

МИНОБРНАУКИ 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 РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



Всероссийский интернет-симпозиум
с международным участием

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбЦИИ,
СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Материалы интернет-симпозиума
14-18 октября 2019 года, Москва, Россия

Москва
2019

**МИНОБРНАУКИ 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 Российской академии наук



Всероссийский интернет-симпозиум
с международным участием

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбции,
СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Материалы интернет-симпозиума
14-18 октября 2019 года, Москва, Россия**

Москва

2019

УДК 544
ББК 24.5
Ф40

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

Ф40 Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах: всероссийский интернет-симпозиум с международным участием. 14-18 октября, 2019, Москва, Россия. Материалы интернет-симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН, 2019. – 316с. ISBN 978-5-4465-2561-4

В сборнике представлены материалы Всероссийского интернет-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 адсорбентов, 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, металлоорганических каркасных структур, а также изучения их структуры и физико-химических свойств. Оценены возможности применения новых материалов в высокоэнергетических адсорбционных системах для газовой и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности, молекулярно-ситового разделения газов, использования в медицине, а также в технологиях защиты окружающей среды.

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

Научное издание

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

Отпечатано в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте физической химии электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

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



**Памяти члена-корреспондента РАН
Валентина Александровича Авраменко
20.05.1952 – 30.04.2018**

Имя Валентина Александровича Авраменко хорошо известно специалистам в области теории и практики адсорбционных процессов в России и за рубежом. Со студенческих лет его жизнь была связана с Дальним Востоком, с 1985 г. и до последних дней Валентин Александрович работал в Институте химии Дальневосточного отделения РАН, создав большой научный коллектив и открыв новое направление в синтезе наноразмерных сорбентов, селективных по отношению к радионуклидам.

С начала 1990-х годов лаборатория сорбционных процессов ИХ ДВО РАН под руководством В.А. Авраменко подключилась к решению проблем переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) сложного состава. В период с 1995 по 2004 годы с использованием новых технических решений и материалов было переработано более 5000 м³ ЖРО, выполнены важные работы по ликвидации аварийных объектов и объектов, выводящихся из эксплуатации. К середине 2000-х годов на основе фундаментальных исследований лаборатории В.А. Авраменко удалось решить задачу извлечения стронция из растворов с высоким содержанием солей жесткости, составляющих значительную часть отходов, накопленных и образующихся на объектах ВМФ ДВ региона России. Для этого был разработан новый способ и получены новые селективные сорбенты и сорбционно-реагентные материалы, не имеющие мировых аналогов

В настоящее время сорбционные технологии, разработанные под руководством Авраменко В.А., используются на объектах ФГУП «ДальРАО», для их реализации создан цех по производству селективных сорбентов и сорбционно-реагентных материалов, обеспечивающий потребности ФГУП «ДальРАО» и ФГУП «Дальневосточный завод "Звезда"». Фундаментальные исследования и технические решения, предложенные В.А. Авраменко, позволили в десятки раз сократить объемы твердых радиоактивных отходов, передаваемых на долговременное хранение, многократно снизить затраты на переработку ЖРО, повысить радиационную безопасность обращения с радиоактивными отходами, создать простые и компактные устройства для переработки ЖРО в аварийных ситуациях.

Жизненный путь Валентина Александровича Авраменко представляет собой яркий пример служения науке и обществу. Он ушел из жизни 30 апреля 2018 года, но дело его продолжается учениками и последователями не только в России, но и во всем мире.

А.А. Фомкин,

С.Ю. Братская

Доклад 1

Памяти академика М.М. Дубинина

ТЕОРИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКИХ ДЛЯ АДСОРБТИВОВ

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

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

E.mail: amtolmach@yandex.ru

Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [1], признанная и широко используемая во всем мире, была разработана М.М. Дубининым и соотр. во второй половине XIX века для описания и анализа адсорбции паров на микропористых адсорбентах.

М.М. Дубинин стремился распространить ТОЗМ на область температур выше критических для адсорбтивов, но экспериментальных данных для перехода от стандартных состояний, используемых при $T < T_{кр.}$ (предельная адсорбция $a_0(T)$ и давление насыщенного пара адсорбтива $P_s(T)$) к стандартным состояниям при $T > T_{кр.}$ не было.

В наших работах [2,3] при использовании численного эксперимента было доказано, что для количественного описания экспериментальных изотерм при температурах ниже и выше критических для адсорбтивов можно использовать уравнения (ТОЗМ) с заменой давления насыщенных паров адсорбтивов (P_s), используемых в качестве стандартных давлений при температурах ниже критических, на стандартные давления (P^*), которые находятся линейной экстраполяцией зависимостей логарифма давления насыщенного пара адсорбтива от обратной температуры в закритическую область температур. Этот результат означает, что уравнения теории объемного заполнения микропор могут быть распространены на описание изотерм адсорбции газов на микропористых адсорбентах. Соответствующие уравнения: Дубинина-Радужкевича (активные угли) (1) и Дубинина –Астахова (цеолиты) (2) представлены ниже:

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{E_0} \right)^2 \ln^2 \frac{P^*(T)}{P} \quad (1) \quad \ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{E_0} \right)^3 \ln^3 \frac{P^*(T)}{P} \quad (2)$$

В уравнениях (1,2) и далее: a , a_0 – равновесные при давлении P и «предельная» при стандартном давлении пара P_s при $T < T_{кр.}$ и (P^*) при $T > T_{кр.}$ адсорбция (моль·кг.⁻¹); E_0 (кДж·моль⁻¹) – характеристическая энергия адсорбции;

Для расчетов по уравнениям (ТОЗМ) (1,2) при высоких давлениях предполагалась необходимость использования летучестей. Проверка, проведенная нами в широком интервале изменения температур больших критических и соответствующих достаточно больших давлений, показала, что в использовании летучестей нет необходимости, поскольку уравнения ТОЗМ получены без использования метода активностей (летучестей) для расчета зависимостей концентраций (a не активностей) адсорбата (a , моль·кг.⁻¹) от равновесного давления. Как видно из данных таблицы 1 значения a_0 для азота и кислорода при расчетах с использованием относительных летучестей ($f/f_{ст.}$) начинают расти с температурой при температурах больших критических, в то время как при расчетах с относительными давлениями (P/P^*) a_0 закономерно уменьшаются и совпадают с рассчитанными по уравнениям решеточной модели (a_0^*).

Таблица 1.

T(K)	Азот			Кислород		
	$a_0(f)$	$a_0(P)$	a_0^*	$a_0(f)$	$a_0(P)$	a_0^*
177,7	11,3	12	12	12,5	13.5	13.4
216.2	10,8	11.0	11.0	11,1	12.2	12.0
243	11,4	11.0	10.8	10,7	11.6	11.2
273.1	11,9	10.6	10.6	11,1	11.1	10.5
313	12,5	10.5	10.5	11,2	10.3	9.9
353	-	10.4	10.3	-	10.0	9.5
393	-	10.3	10.1	-	9.7	9.3

На основании этих данных все дальнейшие расчеты по уравнениям (1,2) следует проводить с использованием относительных давлений.

Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что температурная инвариантность (постоянство E_0) приближенно выполняется только в ограниченном интервале температур меньших критических, а при более высоких температурах характеристическая энергия экспотенциально возрастет с увеличением температуры.

Таблица 2.

T(K)	$a_0(1)$	E_0
	Метан	
150	11,3	10,0
170	10,9	9,8
190	10,7	10,1
210	9,9	10,3
303	8,4	11,3
370	7,6	12,4
450	7,3	13,2

В этой связи все закономерности, установленные в ТОЗМ (связь E_{i0} через паракоры, связь ширины щели в активных углях и $E_{0,бензола}$), выполняются только при $T < T_{кр.}$.

Отметим, что, как было показано нами [2,3], в соответствии с уравнением Дубинина-Николаева [4] $\ln a_0$ является линейной функцией температуры в широком интервале температур ниже и выше критических для адсорбтивов

$$\ln a_0 = a_0(T_0) - \alpha(T - T_0) \quad (3)$$

Таким образом, как и мечтал М.М. Дубинин, ТОЗМ в результате последних разработок может быть применена и при обработке данных по адсорбции газов в широком интервале изменения температур и давлений.

Отметим в заключение, что распространение ТОЗМ на сверхкритические температуры означает возможность соответствующих переходов во всех уравнениях и теориях, основанных на использовании в качестве «стандартного давления» - давления насыщенных паров адсорбтивов (уравнения, полученные в рамках решеточных моделей, стехиометрическая теория адсорбции и. т. п.). Так,

например, в компьютерном банке данных, разработанном и поддерживаемом нами [5], соответствующие данные обрабатываются с учетом этой возможности.

Литература.

1. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. New York:Acad. Press. 1975. V. 9. P. 1;
2. Фоменков П.Е., Гумеров М.Р., Толмачев А.М.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 374.
3. Кузнецова Т.А., Фоменков П.Е, Крюченкова Н.Г., Толмачев А.М.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С.
4. Николаев К.М., Дубинин М.М.// Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1958. С.65
5. Толмачев А.М., Годовиков И.А., Кузнецова Т.А., Крюченкова , Н.Г., Фирсов Д.А. // [http:// www. adsbank.chem.msu.ru](http://www.adsbank.chem.msu.ru)

Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук):

Работа посвящена важной проблеме – использованию аппарата теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (ТОЗМ) для описания адсорбционных равновесий на микропористых адсорбентах при температурах выше критической [1]. К сожалению, эта область в ТОЗМ недостаточно разработана. Полученные в работе результаты, безусловно, вызывают интерес. Однако, если следовать логике М.М. Дубинина, то для описания адсорбционных равновесий нужно использовать не давления, а летучести. При этом описание изотерм адсорбции получается вполне удовлетворительным.

Литература.

1. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ. 1972.
2. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Стриженев Е.М., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. №4. С. 345-360.

