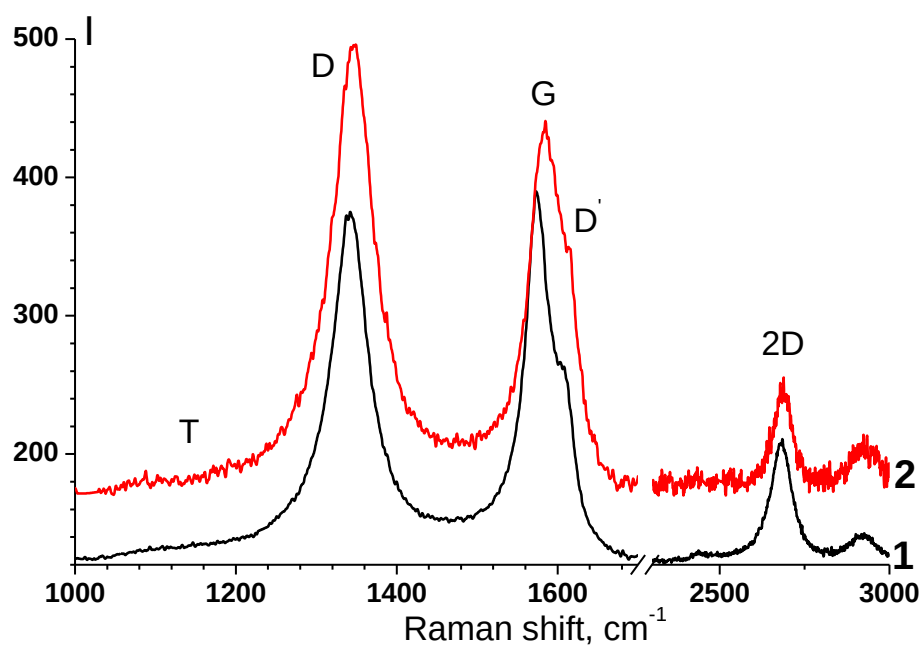


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния шунгита до (1) и после (2) модификации

Литература

1. A.C. Ferrari / Solid State Communications. 143 (2007) 47–57.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Al-BTC

А.Л. Пулин., М.К. Князева, О.В. Соловцова, А.А. Фомкин, А.В. Школин
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН), Россия, Москва,
e-mail: alpul@mail.ru

Одним из наиболее интересных классов новых нанопористых материалов становятся металлоорганические каркасные структуры (МОКС). Важной задачей является получение такой МОКС, которая обладала бы развитой микропористой структурой, и при этом сохраняла бы термическую стабильность.

В данной работе определены параметры структуры и термическая стабильность образцов вновь синтезированной авторами Al-MOF-199 структуры.

Структурно-энергетические характеристики рассчитывали по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77 К. Для определения удельной поверхности $S_{БЭТ}$ использовали теорию БЭТ, для анализа микропористой структуры – ТОЗМ. Измерен ряд изотерм адсорбции азота после регенерации в вакууме при температурах 130, 200, 300, 350 и 400 °С. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры пористой структуры образца Al-BTC при различных температурах регенерации

№	$T_{\text{рег}}, ^\circ\text{C}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$E_0,$ кДж/моль	$x_0, \text{нм}$	$a_0,$ ммоль/г	$S_{\text{БЭТ}},$ м ² /г	$W_{\text{ме}},$ см ³ /г
1	130	0.51	15.0	0.80	14.80	1239.1	0.52
2	200	0.56	15.45	0.78	16.16	1422.9	0.53
3	300	0.60	15.32	0.78	17.27	1497.7	0.53
4	350	0.60	15.44	0.78	17.19	1478.3	0.53
5	400	0.56	15.67	0.77	16.18	1379.4	0.57