Толмачев А.М. (доктор хим. наук, профессор МГУ) Пояснения к отзыву А.А. Фомкина:

Я имел возможность обсудить с М.М. Дубининым проблему использования летучестей в уравнении Дубинина-Радушкевича при подготовке совместной статьи (Изв. АН СССР, сер. химия, 1987, С.19-23). Поскольку в то время не было необходимых экспериментальных данных для однозначного ответа на этот вопрос, мы решили не включать обсуждение проблемы а нашей статье. Много позже, когда М.М. Дубинина уже не было с нами, появились экспериментальные

данные А.А. Фомкина (см. таблицу 1 в тезисах), позволивших однозначно показать, что использование летучестей приводит к аномальным изменениям предельной адсорбции для ряда адсорбатов. Обработка почти 100 изотерм в банке данных по адсорбции показало, что уравнение Дубинина-Радushкевича количественно описывает экспериментальные изотермы без применения летучестей. При этом логарифм предельной адсорбции линейно уменьшается с ростом температуры в соответствии с уравнением Дубинина-Николаева.

Доклад 2

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТРЕХ-АГРЕГАТНЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ И ВНУТРЕННИЕ ДЕФОРМАЦИИ АДсорбЕНТОВ

Товбин Ю.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,

119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

tovbinyk@mail.ru

Процессы моделирования играют важную роль в интерпретации экспериментальных данных адсорбционных процессов. До настоящего времени моделирование ограничено ориентацией на адсорбционные свойства адсорбатов в предположении практической инертности адсорбента. Во многом это обусловлено отсутствием теории способной описать характеристики адсорбента, связанные с его формированием и изменением в ходе процесса адсорбции, в том числе и с его деформацией. В пористых адсорбентах затруднены прямые наблюдения и измерения всех характеристик, поэтому требует разработка достаточно точной теории, обеспечивающей надежное моделирование свойств всех трех контактирующих фаз.

Методы моделирования 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, а также самосогласованного расчета поверхностных и линейных натяжений между тремя фазами, должны строиться на основе методов статистической термодинамики.

В докладе отражено современное состояние молекулярно - кинетической теории, описывающей трех-агрегатные системы, включающую в себя уравнения состояния адсорбентов, как частный случай упругости твердых тел, и их границ раздел фаз, а также теории для описания распределения мобильных фаз в поле адсорбента.

Теория построена на базе дискретно – континуального подхода (или модифицированной модели решеточного газа) для описания распределения молекул в трех-агрегатных системах. Теория учитывает межмолекулярные взаимодействия соизмеримых по размеру компонентов и изменение средних

длин связей между частицами плотной фазы в квазихимическом приближении, описывающем прямые корреляций. Она применима широкому диапазону состояний веществ по плотности, что позволяет ее использовать для трех агрегатных состояний и их границ раздела. Теория является единственной, которая гарантирует равноточное описание как самих трех агрегатных состояний, так и их границ раздела фаз. Это позволяет сопоставить концепции механики и термодинамики при введении понятия о поверхностного натяжения (ПН).

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

Проведен анализ описания деформированных твердых фаз в термодинамике с позиции концепции о фазовом равновесии, учитывающей реальные времена релаксации импульса и массы. Показано, что основные положения равновесной термодинамики и механики сплошных сред взаимно исключают друг друга.

Рассмотрена микроскопическая теория описания внутренних и внешних деформаций дефектных однокомпонентных и многокомпонентных систем. Установлено, что существование внутренних деформаций твердых тел связано с заторможенностью перемешивания компонентов по пространству системы. Концепции межфазного равновесия и учета времен релаксаций позволяют сформулировать отличия в трактовках основных понятий для деформированных и недеформированных тел, ориентируясь только на характер распределения масс

без использования конкретных модельных/микроскопических представлений о твердых телах.

Также проанализирована применимость моделей механики для расчета ПН границ раздела фаз с позиции молекулярно-кинетической теории. Получено, что уравнение Лапласа несовместно с условиями равновесия сосуществующих фаз на искривленных границах пар – жидкость, но может быть использовано для описания механического равновесия в системах с промежуточной пленкой между соседними фазами (в отсутствии между ними химического равновесия). Сопоставлены механические и термодинамические определения ПН для его расчета в разных условиях. Сформулирована методика расчета неравновесных аналогов поверхностных характеристик (свободной энергии Гельмгольца, химического потенциала, поверхностного натяжения) твердых растворов, отражающая внутренние деформации границ твердых тел и влияние внешних нагрузок.

При описании развития теории описания мобильных фаз внутри пористых систем речь идет об исследовании влияния поверхностного потенциала стенок щелевидных пор на пространственное распределение плотности внутри переходной области границы жидкость – пар и на пространственное распределение локальных значений поверхностного натяжения.

Разработаны трех-агрегатная версия дискретно – континуальной теории расчета распределений молекул на границе раздела фаз и методики расчета поверхностного натяжения пар – жидкость в широком диапазоне температур. Это позволяет исследовать коллективные эффекты в области трех-агрегатного контакта (контактного угла) и роль потенциала стенки в этих областях.

Обсуждаются вопросы по методам моделирования генезиса твердых пористых тел и влияние предыстории на характеристики адсорбции и состояние адсорбента.

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

Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук):

В работе Товбина Ю.К. «Уравнение состояния трех-агрегатных пористых систем и внутренние деформации адсорбентов» отражено современное состояние молекулярно - кинетической теории, описывающей трех-агрегатные системы,

Уравнения состояния адсорбентов используются, как частный случай упругости твердых тел и теории распределения подвижных фаз в поле адсорбента. Теория построена на базе дискретно – континуального подхода (модифицированной модели решеточного газа) для описания распределения молекул в трех-агрегатных системах. Теория учитывает межмолекулярные взаимодействия компонентов соизмеримых по размеру и изменение средних длин связей между частицами плотной фазы в квазихимическом приближении. Проведен термодинамический анализ деформированных твердых фаз при фазовом равновесии, учитывающей реальные времена релаксации импульса и массы. Это приводит к тому, что основные положения равновесной термодинамики и механики сплошных сред взаимно исключают друг друга.

Работа важна для построения теории деформации твердых тел при адсорбции газов, паров и жидкостей на их поверхности.

Доклад 3.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПАР – ЖИДКОСТЬ В ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ

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

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,

119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

tovbinyk@mail.ru

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

В работе [1] показано, что все существующие методы поверхностного натяжения [2-5] являются некорректными, так как не соответствуют термодинамическому определению Гиббса [6] как избыточной величине свободной энергии границы раздела фаз по отношению к свободным энергиям сосуществующих фаз. В работах [7,8] было сформулирован способ расчета поверхностного натяжения по Гиббсу: расчет объемного состояния сосуществующих фаз должно удовлетворять теории конденсации Янга – Ли [9], а на свойства переходной области равновесной границы любой кривизны в каждом слое дополнительно накладываются условия химического и механического равновесий.

При понижении температуры адсорбционной системы в порах происходит конденсация адсорбата, и на границах раздела паровой и жидкостной областей внутри пор формируется искривленный мениск [10]. Расчет проводится в рамках

модели решеточного газа, учитывающего прямые корреляции взаимодействующих молекул адсорбата в квазихимическом приближении [7-10].

В расчете учитывается формирование полислоистой пленки адсорбата на плоской поверхности стенки поры как в паровой, так и в жидкой фазах. Мениски между паровой и жидкостной фазами внутри щелевидных пор представляют собой области сосуществования трех фаз пара, жидкости и твердого тела. Все свойства фаз зависят от энергии связи адсорбата между собой и с атомами твердого тела.

Разработан метод локализации областей трехфазного контакта и описание свойств этих областей. Обсуждаются предложения по алгоритмизации аппроксимирующих построений областей трехфазного контакта.

Разработана методика расчета поверхностного натяжения в щелевидных порах, отвечающая указанным выше условиям и позволяющая анализировать свойств менисков пар – жидкость в связанных системах пор при варьировании энергетики, ширины и геометрии пор. Эта методика, обобщающая методику расчета [11], включает в себя расчет распределений молекул адсорбата на мягкой модели решеточной структуры жидкостной системы, как функции температуры, плотности и поиск средних длин связей этой структуры, которые определяют механическое равновесие молекул в сложной геометрии искривленного мениска между двумя стенками поры.

Сформулированы критерии на организацию расчетов в области трех-агрегатного контакта твердое – жидкость – пар и исследована размерные эффекты для величин контактного угла в зависимости от ширины поры. Рассмотрена устойчивость перемычки в щелевидных пористых системах в зависимости от длины участка и энергетики стенок.

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

Литература

1. Товбин Ю.К. // ЖФХ 2018. Т. 92. № 6. С. 853.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

4. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
5. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
6. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
7. Товбин Ю.К. // Журн.физ.химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
8. Товбин Ю.К. // Журн.физ.химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
9. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
10. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
11. Товбин Ю. К., Еремич Д. В., Комаров В.Н., Гвоздева Е. Е. // Химическая физика, 2007, Т. 26, № 9, С. 98.

Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук):

Показано, что при расчете поверхностного натяжения в системах "пар -жидкость в щелевидных порах" существующие методы расчета поверхностного натяжения являются некорректными, так как не соответствуют термодинамическому определению Гиббса как избыточной величине свободной энергии границы раздела фаз по отношению к свободным энергиям сосуществующих фаз. В настоящей работе сформулирован способ расчета поверхностного натяжения по Гиббсу: использовали теорию конденсации Янга – Ли для расчета объемного состояния сосуществующих фаз; свойства переходной области равновесной границы любой кривизны в каждом слое дополнительно накладывали условия химического и механического равновесий.

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

Работа важна для построения теории капиллярной конденсации в мезопористой структуре твердых тел при адсорбции паров.

Доклад 4.

ТЕРМОДИНАМИКА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧИВАНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Устинов Е.А.¹, Горбунов В.А.², Акименко С.С.²

¹*Физико-технический институт им. Иоффе РАН, Политехническая ул. 26,
Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация, e-mail: eustinov@mail.ioffe.ru*

²*Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск
644050, Российская Федерация*

В последние десятилетия наблюдается существенный прогресс в физической химии поверхностных явлений, адсорбции, в исследовании тонких слоев и покрытий, в разработке способов синтеза молекулярных слоев органических молекул и методов их визуализации. Однако до сих пор мало что известно о термодинамике двумерных кристаллических фаз за исключением простейших систем, основанных на модели потенциала Леннарда-Джонса. Серьезным осложняющим фактором в определении термодинамических функций является значительный вклад электростатической составляющей в межмолекулярный потенциал, что почти всегда приводит к ориентационному упорядочению системы и ее самоорганизации. Примером может служить даже молекулярный слой азота, адсорбированный на поверхности графита при низких температурах. Еще в большей степени это проявляется в молекулярных слоях органических молекул, когда вклад электростатических взаимодействий в межмолекулярный потенциал на 1-2 порядка превышает дисперсионную составляющую. Целью настоящего исследования было создание методологии на основе численного моделирования для определения химического потенциала кристаллических слоев, адсорбированных на поверхности различных материалов.

Мы изучили две системы: азот – графит и полиморфные структуры тримезиновой кислоты на поверхности металлов. В первом случае мы обнаружили анизотропию тангенциального давления в слое кристаллического азота, согласованного со структурой графита в случае дальнего ориентационного порядка типа herringbone [1]. На гладкой поверхности анизотропия проявляется в структуре самого кристалла азота, которая исчезает при фазовом переходе от дальнего к ближнему ориентационному порядку [2]. На Рис.1 показано

изменение составляющих тангенциального давления, связанного только с вкладом квадруполь-квадрупольных взаимодействий.

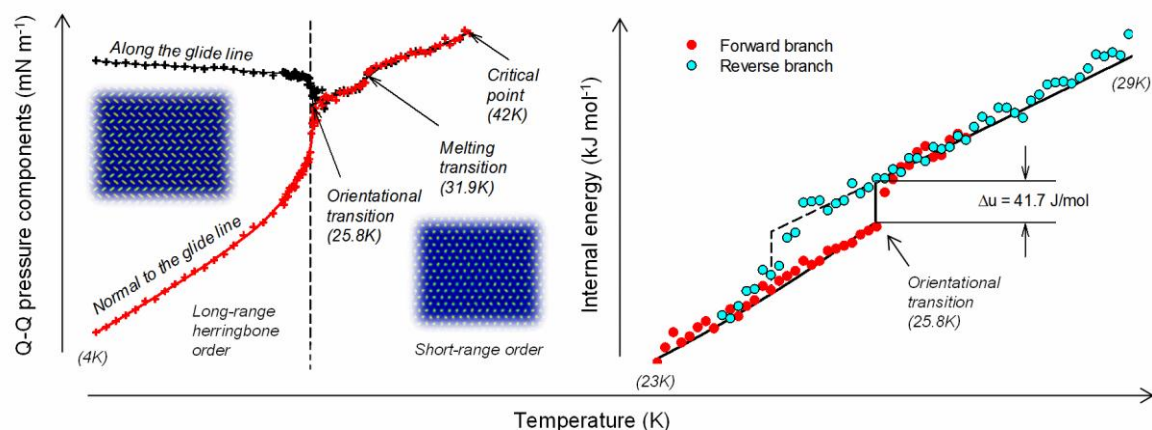


Рис. 1. (Слева) Электростатические составляющие тангенциального давления в молекулярном слое азота вдоль оси X (верхняя линия) и Y (нижняя линия). (Справа) Внутренняя энергия.

Исчезновение различия в электростатических составляющих давления при $T = 25.8 \text{ K}$ служит индикатором ориентационного фазового перехода. Интересно, что ближний ориентационный порядок сохраняется вплоть до критической температуры и вносит очень большой вклад в общее давление в молекулярном слое. Из рисунка справа видно, что скрытая теплота ориентационного перехода очень мала, но это переход первого рода, на что указывает гистерезис. Долгое время ясности в этом вопросе в литературе не было.

Вторая система изучена нами методом кинетического Монте-Карло с наложением внешнего поля [3] и температурного градиента на основную ячейку. Свойства молекулы тримезиновой кислоты описаны потенциалом Dreiding [4] и приближенно воспроизведены в упрощенной модели, включающей дисперсионную составляющую и три пары противоположных зарядов, по паре на карбоксильную группу. Нам удалось воспроизвести множество структур, включая графитоподобную сетку (chicken-wire) и похожие на цветы (flower-like) полиморфные структуры с возрастающей плотностью вплоть до гексагональной наиплотнейшей упаковки (hcp). Две из них представлены на Рис. 2 в виде контурной карты плотности в удлинненной ячейке, воспроизводящей равновесную систему газ-кристалл.

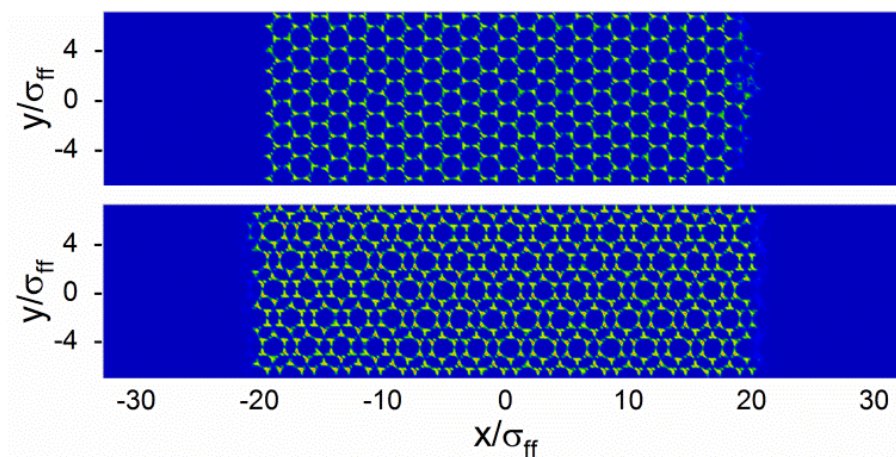


Рис. 2. Двумерная система газ – кристалл для структуры chicken-wire (верхняя панель) и flower-1 (нижняя панель). Расчет методом кинетического Монте-Карло.

Варьирование внешнего поля позволило определить зависимости тангенциального давления кристалла от химического потенциала для различных структур. Эти зависимости показаны на Рис. 3.

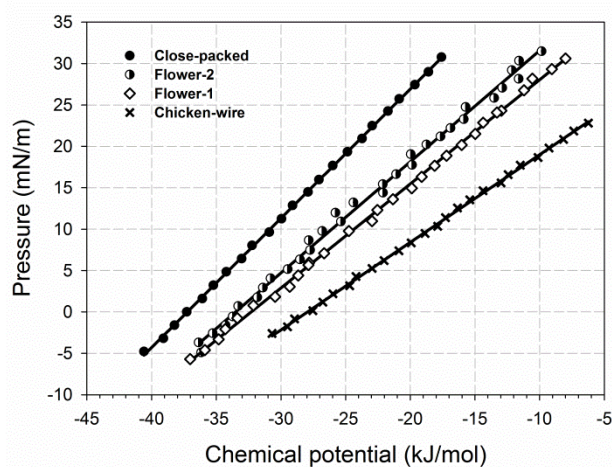


Рис. 3. Тангенциальное давление в кристалле тримезиновой кислоты как функция химического потенциала для различных структур.

Во всех случаях тангенс угла наклона приведенных зависимостей совпадает с плотностью соответствующей структуры – в полном соответствии с уравнением Гиббса-Дюгема. Таким образом, впервые создана методология определения термодинамических функций жестких кристаллических структур, образованных крупными органическими молекулами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00091-а

Литература

[1] Ustinov E.A. // Adsorption **22**, 425-436 (2016)

- [2] Ustinov E.A., Gorbunov V.A., Akimenko S.S. // J. Phys. Chem. C **122**, 2897-2908 (2017)
- [3] Ustinov E.A. Current Opinion in Chemical Engineering **24**, 1-11 (2019).
- [4] Mayo S.L., Barry D.O., Goddard W.A. // J. Chem. Phys. **94**, 8897-8909 (1990)

Школин А.В. (в.н.с. Лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, кандидат хим. наук):

Фундаментальная работа Е.А. Устинова с сотр., связанная с развитием методологии определения химического потенциала кристаллических слоев, адсорбированных на поверхности различных материалов, используя подходы численного моделирования. На основе предложенного метода, показано наличие «ориентационного» фазового перехода в молекулярном слое азота на модельной поверхности графита. На примерах кристаллов тримезиновой кислоты получены зависимости тангенциального давления кристалла от химического потенциала различных структур.

Доклад 5.

LOW-TEMPERATURE HYDROGEN ADSORPTION ON GRAPHITE: EXPERIMENTAL STUDY AND MOLECULAR SIMULATION

Ustinov E.A.¹, Hideki Tanaka², Minoru Miyahara³

¹*Ioffe Institute, 26 Polytechnicheskaya, St. Petersburg 194021, Russian Federation*

²*Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University, 4-17-1 Wakasato,
Nagano 380-8553, Japan*

³*Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo,
Kyoto 615-8510, Japan*

Growing interest in hydrogen storage for past few decades requires accurate modeling hydrogen – graphite adsorption isotherms because this is a reference system used in molecular simulation of hydrogen adsorption in nanotubes and other nanoporous carbon materials. The problem is, however, that the parameters used in numerous simulations are not supported by reliable experimental data for the reference system. It was reported recently that hydrogen adsorption isotherm on a microporous carbon at 77 K can be used for evaluation of its pore size distribution (PSD) function [1]. Thus, it has been shown that PSDs of all investigated activated carbons have a discrete structure in the pore size range 0.5-1.3 nm and always include two populations of pores having width 2Δ and 3Δ , where Δ is the interlayer spacing of the graphite lattice. This suggests that those pores are formed by the burn-off one and two adjacent graphite layers, respectively, during the activation by steam or carbon dioxide. However, it was recognized that the increase the PSD beyond 1.3 nm can be achieved either by extending the pressure range above 1 bar or reducing the temperature below 77 K. We chose the latter option. This implies that at the first stage of our study we had to measure reference low-temperature hydrogen adsorption isotherms on a graphitized carbon black.