Как следует из данных табл. 1, при повышении температуры регенерации до 300 °С наблюдается улучшение структурных характеристик образца, в частности, рост объема микропор, удельной поверхности и предельной величины адсорбции. Дальнейшее увеличение температуры регенерации (свыше 350°С) вызывает снижение указанных параметров пористой структуры. Из этого следует, что наиболее предпочтительная температура регенерации образца находится в диапазоне 300-350 °С.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрамова И.М.	47	<u>Гагина.И.А.</u>	204
Абубикеров В.А.	51	Гадзаов А.Ф.	191
Аверин А.А.	207, 294	Гаркушина И.С.	259
Акашев Л.А.	201	Герасимова Л.Г.	192
Аксенова С.В.	194	Глинушкин А.П.	49, 51
Акулинин Е.И.	23	Глухов В.А.	176
Алешин А.А.	116, 118, 120	Говоркова Л.К.	152
Алехина М.Б.	124	Голубятников О.О.	23
Аникеева И.В.	109	Гольцев В.Н.	243
Артамонова С.Д.	254	Горбунов А.М.	118, 119
Атчабарова А.А.	53	Гордеева Л.Г.	106, 223
Афинеевский А.В.	179, 182	Горшков В.И.	51
Аристов Ю.И.	106, 223	Горшкова Э.К.	51
Архилин М.А.	103	Гранкина Т.Ю.	243, 246
Асламазова Т.Р.	249, 252	Грекова А.Д.	106
Аснин Л.Д.	28, 149	Гумеров М.Р.	4, 11, 13
		Гурьянов В.В.	41, 47
Бардышев И.И.	73, 118, 119, 120, 207, 209	Гутников С.И.	44
Белецкая М.Г.	62	Гутникова М.А.	44
Белова Е.В.	268	Дворецкий Д.С.	23
Белоножкина Т.Г.	152	Дворецкий С.И.	23
Бельчинская Л.И.	160, 163	Денисова К.О.	232
Богданович Н.И.	31, 49, 58, 62, 65, 81, 103	Дзагания М.А.	127
Бограчев Д.А.	112	Дзарданов Д.В.	286
Бондаренко А.В.	145	Дзязько Ю.С.	216, 265
Боровикова Л.Н.	214, 256	Джапаридзе Л.К.	130
Ботева А.А.	149	Джессу С.Л.-И.	189
Бранкато В.	106	Дмитриенкова А.Г.	36
Буланова А.В.	142	Драгунский А.В.	279
Бурджанадзе М.Н.	127	Дубинина Л.А.	145
Буряк А.К.	139, 213, 292, 294	Дударев В.И.	282
Бусев С.А.	191	Дударев Д.И.	279, 282
Бухаров А.Ф.	152	Дударева Г.Н.	284
		Дудолодов А.О.	124
Владимирова С.В.	194	Дудукин А.А.	220
Власов Д.А.	243, 246	Емец В.В.	234
Власова А.Н.	51	Емельянов А.С.	268
Волкова А.В.	232	Ефремов С.А.	53
Вольфкович Ю.М.	112, 116, 237, 240	Жедулов С.А.	79
Воропаева Н.Л.	47, 49, 51, 53, 55, 101, 152	Жилин М.А.	179
Высоцкий В.В.	191, 286	Житов С.И.	279
		Жужукин К.В.	160
Габелия Ц.С.	130	Зайцев Д.С.	91