Experimental measurements were performed at the Kyoto University at 20, 30, 40, 50, 60, and 77 K on graphitized carbon blacks Carbopack-F and Y in the pressure range from 0.1 Pa to 1 bar. The surface area of the samples determined with nitrogen adsorption at 77 K proved to be 5.364 and 31.273 m²/g, respectively. For the description of the hydrogen adsorption isotherms we have created a model that involves the McLachlan surface mediation effect [2] and accounts for the quantum correction for the H₂-H₂ pair potential as is described in Ref. 3. An important feature

of the model is that the carbon atom collision diameter is taken as 0.26 nm instead of 0.34 nm suggested by Steele in 1973. For the first time the value 0.26 nm was published in Ref. 4 on the basis of analysis N_2 -graphite system at 77 K. In the case of hydrogen adsorption isotherms on graphite this value was perfectly confirmed. The reason is that at a higher value amounts adsorbed substantially overestimate experimental values in the second and higher molecular layers. The second feature is that the H_2 - H_2 interaction is fitted by the 10-6 Lennard-Jones potential (not 12-6) with the parameters depending on the temperature. Simulation of adsorption isotherm using our model was performed with the kinetic Monte Carlo method [5]. Figure 1 presents the experimental and simulated hydrogen adsorption isotherms on graphite.

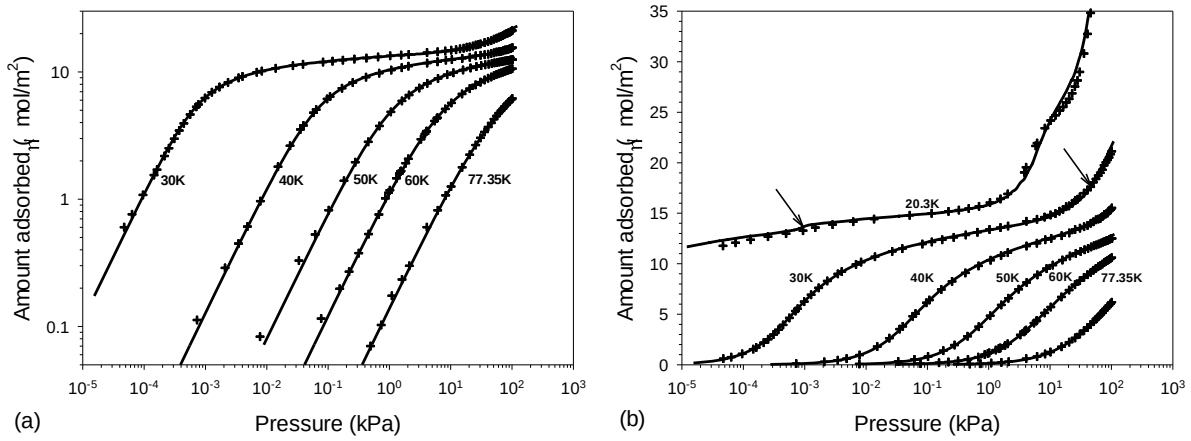


Fig. 1. Hydrogen excess adsorption isotherms on graphite on a logarithmic (a) and semi-logarithmic scale (b). Symbols are experimental data. Lines are simulated isotherms. Arrows point to crystallization of hydrogen in the contact layer.

As seen in Fig. 1, simulated adsorption isotherms excellently fit experimental data at all temperatures which is achieved for the first time in the literature. At low pressures the isotherms obey the Henry law (see Fig. 1a). An interesting observation is that hydrogen crystallizes on the graphite surface at the pressure of 1 Pa at 20 K and about 50 kPa at 30 K, while the triple point temperature of the bulk hydrogen is only 13.81 K. The crystallization can be indicated by the heat spike and visualized by the evolution of the density contour plot. We used the fitted parameters of the model to predict hydrogen adsorption isobars in slit micropores. Figure 2 shows selected isobars as functions of the pore width at 40, 50, 60 and 77.35 K.

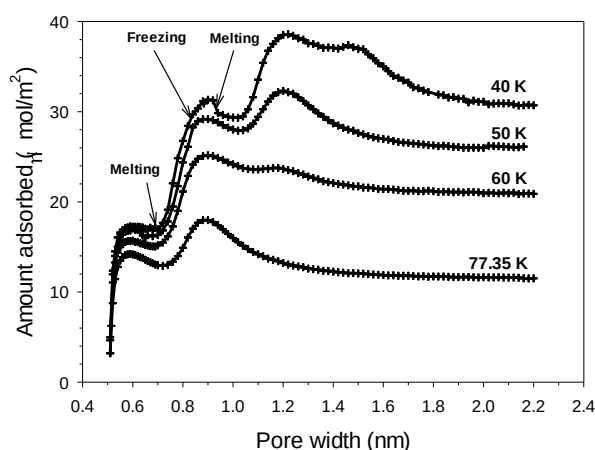


Fig. 2. Excess amount of hydrogen adsorption per unit area of the pore walls versus pore width at constant bulk pressure (isobars) of 100 kPa. Temperatures are shown above the curves. Points are results of simulation. The pore width is defined as the distance between carbon atom centers of the pore wall surfaces.

The peaks on the isobars correspond to formation of one, two, three and four perfect hydrogen molecular layers within the pore. At 40 K the forth peak is seen for pores around 1.5 nm. The upper limit of distinguishable pores increases to 1.92 nm if one takes the enhancement of the excess hydrogen adsorption by 5 % relative to the pore of infinite width. This covers nearly all range of micropores. As seen in Fig. 2, at 40 K there are two groups of pores where hydrogen is frozen, namely, within the range 0.54-0.7 nm (one layer) and 0.82-0.94 nm (two layers at the pore walls). The solidification of hydrogen occurs even at 50 K in pores from 0.56 to 0.63 nm.

Overall, we have created a firm basis to further extension of our approach to hydrogen adsorption in nanoporous materials and their characterization.

Acknowledgments

E. Ustinov acknowledges financial support by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 17-03-00091a. H. Tanaka and M. Miyahara thank financial supporting this work by a Grant-in-Aid for Scientific Research (B) no. 17H03097, Challenging Research (Pioneering) grant No. 18K18975, JST CREST Grant no. JPMJCR1324, Japan, and "Five-star Alliance" in "NJRC Mater. & Dev."

Literature

- [1] Ustinov E.A., Gavrilov V.Yu., Mel'gunov M.S., Sokolov V.V., Berveno V.P., Berveno A.V. *Carbon* **121**, 563-573 (2017).
- [2] McLachlan AD. *Mol. Phys.* **7**, 381-388 (1964).
- [3] Ustinov E.A., H. Tanaka, M. Miyahara. *J. Chem. Phys.* **151**, 024704 (2019).
- [4] Ustinov E.A. *Carbon* **100**, 52-63 (2016)

[5] Ustinov E.A. Current Opinion in Chemical Engineering **24**, 1-11 (2019).

Школин А.В. (в.н.с. Лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, кандидат хим. наук):

Работа посвящена актуальной теме – адсорбции водорода в порах углеродного адсорбента. Важной особенностью результатов работы является превосходное соответствие результатов численного эксперимента, на основе предложенной авторами модели, и экспериментальных данных, полученных в Киотском Университете для графитированной сажи в интервале температур от 20 до 77 К. Интересным результатом работы также является обнаружение максимумов адсорбции водорода при различных температурах в зависимости от ширины поры.

Доклад 6.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТА И
РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ СОГЛАСОВАННЫХ СО
СКОРОСТЯМИ АДсорбЦИИ/ДЕСОРбЦИИ**

Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,

119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

zaya261011@gmail.com

Традиционно структуру поверхностей твердого тела при теоретическом рассмотрении упрощают до монослойной границы раздела фаз, хотя реально они обладают разной степенью шероховатости, которая зависит от условий своего формирования. До настоящего времени концепция об монослойной границе поверхности является преобладающей, и это затрудняет сопоставление теории и эксперимента.

Разработан подход для детального описания неоднородной структуры шероховатой поверхности адсорбента на дискретном атомном уровне [1]. Структура шероховатой границы состоит из множества монослоев, в которых выделяются свободные узлы (в них идет адсорбция молекул газа) и в зависимости от состояния занятости соседних узлов вокруг данной вакансии, выделяются отдельные типы центров адсорбции [2], имеющие разные константы Генри.

Изложены модели формирования структуры шероховатой поверхности адсорбента, находящейся в равновесии с адсорбированным газом, и «замороженной», неперестраивающейся в ходе адсорбции, поверхности адсорбента. Они отвечают двум типам процессов создания шероховатых поверхностей: неравновесные процессы на границах раздела фаз (осаждение или конденсация атомов, их растворение, деформация сдвига, и т.д.) и равновесные процессы формирования шероховатости (тепловые движения поверхностных атомов твердого тела). Процесс адсорбции вызывает перестройку структуры равновесной поверхности адсорбента, но не меняет состояние «замороженной» поверхности.

По найденной структуре шероховатой переходной области предложенный подход позволяет рассчитать важные характеристики адсорбента, такие как

емкость монослоя, найденные из структуры и из точки перегиба на изотерме адсорбции, а также получить изотермы физической адсорбции и хемосорбции на полученной поверхности [3,4].

Тестирование рассчитанных и экспериментально измеренных изотерм позволяет найти значения удельных поверхностей и сделать оценки о ходе процесса формирования зерна адсорбента. Теория сопоставлена с экспериментальными данными по адсорбции атомов аргона и молекул азота на силикагелях [3,4].

Обсуждаются способы построения усредненных моделей шероховатых поверхностей за счет усреднения по вкладам от отдельных монослоев и от разных типов адсорбционных центров, чтобы упростить расчеты характеристик шероховатых поверхностей.

Сравнение равновесных избыточных энергетических характеристик, например, поверхностного натяжения, равновесной поверхности адсорбента с их неравновесными аналогами показало, что разница между ними с ростом величины адсорбции растет до 30% и более [5,6].

В рамках построенных моделей были рассчитаны скорости адсорбции и десорбции на шероховатых поверхностях и проведена проверка их самосогласованности с соответствующей изотермой адсорбции [7,8]. Суть самосогласованности заключается в том, что приравнивая выражения для скоростей прямого и обратного направления реакции, должно получаться такое уравнение на равновесное распределение компонентов реакционной смеси, которое непосредственно следует из построения уравнения в равновесной теории.

Концепция «самосогласования» является принципиальной при выборе модели для описания экспериментальных данных. Были выделены типы усреднений моделей шероховатой поверхности, в которых нарушается принцип самосогласованности.

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

Регистрационный номер темы 18–03–460–05 в Плане Научного совета РАН по физической химии, в отчете за 2018 год по секции V.1 2.15.1.Т.

Литература

1. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.
2. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // ЖФХ. 2018. том 92. № 5, С. 473.
3. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2018. том 54. № 4. С. 365.
4. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2018. том 92. № 5. С. 816.
5. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е. // Химическая физика. 2019. том 38. № 6, С. 42.
6. Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2019. том 55. № 5. С. 451.
7. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2019. том 93. № 4. С. 508.
8. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Кинетика и катализ. 2019. том 60. № 4. С. 440.

Фомкин А.А (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук):

Разработан подход для описания неоднородной структуры шероховатой поверхности адсорбента на дискретном атомном уровне. Структура шероховатой границы состоит из множества монослоев, в которых выделяются свободные узлы (в них идет адсорбция молекул газа) и в зависимости от состояния занятости соседних узлов вокруг данной вакансии, выделяются отдельные типы центров адсорбции, имеющие разные константы Генри. Изложены модели формирования структуры шероховатой поверхности адсорбента, находящейся в равновесии с адсорбированным газом, и «замороженной», неперестраивающейся в ходе адсорбции, поверхности адсорбента. В рамках построенных моделей рассчитаны скорости адсорбции и десорбции на шероховатых поверхностях и проведена проверка их самосогласованности с соответствующей изотермой адсорбции.

Работа важна для построения теории адсорбции газов на шероховатой поверхности адсорбента. Представлена методология расчета изотерм адсорбции на таких поверхностях, согласованных по скоростями адсорбции/десорбции.

Доклад 7.

ДЕДУКТИВНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МЕХАНИКА АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

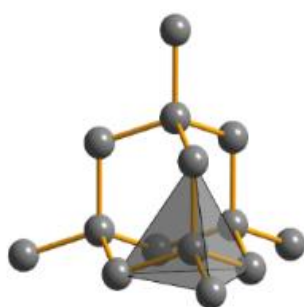
Чугреев А.Л., Попов И.В.

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

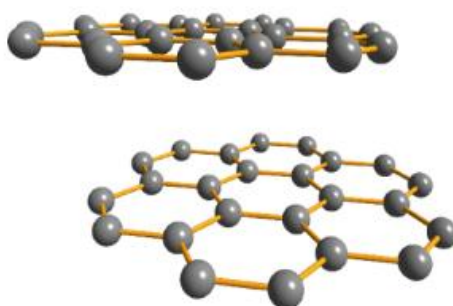
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, строение 4.

e-mail: tchougreeff@phychе.ac.ru

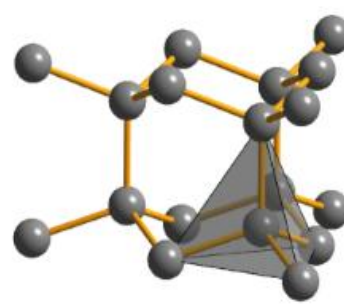
Аллотропные модификации углерода и материалы на их основе являются перспективными объектами исследования как в фундаментальных так и в прикладных областях науки благодаря уникальным сочетаниям присущих им физико-химических свойств. Известные человечеству природные формы углерода: кристаллические и аморфная сажа с давних времен широко применяются в быту и промышленности благодаря своим механическим, термодинамическим и адсорбционным свойствам.



Diamond
 $Fd\bar{3}m$



Graphite
 $P6_3/mmc$



Lonsdaleite
 $P6_3/mmc$

В ходе наших исследований мы разработали и протестировали программный пакет ADAMAS для эффективных квантово-химических расчетов электронной структуры и механических свойств аллотропов углерода. Эта программа основана на методе групповых функций [1], позволяющем разделить σ - и π -электронные подсистемы и описывать их разными подходами, отвечающими их химической природе: метод локализованных валентных связей для σ -подсистемы [2] и метод расширенного гамильтониана Хаббарда для делокализованной π -подсистемы [3]. Такая методология помимо достижения высокой компьютерной эффективности позволяет также получить ряд аналитических результатов, объясняющих наблюдаемые и рассчитанные тренды в относительной стабильности аллотропов.

В рамках этого подхода мы ранее разработали метод дедуктивной молекулярной механики [4-7], при помощи которого в настоящей работе нами:

1. Создан программный пакет ADAMAS для эффективных квантово-химических расчетов электронной и кристаллической структуры и механических свойств аллотропов углерода, основанный на методах групповых функций, строго локализованных гаминалий и расширенного гамильтониана Хаббарда.
2. С использованием пакета ADAMAS рассчитаны геометрические, энергетические и механические свойства ряда реальных и гипотетических аллотропов углерода. Полученные результаты демонстрируют хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными и результатами DFT расчетов.
3. Проведен анализ относительной стабильности монослоя графита (графена) и алмаза в рамках теоретического квантово-химического метода дедуктивной молекулярной механики, реализованного в разработанном пакете ADAMAS. Предложенная аналитическая модель предсказывает наличие точки вырождения, в которой энергии графена и алмаза равны. Относительная энергия этих аллотропов выражена через первые и вторые производные энергии в точке вырождения. Показано, что положение минимума, отвечающего графену, - при меньшем межатомном расстоянии относительно точки вырождения - определяет также и устойчивость плоской структуры графена относительно корrugации. Также установлено, что для кремниевого аналога графена (силицена) минимум лежит при большем межатомном расстоянии относительно точки вырождения, из-за чего он оказывается неустойчив к корrugации в согласии с экспериментальными данными.
4. В рамках метода дедуктивной молекулярной механики проведен анализ относительной стабильности аллотропов с четырехкоординированными атомами углерода. Установлена связь относительной энергии со структурными параметрами и параметрами напряжения химических связей. Показано, что ключевое влияние на относительную энергию оказывает искажение координационных полиэдров.
5. На основе анализа вкладов во вторые производные энергии по атомным координатам установлено определяющее влияние электростатического

отталкивания атомных зарядовых распределений на механические свойства аллотропов.

Разработанный программный пакет ADAMAS доступен для использования через сеть Internet по адресу <https://netlab.cartesius.info/doxygen/adamas/index.html>

Та же методология применима для расчёта любых углеродных материалов с локализованными и делокализованными С-С связями.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием по теме № 01201353185 и Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.

Литература

- [1] McWeeny R. Methods of molecular quantum mechanics (2-nd edition). Academic Press London. 1992. 573 с.
- [2] Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L. Int. J. Quant. Chem. 2002. V. 88. 403–413; Tchougréeff A.L., Tokmachev A.M. Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 96. 175–184.
- [3] Altland A., Simons B. Interaction effects in the tight-binding system. Condensed Matter Field Theory (2-nd edition). Cambridge University Press. 2006. 770 с.
- [4] Tchougréeff A.L. J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2003. V. 630. 243–263.
- [5] Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L. J. Comp. Chem. 2005. V. 26. 491–505.
- [6] Tchougréeff A.L., Tokmachev A.M. Int. J. Quant. Chem. 2006. V. 106. 571–587.
- [7] Tokmachev A.M., Tchougréeff A.L. J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. 7613–7620.
- [8] I.V. Popov, A.L. Görne, A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski. Phys. Chem. Chem. Phys., 21 (2019) 10961– 10969
- [9] I.V. Popov, V.V. Slavin, A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski. Phys. Chem. Chem. Phys., 21 (2019) doi: 10.1039/C9CP03504D.

Е.А.Устинов (в.н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН доктор хим. наук):

Эта работа кажется очень основательной и привлекает внимание, особенно в плане исследования устойчивости графена. Недостает только хотя бы некоторых сопоставлений расчетов и экспериментальных данных. Без этого все утверждения о достоинствах разработанного программного пакета ADAMAS выглядят простыми декларациями.

Очень хороший стиль изложения портят такие термины как «дедуктивный», «тренд» и особенно «корrugация».

Доклад 8.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ *n*-ОКТАНА В ПОРАХ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА AP-B

А.В. Школин, А.А. Фомкин, И.Е. Меньшиков, А.Л. Пулин, В.Ю. Яковлев
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп 4. e-mail: shkolin@bk.ru

Для понимания процессов, происходящих в микропорах рекуперационного углеродного адсорбента AP-B при адсорбции *n*-октана, провели моделирование методом молекулярной динамики адсорбции *n*-октана в модельных микропорах.

В качестве элементарной микропоры адсорбента AP-B была принята щелевидная модель, представляющая собой пору, стенки которой образованы двумя слоями графенов квадратной формы со стороной около 1.5 нм. Углерод в графенах находится в гексагональной координации. Связи атомов углерода на краях графенов скомпенсированы атомами водорода. Боковая поверхность поры – щель, открытая для адсорбции. Расстояние между графенами или ширина поры $X_0 = 1.28$ нм выбрана равной средней эффективной ширине поры с учетом радиуса атомов углерода, определенной по ТОЗМ для адсорбента AP-B. Средний размер графенов, образующих модельную микропору, выбрали на основе данных о размере углеродных нанокристаллитов в активных углях. В ячейку моделирования помещали различное количество молекул *n*-октана, от 20 до 240. Температура системы моделирования составляла 293 К. На рис. 1 представлены мгновенные снимки молекулярно-динамической траектории для систем: модельная пора – 20 и 200 молекул *n*-октана.