Зайцева Е.С.	18, 21	Максаева Л.Б.	209
Зауташвили М.Г.	127	Максимова А.А.	157
Зеленков В.Н.	152	Малкин А.И.	204
Золотаревский В.И.	207	Мальцева Т.В.	116
Иванец А.И.	154, 197	Маркова Е.Б.	101
Иваненко В.И.	194	Маслова М.В.	192, 194
Иванова М.И.	152	Меньщиков И.Е.	16, 75, 77, 79, 228
Ильин А.А.	232	Милютин В.В.	93, 230, 271, 274
Иринчинова Н.В.	284	Минаева Л.А.	282
Кабулов А.Т.	53	Митусова К.А.	214
Канарский А.В.	62	Михаленко И.И.	186, 189
Карпачев В.В.	47, 49, 51, 152	Моргун Н.П.	98
Квернадзе Т.К.	130	Морозова Е.М.	118, 119, 120
Кировская И.А.	169, 173	Морозова С.С.	47
Киселев А.И.	201	Мурдмаа К.О.	226, 228
Киселев М.Р.	237	Мухин В.М.	41, 47, 49, 51, 53, 152
Кишибаев К.К.	53	Наурызбаев М.К.	53
Кишибаев К.О.	53	Некрасова Н.А.	93, 230
Климова О.В.	279	Нечипуренко С.В.	53
Клюев В.А.	204	Никитин К.А.	182
Князева М.К.	217, 296	Новиков А.К.	118, 119, 120
Козлитин Е.А.	93	Новикова Л.А.	160
Кондриков Н.Б.	98	Огенко В.М.	116
Кононова Е.А.	186	Осипенко А.А.	262
Корнейков Р.И.	194	Осипова Н.А.	130
Копытин К.А.	157, 220	Павлюченков А.С.	11
Копытина Н.А.	157	Пальчик А.В.	265
Котенев В.А.	73, 209, 211, 249, 253	Паньков В.В.	197
Красных О.П.	149	Парийчук М.Ю.	157, 220
Крюченкова Н.Г.	4, 13	Петриченко В.Н.	152
Кряжев Ю.Г.	109	Петрунин М.А.	209
Кузнецова Е.С.	213	Платонова Н.П.	217
Кузнецова Т.А.	4, 11	Подвязников М.Л.	69, 71
Кузнецова Т.Ф.	154	Пожидаев Ю.Н.	166
Кузьмин В.И.	191	Поляков В.А.	47
Куклин Р.Н.	234	Полякова И.В.	259, 262
Кулова Т.Л.	288	Полякова И.Я.	118, 119, 120
Кулькова Т.А.	292, 294	Полунина И.А.	286
Курилкин А.А.	41, 47	Помазкина О.И.	166
Лагунова Е.А.	58, 65	Попов Д.А.	204
Лاپин А.А.	152	Потапов В.В.	152
Ларин А.В.	34, 36	Потапова Л.В.	220
Литнецкий А.В.	152	Перлова О.В.	265
Лознецова Н.Н.	204	Петухова Г.А.	118, 119,
Ломовской В.А.	252		
Лошманов Л.П.	246		
Макаревич Н.А.	31, 65, 81		

	120,145, 292, 294	Твардовский А.В.	91
Пирцхалава Н.В.	127	Терехова Е.В.	209
Писарев О.А.	214, 256, 259, 262	Тимошенко Ю.С.	284
Плющенко А.В.,	214	Титов С.В.	21
Прибылов А.А.	79, 226, 228	Титова В.Н.	118
Прозоров Д.А.	179, 182	Товбин Ю.К.	7, 18, 21
Прозорович В.Г.	197	Токпаев Р.Р.	53
Пулин А.Л.	228, 296	Толмачев А.М.	4, 11, 13
Пыцкий И.С.	213	Торопов Ю.П.	204
Пьянова Л.Г.	39	Тренихин М.В.	109
		Третьяков С.И.	31, 65
Рабинович А.Б.	18	Тытик Д.Л.	191
Ревина А.А.	101, 191	Тюрин Д.Н.	207, 209
Родин А.В.	268	Угрозов В.В.	26
Ростокин В.И.	288	Ужевская У.С.	232
Рощина М.Ю.	197		
Рощина Т.М.	133, 136	Фразика А.	106
Румянцев Р.Н.	232	Фиговский О.Л.	53
Рыжук Н.Л.	192	Филатова Е.Г.	166, 282
Рычагов А.Ю.	112, 237, 240	Филиппова Е.О.	142
Рябина А.В.	199	Фирсова Л.А.	271, 274
Рязанцева А.А.	204	Фоменков П.Е.	4, 11, 13
		Фомкин А.А.	10, 16, 75, 77, 79, 85, 91, 217, 228, 243, 246, 296
Савка Ю.Д.	154	Фридман А.Я.	118, 119, 120
Сайфутдинов Б.Р.	236		
Салуквадзе Э.Ш.	130	Харитонов О.В.	271, 274
Самонин В.В.	69, 71	Хваюзова К.А.	49, 55, 62
Самсонова В.В.	103	Ходосова Н.А.	160, 163
Селиверстов А.Ф.	237	Хохлова Т.Д.	176
Сибирная Л.Н.	51		
Сивашенко В.А.	152	Цаплина С.А.	58
Симонов В.Н.	243, 246	Цветнов М.А.	98
Скляренко Н.П.	145	Цивадзе А.Ю.	118, 119, 120, 207, 209, 211, 217, 249, 252
Скундин А.М.	288	Цинцкаладзе Г.П.	127
Соловей В.Н.	69		
Соловьева М.В.	106, 223	Чернядьев А.Ю.	211
Соловцова О.В.	217, 296	Чекмарь Д.В.	101
Сосенкин В.Е.	112, 116, 237	Черевичная И.Ю.	265
Спиридонов Ю.Я.	49, 51, 55	Черняховская Ю.И.	284
Спиридонова Е.А.	69, 71	Черный А.В.	65
Стафеева Е.А.	103	Чирков Ю.Г.	288
Степанова М.В.	149	Чугаев С.С.	85, 88
Стрельникова О.Ю.	163	Чугунов Ю.В.	152
Стриженов Е.М.	85, 88	Чумак К.А.	124
Суворова О.В.	101, 191		
Сухачев Я.П.	179, 182		
Схвитаридзе Р.Е.	127		
Тасибекров Х.С.	53		