Результаты расчета показали, что в области малых заполнений микропор молекулы *n*-октана статистически достоверно располагаются планарно вблизи стенок поры. При этом в области средних заполнений часть молекул ориентируется преимущественно нормально стенкам пор, соединяя слои молекулярного ассоциата, расположенные у противоположных микропор. С ростом заполнения доля молекул, расположенных под углом к поверхности графенов, достоверно растет.

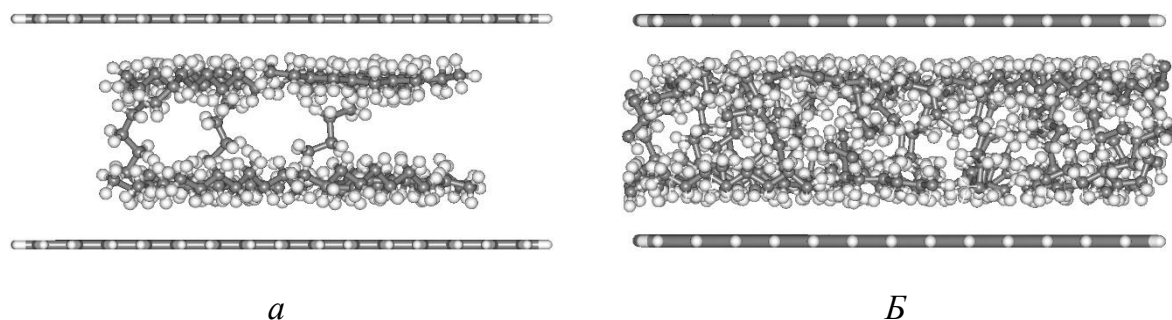


Рис. 1 . Мгновенный снимок молекулярно-динамической траектории молекул *n*-октана в модельной щелевидной микропоре: (а) – 20, (б) – 200. Молекулы *n*-октана представлены в виде цепочек углерода – черные кружки, атомы водорода – светлые кружки. Две структурированные плоскости на рис. (а) соответствуют графеновым плоскостям, образующим щелевидную пору.

Следует отметить, что наличие молекул, соединяющих слои молекулярного ассоциата в микропоре в области средних заполнений (20 молекул в системе моделирования), свидетельствует в пользу теории Лакханпала и Флада, которые предполагали, что эффект сжатия в области малых и средних заполнений возникает в связи с возникновением явления «мостика», который «стягивает» противоположные стенки пор.

На рис. 2 представлены распределения плотности вероятности нахождения молекул в модельной микропоре при разных количествах молекул *n*-октана в системе моделирования.

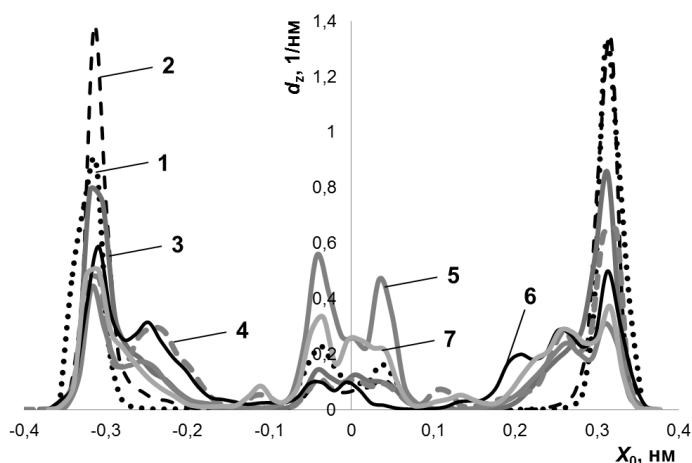


Рис. 2. Зависимость плотности вероятности нахождения молекул d_z от ширины поры x_0 .

Кривые: 1 – 20 молекул, 2 – 40, 3 – 80, 4 – 120, 5 – 160, 6 – 200, 7 – 240 молекул *n*-октана. Температура 293 К. ($x_0 = 0$ – центр поры).

Как следует из рис. 2, когда в системе моделирования находится всего 20 молекул *n*-октана, профиль плотности вероятности нахождения молекул в поре имеет два ярко выраженных максимума вблизи стенок пор и слабо выраженные флуктуации вероятности в центре поры, связанные с появлением

незначительного количества молекул, соединяющих стенки пор. С ростом числа молекул в поре максимум плотности вероятности нахождения адсорбированных молекул вблизи стенок поры размывается в направлении к центру поры. Следует отметить, что при 20 молекулах *n*-октана в системе моделирования, в модельной поре находится в среднем около 17 молекул, в то время как при 240 молекулах в системе моделирования в поре адсорбента находится в среднем 43 молекулы.

Исследование плотности вероятности пространственной ориентации связей С–С молекулы *n*-октана в модельной поре позволило установить, что в поре связи С–С молекул *n*-октана преимущественно находятся в трех состояниях: 1 – под небольшим углом до 10° к плоскости графенов, т.е. молекулы *n*-октана ориентируются в плоскости, параллельной графенам. Вторая часть С–С связей ориентируется преимущественно под углом $45\ldots55^\circ$, т.е. поворачивается относительно углеродной поверхности вблизи стенки микропор, что наблюдается как размытие, смещение максимума на плотности вероятности распределения молекул *n*-октана по ширине поры (рис. 2). Третья часть С–С связей ориентируется преимущественно под углом $75\ldots85^\circ$, т.е. близко к плоскости, перпендикулярной графенам.

Подобное расположение связей С–С в первом приближении свидетельствует об уменьшении вероятности расположения молекул *n*-октана в модельной поре планарно к стенкам с увеличением количества молекул в системе моделирования, т.е. с ростом адсорбции. Молекулы с ростом адсорбции либо частично поворачиваются относительно поверхности углеродных стенок под углом $45\ldots55^\circ$, либо разворачиваются практически перпендикулярно. Таким образом, механизм адсорбции в анализируемом случае меняется с частично локализованной адсорбции вблизи стенок поры при малых заполнениях к объемному заполнению в области средних и высоких заполнений.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 01201353185 и Плана НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.

Е.А. Устинов (в.н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН доктор хим. наук):

Численное моделирование адсорбции линейных алканов в микропорах углеродных адсорбентов существенно дополняют информацию о состоянии адсорбированной фазы, получаемую из экспериментальных измерений. Авторы

получили интересные результаты по распределению плотности н-октана в щелевидных порах в зависимости от величины сорбции. Есть лишь вопрос относительно того, существует ли однозначная связь этого распределения с углами наклона молекул по отношению к стенкам поры. Если, например, молекула с равной вероятностью 0.5 находится параллельно и перпендикулярно к стенке поры, то это не значит, что в среднем ее наклон равен 45 градусам. Второй вопрос связан со способом учета в модели гибкости молекулы. Есть ли здесь какие-то ограничения?

Доклад 9.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ФОСФАТНЫХ СОРБЕНТОВ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Китикова Н.В.¹, Иванец А.И.¹, Шашкова И.Л.¹, Шарейко А.Ю.²

¹*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, г. Минск, ул.*

Сурганова, 9, корп. 1; e-mail: andreiiivanets@yandex.ru

²*Белорусский государственный университет, 220030, г. Минск,
пр. Независимости, 4*

Фосфаты Са и Mg, аморфные и неапатитовой структуры, проявляют высокую эффективность в процессах извлечения ионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных растворов [1]. Формирование фосфатов Са и Mg, особенно гидроксиапатита (ГА), представляет собой сложный многоэтапный процесс: 1) образование ионных кластеров и аморфного фосфата кальция (АФК); 2) стабилизация АФК; 3) переход от АФК к ГА через растворение и кристаллизацию; 4) рост кристаллов; 5) старение ГА в условиях близких к равновесному состоянию [2]. Варьирование условий синтеза позволяет управлять свойствами получаемого продукта. Для получения аморфных материалов могут использоваться ингибиторы кристаллизации. К числу ингибиторов, препятствующих кристаллизации фосфатов Са, в первую очередь относятся ионы Mg^{2+} , поэтому получение сорбентов из доломита предполагает получение аморфного материала. Одновременно с этим представляет практический интерес проведение синтеза в присутствии комплексона, в частности, фосфоновых кислот, используемых для предотвращения кристаллизации солей Са [3]. Ранее нами исследовано влияние оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) на кристаллизацию ГА в количестве 0,01–1,0 мол.% от содержания Р-содержащего реагента и показана возможность получения аморфных фосфатов Са, обладающих высокими сорбционными свойствами [4].

Целью данной работы являлось исследование влияния различных факторов на получение двойных фосфатов Са-Mg из термообработанного природного доломита методом осаждения из растворов с использованием ОЭДФ в качестве Р-содержащего реагента вместе с диаммонийфосфатом и определение их сорбционных свойств в отношении ионов Pb^{2+} и Zn^{2+} .

Для моделирования свойств двойных фосфатов Ca-Mg (химического состава, текстуры и морфологии) была использована скрининговая система Plackett-Burman, основанная на дробном факторном эксперименте и широко используемая в планировании химических исследований [5]. Были выбраны шесть экспериментальных факторов, варьируемых в пределах двух уровней. Расчет регрессии выполняли при помощи сервиса Excel Regression Analysis.