Шабанов М.П.	118, 119, 120	Streltsova E.A.	276
Шарашенидзе Т.В.	127		
Шарнина Ф.Ф.	254	Tsitsishvili V.G.	121, 184
Шафигулин Р.В.	142		
Шевченко А.О.	79	Zhorzholiani N.B.,	184
Шевченко В.Г.	199, 201		
Шилкина М.В.	101		
Ширяев А.А.	75		
Школин А.В.	16, 75, 77, 91, 217, 228, 217, 296		
Шмелев А.А.	142		
Шония Н.К.	133, 136		
Штыров И.Н.	152		
Шубин Н.А.	157		
Шубина Н.А.	47		
Эльтеков А.Ю.	95, 139		
Эльтеков Ю.А.	95		
Юрасова Т.А.	209		
Явич А.А.	118		
Ягодовский В.Д.	186		
Яковлев В.Ю.	16, 77		
Яковлев И.В.	256		
Яковлева А.В.	71		

AUTHOR INDEX

Amirkhanashvili K.D.	184
Bondarenko V.	145
Dolaberidze N.	121
Ebralidze K.	121
Lomtadze O.G.	184
Mazuryk A.A.	276
Metreveli L.A.	184
Mirdzveli N.	121
Nijaradze M.	121
Rodríguez-Reinoso F.	53
Rojas-Mayorga C.K.	53
Ruello M.L.	145
Silvestre-Albero J.	53

	СОДЕРЖАНИЕ	Стр.
1	Толмачев А.М., Фоменков П.Е., Гумеров М.Р., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В АДСОРБЦИИ	4
2	Товбин Ю.К. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМАХ	7
3	Фомкин А.А. АДСОРБЦИЯ, ПОРИСТОСТЬ И АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ	10
4	Толмачев А.М., Фоменков П.Е., Гумеров М.Р., Кузнецова Т.А., Павлюченков А.С. АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	11
5	Гумеров М.Р., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Толмачев А.М. РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	13
6	Школин А.В., Фомкин А.А., Меньшиков И.Е., Яковлев В.Ю. МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, КООРДИНИРОВАННЫХ 1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНОМ, ДЛЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНА И ВОДОРОДА	16
7	Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ШЕРОХОВАТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАНОАЭРОЗОЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ БЫСТРЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ, И АДСОРБЦИИ НА НИХ	18
8	Титов С.В., Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. ОБ УЧЕТЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВКЛАДОВ В СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ АДСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ	21
9	Акулинин Е.И., Голубятников О.О., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	23
10	Угрозов В.В. ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ НА ЭФФЕКТ АСИММЕТРИИ ГАЗОПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТНУЮ МЕМБРАНУ	26
11	Аснин Л.Д. ИЗМЕРЕНИЕ КРИВЫХ ВАН-ДЕЕМТЕРА НЕУДЕРЖИВАЕМЫХ МАРКЕРОВ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ О МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ СЛОЯ АДСОРБЕНТА	28
12	Третьяков С.И., Макаревич Н.А., Богданович Н.И. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ С УЧАСТИЕМ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	31
13	Ларин А.В. ВЛИЯНИЕ ВХОДНОГО СИГНАЛА В ФОРМЕ ПРОИЗВОЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИВОЙ ЭЛЮИРОВАНИЯ	34