Таблица. Матрица дробного факторного эксперимента

№	T, °C	Созревание осадка, ч	Скорость приливания, мл/мин	$m_{\text{ОЭДФ}}$, мол%	Способ промывки*	Последовательность добавления**
1	50	24	4	5	-1	-1
2	20	24	4	0	+1	+1
3	20	24	150	5	+1	-1
4	20	0	150	5	-1	+1
5	50	0	150	0	+1	-1
6	50	0	4	5	+1	+1
7	20	0	4	0	-1	-1
8	50	24	150	0	-1	+1

* промывка декантацией (+1) и фильтрацией (-1)

** добавление Са-содержащего раствора к Р-содержащему (-1) и наоборот (+1)

В ходе исследования было установлено, что применение ОЭДФ в качестве Р-содержащего реагента в количестве 5 мол% способствует формированию аморфной фазы с развитой мезопористой структурой – удельной поверхностью до 183 м²/г, объемом пор 0,568 см³/г и размером пор 12–12,6 нм. При этом последовательность смешения реакционных растворов способствует увеличению молярного соотношения (Ca²⁺+Mg²⁺)/Р в составе образующегося осадка и формированию структуры с высоким суммарным объемом пор. В результате ингибирования кристаллизации фосфатов Са ионами Mg²⁺ и ОЭДФ формирующаяся фаза содержит пониженное количество Са и повышенное – ионов аммония. Установлено, что основным фактором, влияющим на соотношения Са/Mg в составе формирующейся фазы, является метод промывки. Показано, что промывка осадка методом декантации способствует росту соотношения Са/Mg, а также сокращению содержания ионов аммония. Варьирование температуры в изученном узком интервале – 20–50 °С, а также

скорости смешения реагентов в сочетании с другими факторами не оказали существенного влияния на состав и свойства синтезированных образцов.

Таким образом, с использованием скрининговой системы Plackett-Burman определены оптимальные условия синтеза фосфатов Ca-Mg, характеризующиеся высокой эффективностью извлечения ионов Pb^{2+} (до 9,5 ммоль/г) и Zn^{2+} (до 8,4 ммоль/г) из водных растворов. Установлено, что наибольшую сорбционную активность по отношению к ионам Zn^{2+} проявляют сорбенты, полученные без использования ОЭДФ, причем для них сорбционная емкость увеличивается с ростом суммарного объема и размера пор. Более высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам Pb^{2+} обладают сорбенты, содержащие ОЭДФ, однако при этом малый размер пор приводит к диффузионному торможению сорбционного процесса.

Список литературы

1. Ivanets A.I., Kitikova N.V., Shashkova I.L. Sorption Wastewater Treatment from Metal Ions Using Modified Phosphate Dolomite. Environ. Sci. Eng. V. 4: Water Pollution. (ISBN 1-62699-092-1); Chief Editor Dr. Bhola R. Gurjar, Executive Editor Dr. J. N. Govil. New Delhi, India: Studium Press, 2015. P. 284–312.
2. Pang Y.X., Bao X. Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1697–1704.
3. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
4. Шашкова И.Л., Иванец А.И., Китикова Н.В. Сорбция ионов Co^{2+} , Pb^{2+} и Sr^{2+} гидроксиапатитом, полученным в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты. ЖПХ. 92 (2019) 590-598.
5. Smiciklas I., Onjia A., Raicevic S. Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method. Sep. Purif. Technol. 44 (2005) 97-102.

Дударев В.И. (профессор Иркутского национального исследовательского технического университета, доктор тех.наук):

Материалы «Моделирование получения высокоэффективных фосфатных сорбентов ионов тяжелых металлов» (авторы Н.В. Китикова¹, А.И. Иванец¹, И.Л. Шашкова¹, А.Ю. Шарейко²) посвящены «исследованию влияния

различных факторов на получение двойных фосфатов Ca-Mg из термообработанного природного доломита методом осаждения из растворов с использованием ОЭДФ в качестве Р-содержащего реагента вместе с диаммонийфосфатом и определение их сорбционных свойств в отношении ионов Pb^{2+} и Zn^{2+} ».

Работа представляется актуальной ввиду «возможности получения аморфных фосфатов Ca, обладающих высокими сорбционными свойствами». Авторы воспользовались скрининговой системой Plackett-Burman, основанной на дробном факторном эксперименте и широко применяемой в планировании химических исследований.

Представленные результаты имеют научную и практическую ценность, несмотря на то, что получены противоречивые данные, свидетельствующие о росте сорбционной активности к ионам Zn^{2+} у полученных материалов только там, где не использовался базовый компонент ОЭДФ.

Доклад 10

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В ЦИКЛИЧЕСКИХ АДсорбЦИОННЫХ УСТАНОВКАХ ОБОГАЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ

Акулинин Е.И.¹, Голубятников О.О.¹, Дворецкий Д.С.¹, Дворецкий С.И.¹

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

Целью данной работы является проведение численных исследований системных связей и закономерностей процесса короткоциклового безнагревной адсорбции обогащения воздуха кислородом.

Математическое описание процесса разделения воздуха и концентрирования кислорода включает следующие уравнения [1]: 1) покомпонентного материального баланса компонентов (O_2, N_2) в потоке газовой фазы с учетом продольного перемешивания в слое адсорбента (нелинейное дифференциальное уравнение в частных производных параболического типа); 2) кинетики адсорбции–десорбции (нелинейное дифференциальное уравнение в обыкновенных производных); 3) распространения тепла в газовой и твердой фазах с учетом конвективной составляющей и теплопроводности (нелинейные дифференциальные уравнения в частных производных параболического типа); 4) изменения скорости потока газовой смеси (нелинейное дифференциальное уравнение в частных производных) и давления газовой смеси (дифференциальное уравнение Эргуна в обыкновенных производных) по высоте адсорбента. Для решения системы дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и граничными условиями использовали метод прямых в программной среде Matlab.

Анализ точности математической модели процесса адсорбционного разделения воздуха проводили с использованием относительной погрешности рассогласования расчетных по модели и экспериментальных значений концентрации продукционного кислорода в «установившемся состоянии» (после 20–30 циклов функционирования установки КБА). Максимальная

погрешность рассогласования не превышала 15%, что позволило использовать математическую модель для технологического расчета, оптимизации циклических режимов и проектирования установок КБА для адсорбционной очистки воздуха и концентрирования кислорода.

Результаты анализа вкладов продольного перемешивания и конвективной составляющей при движении газовой воздушной смеси в адсорбере показали, что при скорости воздуха выше 0,05 м/с продольным перемешиванием можно пренебречь (вклады продольного перемешивания и конвективной составляющих отличаются более чем на порядок). Установлено, что длительность насыщения гранулы адсорбента азотом при увеличении диаметра частиц адсорбента имеет характер, близкий к квадратичной зависимости. Поскольку механизм переноса внутри частицы адсорбента зависит только от свойств адсорбента и поглощаемого газа, вид кривой не изменяется при различной скорости омывания частицы адсорбента газовой воздушной смесью. При осуществлении стадии адсорбции движение фронта адсорбции происходит в режиме параллельного переноса, при десорбции азота из адсорбента в поток наблюдается «размытие» фронта адсорбции, что соответствует режиму равновесной изотермической десорбции.

Перемещение основного сопротивления массопереносу из внешней диффузионной области во внутреннюю диффузионную происходит при диаметре частиц адсорбента $d_{gr}=2-3$ мм. В данном диапазоне размеров частиц адсорбента влияние механизмов переноса внешней массоотдачей и внутренней диффузией сопоставимо. При $d_{gr}<2$ мм значение коэффициента массоотдачи резко увеличивается, а внутреннее диффузионное сопротивление уменьшается. При этом лимитирующее влияние приобретает процесс внешней массоотдачи, а процесс диффузии в гранулах можно не учитывать. При $d_{gr}>2$ мм значение коэффициента массоотдачи уменьшается, а внутреннее диффузионное сопротивление резко возрастает; при этом лимитирующее влияние приобретает процесс диффузии в гранулах.

Из анализа результатов вычислительных экспериментов следует, что выделенное на стадии адсорбции азота тепло приводит к нагреву адсорбента и газовой воздушной смеси на $\sim 1,4$ К. При этом накопленное в адсорбенте тепло

затем расходуется на стадии десорбции азота при регенерации адсорбента. Анализ результатов изменения температуры в газовой и твердой фазах по высоте слоя адсорбента в течение 50 циклов «адсорбция–десорбция» показал, что в течение продолжительного времени работы КБА–установки нагрев слоя адсорбента практически отсутствует [2].

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

1. Akulinin, E.I. Mathematical modelling of cyclic pressure swing adsorption processes / E.I. Akulinin, S.A. Skvortsov, O.O. Golubyatnikov, D.S. Dvoretzky, S.I. Dvoretzky //Journal of physics: conference series, 1015, 2018, p. 032002.
2. Акулинин, Е.И. Исследование процессов тепло- и массообмена при обогащении воздуха кислородом методом короткоциклового адсорбции / Е.И. Акулинин, Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий// Вестник ТГТУ. -2016. - №3. Т.22. - С.411-419.

Е.А.Устинов (в.н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, доктор хим. наук):

Короткоцикловая безнагревная адсорбция (КБА) имеет давнюю историю. Теоретические исследования начались еще в 70-е годы под руководством Ю.И. Шумяцкого. Сейчас остались только технические вопросы организации этих процессов. Различные компании, производящие такие установки, сами разрабатывают модели и программы расчета. Они сложны, учитывают множество деталей, и от их совершенства во многом зависят конкурентные преимущества этих фирм. Борьба идет за каждый процент кислорода, и даже за десятые и сотые доли. 96% или 99% - это принципиальная разница. Поэтому кажется странным оптимистичное утверждение авторов, что погрешность их модели не превышает 15%.

Самая большая проблема промышленных установок – это температурный перепад по длине адсорберов. Как правило, он достигает 50 градусов и более. Отсутствие этого эффекта в численных расчетах авторов – вторая странность. Другое дело, если исследования ориентированы на небольшие медицинские кислородные генераторы для индивидуального пользования. Но тогда уравнения теплового баланса и теплопроводности в модели не нужны. Общий вопрос заключается в целесообразности таких исследований и их полезности с научной точки зрения.