14	Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В. МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ КРИВОЙ ЭЛЮИРОВАНИЯ В НЕАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	36
15	Пьянова Л.Г. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	39
16	Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЗЕРНЁНЫХ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ	41
17	Мухин В.М., Гутникова М.А., Гутников С.И. НОВЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМАХ ГАЗООЧИСТКИ АЭС	44
18	Мухин В.М., Поляков В.А., Абрамова И.М., Морозова С.С., Шубина Н.А., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В. РАСТИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНЫЕ УГЛИ И БЕЗОПАСНОСТЬ ПИЩЕВОЙ ИНДУСТРИИ	47
19	Богданович Н.И., В.М. Мухин, Воропаева Н.Л., Спиридонов Ю.Я., Хваюзова К.А., Глинушкин А.П., Карпачев В.В. РАСТИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНЫЕ УГЛИ ДЛЯ БЕЗОПАСНОСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА	49
20	Спиридонов Ю.Я., В.В. Карпачев, В.М. Мухин, Н.Л. Воропаева, Горшков В.И., Горшкова Э.К., Власова А.Н., Сибирная Л.Н., Абубикеров В.А., Глинушкин А.П. АКТИВНЫЕ УГЛИ ДЛЯ БЕЗОПАСНОСТИ АПК	51
21	Ефремов С.А., Кишибаев К.К., Кабулов А.Т., Токпаев Р.Р., Атчабарова А.А., Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К., Тасибеков Х.С., Кишибаев К.О., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Rojas-Mayorga C.K., Silvestre- Albero J., Rodríguez-Reinoso F., Фиговский О.Л. АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ФУРФУРОЛА	53
22	Хваюзова К.А., Богданович Н.И., Воропаева Н.Л., Спиридонов Ю.Я. АКТИВНЫЕ УГЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ, ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ СЕЛЬХОЗОСТАТКОВ РАПСА	55
23	Лагунова Е.А., Богданович Н.И., Цаплина С.А. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В СОСТАВЕ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Na_2SO_4	58
24	Богданович Н.И., Хвиюзова К.А., Белецкая М.Г., Канарский А.В. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NaOH	62
25	Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Лагунова Е.А., Третьяков С.И., Черный А.В. НАНОУГЛЕРОДНЫЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ	65
26	Соловей В.Н., Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л. ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ МЕТОДОМ ФОРМОВАНИЯ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ	69

27	Спиридонова Е.А., Яковлева А.В., Подвязников М.Л., Самонин В.В. ВЛИЯНИЕ Фуллероидных форм углерода на сорбционные свойства активного угля	71
28	Бардышев И.И., Котенев В.А. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ПО ДАННЫМ ПОЗИТРОН-АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	73
29	Меньщиков И.Е., Ширяев А.А., Фомкин А.А., Школин А.В. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбентов различного происхождения в энергонасыщенных адсорбционных системах	75
30	Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е. ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбентов, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДсорбцией метана	77
31	Прибылов А.А., Жедулов С.А., Шевченко А.О., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. АДсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте, полученным методом термохимического синтеза на основе древесины	79
32	Макаревич Н.А., Богданович Н.И. ОСОБЕННОСТИ сорбции паров воды и углеводородов микропористым адсорбентом термохимической активации древесины	81
33	Стриженов Е.М., Фомкин А.А., Чугаев С.С. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбции метана на уплотненном адсорбенте АУ-1	85
34	Чугаев С.С., Стриженов Е.М. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЗАПРАВКИ И ВЫДАЧИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ИЗ АДсорбционного аккумулятора	88
35	Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А., А.В. Школин АДсорбционная деформация углеродного адсорбента ФАС при адсорбции воды, ацетона и смеси этих веществ	91
36	Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. сорбционные характеристики различных адсорбентов по отношению к радионуклидам цезия, стронция, кобальта и европия	93
37	Эльтеков А.Ю., Эльтеков Ю.А. АДсорбция синтетического каучука на поверхности частиц технического углерода	95
38	Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б. сорбция паров воды и низкотемпературная сорбция азота некоторыми углеродными тканями	98
39	Ревина А.А., Маркова Е.Б., Суворова О.В., Шилкина М.В., Чекмарь Д.В., Воропаева Н.Л. ПОВЫШЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ЗА СЧЕТ ВНЕДРЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА	101

40	Архилин М.А., Стафеева Е.А., Самсонова В.В., Богданович Н.И. ФЕРРОМАГНИТНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕРЁЗОВЫХ ОПИЛОК И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)	103
41	Грекова А.Д., Гордеева Л.Г., Бранкато В., Фразика А., Соловьева М.В., Аристов Ю.И. КОМПОЗИТ «LISL/МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ» ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ: ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ	106
42	Кряжев Ю.Г., Аникеева И.В., Тренихин М.В. СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДА, ВСТРОЕННЫМИ В АМОРФНУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ	109
43	Вольфкович Ю.М., Бограчев Д.А., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГРУППЫ	112
44	Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Дзязько Ю.С., Огенко В.М., Мальцева Т.В. НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННИКОВ И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА	116
45	Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Шабанов М.П., Морозова Е.М., Петухова Г.А., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Титова В.Н., Явич А.А., Бардышев И.И., Алешин А.А. МЕТОД ХИМИЧЕСКОГО КАПСУЛИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ СЛОЯМИ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКОМИ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОВ С ИОНАМИ ИЛИ НОЛЬВАЛЕНТЫМИ МЕТАЛЛАМИ	118
46	Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Шабанов М.П., Морозова Е.М., Петухова Г.А., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Бардышев И.И., Алешин А.А. СИНТЕЗ ПВХ МАТЕРИАЛОВ С ПОРИСТЫМИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫМИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ СЛОЯМИ ИЗ АКИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ	119
47	Морозова Е.М., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Шабанов М.П., Петухова Г.А., Новиков А.К., Полякова И.Я., Бардышев И.И., Алешин А.А. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В МАТЕРИАЛЫ С ПОРИСТЫМИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫМИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ СЛОЯМИ ИЗ АКИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ЭТАНОЛАМИНАМИ	120
48	Tsitsishvili V., Dolaberidze N., Nijaradze M., Mirdzveli N., and Ebralidze K. SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM GEORGIAN NATURAL ALUMINUM SILICATES	121
49	Алехина М.Б., Дудоладов А.О., Чумак К.А. НАНОПОРИСТЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА	124

50	Цинцкаладзе Г.П., Схвитаридзе Р.Е., Шарашенидзе Т.В., Зауташвили М.Г., Дзагания М.А., Пирцхалава Н.В., Бурджанадзе М.Н. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В КАЧЕСТВЕ НАНОДОБАВОК В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ	127
51	Осипова Н.А., Квернадзе Т.К., Джапаридзе Л.К., Габелия Ц.С., Салуквадзе Э.Ш. КОМБИНИРОВАННЫЙ ФИЛЬТР ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	130
52	Рощина Т.М., Шония Н.К. АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НАНОПОРАХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ	133
53	Рощина Т.М., Шония Н.К. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПОЛЯРНОСТИ БРОМПРОПИЛКРЕМНЕЗЕМОВ ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ	136
54	Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ И ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА	139
55	Филиппова Е.О., Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ И ДИСПРОЗИЕМ	142
56	Bondarenko V., Ruello M.L., Бондаренко А.В., Скляренко Н.П., Дубинина Л.А., Петухова Г.А. ДОПИРОВАНИЕ КОМПОЗИТА TiO_2 /КАОЛИНИТ НЕМЕТАЛЛАМИ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ОБЛАСТЬ ВИДИМОГО СВЕТА	145
57	Степанова М.В., Аснин Л.Д., Ботева А.А., Красных О.П. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ ХИРАЛЬНЫХ ХИНОЛОНОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ	149
58	Зеленков В.Н., Петриченко В.Н., Чугунов Ю.В., Говоркова Л.К., Иванова М.И., Бухаров А.Ф., Литнецкий А.В. Штыров И.Н., Лапин А.А., Потапов В.В., Сивашенко В.А., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Белоножкина Т.Г., Карпачев В.В. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ НАНОКРЕМНЕЗЕМ И УРОЖАЙНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР	152
59	Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И., Савка Ю.Д. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ МЕТАЛЛОСИЛИКАТОВ С УПОРЯДОЧЕННЫМИ МЕЗОПОРАМИ	154
60	Копытин К.А., Копытина Н.А., Парийчук М.Ю., Максимова А.А., Шубин Н.А. СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И β - ЦИКЛОДЕКСТРИНА	157
61	Бельчинская Л.И., Новикова Л.А., Ходосова Н.А., Жужукин К.В. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ СВЧ-ДИАПАЗОНА, СЛАБОГО ИМПУЛЬСНОГО ПОЛЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ СОРБЕНТОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ДЕСОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА	160

62	Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Стрельникова О.Ю. СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПРИ АКТИВАЦИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ	163
63	Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ	166
64	Кировская И.А. ПОЛУЧЕНИЕ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ОБЪЕМНЫЕ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InSb-CdSe	169
65	Кировская И.А. ХИМИЧЕСКОЕ, КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ InSb-CdSe	173
66	Хохлова Т.Д., Глухов В.А. АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТАХ $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ И $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	176
67	Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Жилин М.А., Сухачев Я.П. АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОПОРИСТОГО НИКЕЛЯ	179
68	Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Никитин К.А., Сухачев Я.П. СВЯЗЬ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТЕПЛОТАМ ВОДОРОДА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, С ЕГО АКТИВНОСТЬЮ	182
69	Zhorzholiani N.B., Metreveli L.A., Amirkhanashvili K.D., Tsitsishvili V.G., Lomtadze O.G. COORDINATION COMPOUNDS OF THIOCYANATE TRANSITION METALS WITH LIDOCAINE	184
70	Кононова Е.А., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ХОДЕ СИНТЕЗА ЗОЛЕЙ И В ПРИСУТСТВИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	186
71	Джессу С.Л.-И., Михаленко И.И. АДСОРБЦИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА НА ОКСИДАХ ЦИРКОНИЯ С НАНЕСЕННЫМИ СЕРЕБРОМ И ЗОЛОТОМ	189
72	Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А., Суворова О.В., Высоцкий В.В., Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф. ИЕРАРХИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОБРАТНО МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ	191
73	Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Рыжук Н.Л. НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	192
74	Иваненко В.И., Маслова М.В., Корнейков Р.И., Аксенова С.В., Владимирова С.В. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА(IV)	194

75	Иванец А.И., Рощина М.Ю., Прозорович В.Г., Паньков В.В. СОРБЕНТ ИОНОВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МАГНИЯ	197
76	Рябина А.В., Шевченко В.Г. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕНТОКСИДОМ ВАНАДИЯ	199
	Киселев А.И., Шевченко В.Г., Акашев Л.А. ЗАПОЛНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ ПЛЕНКИ АЛЮМИНИЯ И ПОРОШКА АСД-4	201
78	Попов Д.А., Рязанцева А.А., Гагина.И.А., Ключев В.А., Лознецова Н.Н., Малкин А.И., Топоров Ю.П. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В РАЗНЫХ СРЕДАХ	204
79	Котенев В.А., Аверин А.А., Золотаревский В.И., Тюрин Д.Н., Бардышев И.И., Цивадзе А.Ю. МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ СТРУКТУРЫ И КОМПОЗИТЫ, ФОРМИРУЕМЫЕ В ОБЛАСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО АКТИВИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА	207
80	Котенев В.А., Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Бардышев И.И., Тюрин Д.Н., Цивадзе А.Ю. НОВЫЕ ТИПЫ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ ОРГАНОСИЛАНОВ И ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ	209
81	Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. НОВЫЙ ТЕТРА-ФЛУОРОЕНЗАМЕЩЕННЫЙ ПОРФИРИНАТ МЕДИ(II) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР ТЕМПЕРАТУРЫ	211
82	Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ АМИНОКИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ	213
83	Плющенко А.В., Митусова К.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. ВЛИЯНИЕ ТИПА СТАБИЛИЗАЦИИ НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА	214
84	Князева М.К., Соловцова О.В., Платонова Н.П., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (III) ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ	217
85	Копытин К.А., Парийчук М.Ю., Потапова Л.В., Дудукин А.А. ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА MIL-53 (AL)	220
86	Соловьева М.В., Гордеева Л.Г., Аристов Ю.И. РАВНОВЕСИЕ И ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА MOF- 801 В УСЛОВИЯХ ЦИКЛА АДСОРБЦИОННОГО ХОЛОДИЛЬНИКА	223

87	Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ И СРЕДНЯЯ ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ МЕТАНА В МЕТАЛЛООРГАНИЧНСКИХ ПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ	226
88	Прибылов А.А., Мурдмаа К.О., Фомкин А.А., Федин Н.П., Пулин А.Л., Школин А.В., Меньшиков И.Е. АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ ZrNDC	228
89	Некрасова Н.А., Милютин В.В. ТВЁРДЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНИДОВ	230
90	Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Волкова А.В., Денисова К.О., Ужевская У.С. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДА АЗОТА (I)	232
91	Куклин Р.Н., Емец В.В. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АДСОРБЦИЮ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ	234
92	Сайфутдинов Б.Р. ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТВОРОВ НА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛАХ С ПРЕДЕЛЬНО ВЫСОКИМИ СТЕПЕНЯМИ СШИВКИ	236
93	Вольфович Ю.М., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е., Киселев М.Р., Селиверстов А.Ф. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ АКТИВАЦИИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ НА ИХ СВОЙСТВА	237
94	Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М. РЕСУРСНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ЗАРЯДНЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ	240
95	Симонов В.Н., Фомкин А.А., Власов А.А., Гранкина Т.Ю., Гольцев В.Н. ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА АДСОРБЦИЮ ПАРОВ АЦЕТОНА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОЙ ПЛЕНКОЙ	243
96	Симонов В.Н., Фомкин А.А., Власов А.А., Гранкина Т.Ю., Лошманов Л.П. ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ЭТАНОЛА НА АДСОРБЦИЮ ПАРОВ АЦЕТОНА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОЙ ПЛЕНКОЙ	246
97	Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ФТАЛОЦИАНИНА В ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНКАХ С РАЗЛИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ ПОЛИМЕРА	249
98	Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. ЭФФЕКТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНА НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ	252
99	Артамонова С.Д., Шарнина Ф.Ф. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОСОРБЦИИ ИОНОВ Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} ХИТИН-ГЛЮКАНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ	254

100	Боровикова Л.Н., Яковлев И.В., Писарев О.А. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГИБРИДНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОКОМПЛЕКСАХ ДАУНОМИЦИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА	256
101	Гаркушина И.С., Полякова И.В., Писарев О.А. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ И НЕИМПРИНТИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МИКРОСФЕРАМИ В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНО ОБНОВЛЯЮЩЕГОСЯ РАСТВОРА	259
102	Осипенко А.А., Полякова И.В., Писарев О.А. ИМПРИНТИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ХОЛЕСТЕРИНА	262
103	Перлова О.В., Дзязько Ю.С., Черевичная И.Ю., Пальчик А.В. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО АНИОНИТА НА АДСОРБЦИЮ ИМ КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА	265
104	Емельянов А.С., Родин А.В., Белова Е.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КАТИОНИТА КУ-2*8 МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ (ДСК)	268
105	Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Милютин В.В. СУЛЬФОКАТИОНИТЫ «ТОКЕМ» И «CHROMOLITE» ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ И ТПЭ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	271
106	Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Милютин В.В. ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПЛУТОНИЯ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ РЗЭ И ТПЭ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ МЕТОДОМ ВКХ НА СУЛЬФОКАТИОНИТАХ	274
107	Mazuryk A.A., Streltsova E.A. EFFECT OF POLYELECTROLYTES ADDITIVES ON THE FLOTATION EXTRACTION OF TWINS AND SODIUM DODECYLSULFATE FROM MIXED SOLUTIONS	276
108	Климова О.В., Дударев Д.И., Драгунский А.В., Житов С.И. СОВРЕМЕННЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ХРОМА (VI) Дударев В.И., Минаева Л.А., Филатова Е.Г., Дударев Д.И. ЭЛЕКТРОФЛОТООАГУЛЯЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАРГАНЦА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ	279 282
110	Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Тимошенко Ю.С., Черняховская Ю.И. АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)	284
111	Полунина И.А., Высоцкий В.В., Дзарданов Д.В. ПРОЦЕССЫ МАССООБМЕНА ГЕРБИЦИДОВ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ РАСТЕНИЙ И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ	286
112	Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М., Кулова Т.Л. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ- ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА: ОЦЕНКА ОМИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В СЛУЧАЕ ПОКРЫТИЯ ЗЕРЕН АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ПРОВОДЯЩЕЙ ПЛЕНКОЙ	288

113	Кулькова Т.А., Петухова Г.А., Буряк А.К. ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ НА ПРОЧНОСТЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ СОРБИРУЮЩИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ	292
114	Кулькова Т.А., Аверин А.А., Петухова Г.А., Буряк А.К. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ШУНГИТОВ	294
115	Пулин А.Л., Князева М.К., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Школин А.В. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ <i>Al-VTC</i>	296
	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	297
	СОДЕРЖАНИЕ	301