Доклад 11

ГАЗОПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ С УЧЕТОМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ГАЗА ЧЕРЕЗ ПОРИСТУЮ ПОДЛОЖКУ

Угрозов В.В.^{1,2}, Волков А.В.¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 29.*

²*Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, департамент анализа данных, принятия решений и финансовых технологий, 123995 Москва, ул.Щербаковская, 38 e-mail: vugr@rambler.ru*

1. ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения высоких значений производительности мембран в газоразделении активно разрабатываются композиционные мембраны, состоящие из пористой подложки, на которую наносится полимерный материал (селективный слой) (рис.1а). В последнее время в связи с созданием новых полимеров, обладающих более высокими значениями газопроницаемости, возрастает влияние подложки на газоперенос через композиционную мембрану. В частности, обнаружено, что в полимерных и неорганических мембранах с асимметричной пористой структурой может наблюдаться зависимость проницаемости газов и паров от направления переноса в мембране. Однако данный эффект, известный в литературе, как эффект асимметрии переноса (ЭАП), изучен недостаточно, так практически не исследовано влияние вязкого течения в пористой подложке на возможность возникновения ЭАП и его интенсивность.

Цель данной работы состоит в математическом моделировании газопереноса через композиционную мембрану с учетом вязкого течения газа в пористой подложке.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ

Для моделирования газопереноса через композиционную мембрану была использована модель сопротивления (МС), которая все более активно применяется для описания и анализа переноса газа в асимметричных и композиционных мембранах. В рамках данной модели газоперенос через композиционную мембрану моделируется эквивалентной электрической цепью, в которой электрический ток (газ) протекает через последовательные

независимые сопротивления, моделирующие соответствующие слои композиционной мембраны(рис.1b).

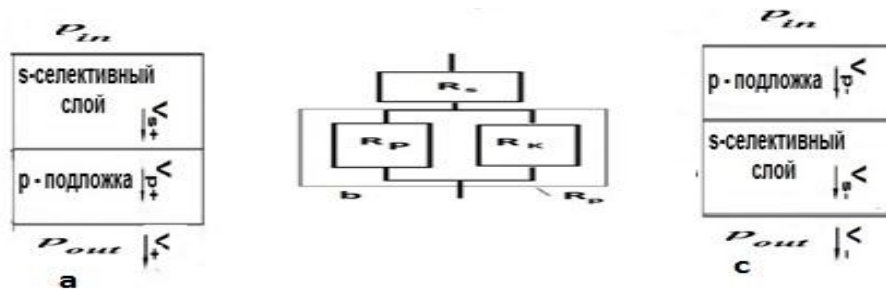


Рис.1. Схематическое представление композиционной мембраны при противоположных направлениях переноса (а, с) . Эквивалентная электрическая схема газопереноса в рамках модели сопротивлений (b). R_s и R_p - сопротивления газопереносу селективного слоя (s) и подложки (p) соответственно. R_k и R_p – сопротивления подложки кнудсеновскому и вязкостному течениям соответственно.

В рамках данной модели потоки газа от селективного слоя к подложке (рис.1a) описываются выражениями вида

$$V_{s+} = (p_{in} - p_+)/R_s, V_{p+} = (p_+ - p_{out})/R_{p+}, \quad (1)$$

где V_{s+} и V_{p+} - потоки газа через селективный слой и подложку соответственно, $R_{p+} = 1/Q_{p+}S_p$ и $R_s = 1/Q_sS_m$ – сопротивления подложки и селективного слоя газопереносу соответственно, s, p – индексы селективного слоя и подложки, Q_s, Q_{p+} - проницаемости селективного слоя и подложки соответственно, S_m и S_p - площади селективного слоя и всех поверхностных пор подложки, p_{in} –давление диффундирующего газа через мембрану (диффузانت), p_+ – давление газа на границе между селективным слоем и пористой подложкой в случае переноса газа от селективного слоя к подложке, p_{out} – давление, продиффундировавшего через мембрану газа (пермеат).

При противоположном направлении переноса через композиционную мембрану (рис.1c) потоки газа через соответствующие мембранные слои описываются выражениями вида

$$V_{p-} = (p_{in} - p_-)/R_{p-}, V_{s-} = (p_- - p_{out})/R_s$$

(2)

R_{p-} и Q_{p-} - сопротивление и проницаемость подложки, p_- – давление газа

на границе между пористой подложкой и селективным слоем в случае переноса газа от подложки к селективному слою.

На основе анализа решений уравнений (1)-(2) установлено, что только при наличии вязкого течения газа в подложке возможно возникновение эффекта асимметрии переноса. Показано, что интенсивность асимметрии переноса зависит от величины параметров, характеризующих отношения сопротивления селективного слоя к сопротивлениям подложки кнудсеновскому течению - $a = R_s/R_K$ и вязкому течению - R_s/R_p , а также от отношения p_{out}/p_{in} .

Показано, что интенсивность данного эффекта возрастает с увеличением сопротивлений подложки кнудсеновскому и вязкому течениям (рис.2).

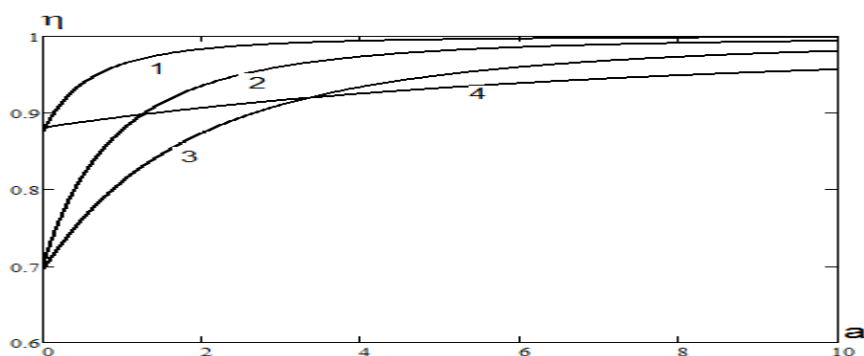


Рис. 2. Зависимость интенсивности асимметрии газопереноса η от $a = R_s/R_K$ при значениях R_s/R_p , равных 0.05(1), 0.25(2), 1(3), 10(4) при $p_{out}/p_{in} = 0.1$.

Так же установлено, что интенсивность асимметрии падает с убыванием перепада давления на мембране. Обнаружено, что величина потока газа через композитную мембрану при наличии эффекта асимметрии будет меньше, при газопереносе от селективного слоя к подложке.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00738).

Доклад 12

ОПИСАНИЕ ВХОДНОГО СИГНАЛА В ГАЗОВОЙ ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКЕ АДсорбЦИИ

Харитонов Т.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Ларин А.В.

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

Проблема описания входного сигнала в газовой проявительной динамике адсорбции при вводе адсорбтива шприцем является сложной задачей. Обычно входной сигнал задается приближенным образом. При этом используются более простые функции, например, прямоугольник. В [1] было изучено элюирование метана на слоях активированного угля разной длины. Для удельных удерживаемых объемов получено очень хорошее совпадение величин. Для эффективностей слоя адсорбента была внесена поправка, когда начальный сигнал был задан в виде прямоугольника, и также было получено хорошее совпадение величин эффективностей, рассчитанных для разных по длине слоев адсорбента. Таким образом, задача по учету начального сигнала в линейной динамике адсорбции решается.

Тем не менее, в некоторых случаях весьма желательно аналитическое описание входного сигнала. Например, в [2] была изучена кинетика адсорбции метана на металлоорганическом каркасе методом моментов. Моменты вычисляли как разность моментов, полученных на колонке с адсорбентом, с моментами, полученными на колонке, свободной от адсорбента. Для колонки без адсорбента нельзя было точно рассчитать величину статистических моментов. Это связано как раз с отсутствием аналитического описания моментов. Отсюда целью работы явилась попытка аналитического описания входного сигнала в газовой проявительной динамике адсорбции при вводе адсорбтива шприцем.

Эксперимент проведен на хроматографе «Цвет-100», детектор – катарометр. Скорость газа-носителя гелия составляла 39.5 см³/мин. Температура опыта была равна 24.2 ± 0.5 °C. Величина пробы метана составляла 0.1 см³. Один из результатов элюирования метана на колонке, свободной от адсорбента представлен на рисунке.

В [2] было обращено внимание на то, что характер кривой элюирования на колонке с адсорбентом тождествен с формой кривой, полученной на колонке без адсорбента. На представленном рисунке это также видно.

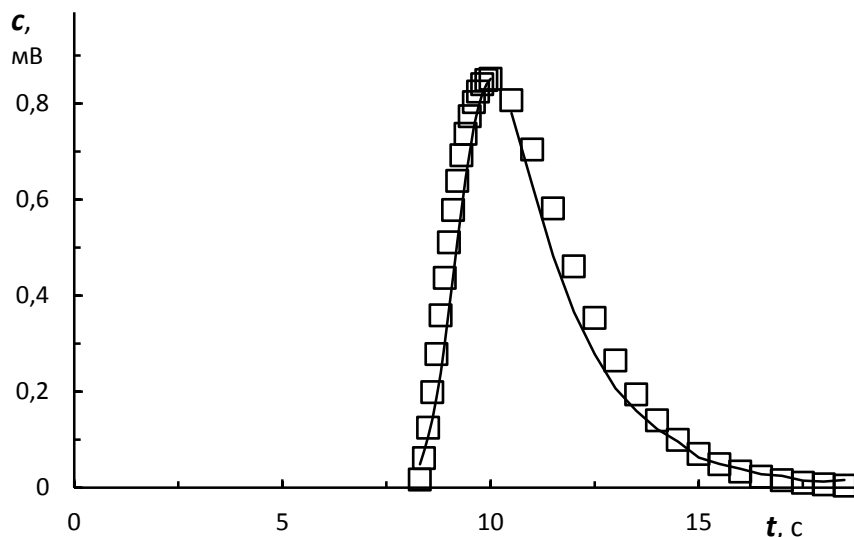


Рисунок. Кривая метана в потоке гелия, измеренная на колонке без адсорбента – сплошная кривая, и ее аппроксимации уравнением (1) – символы.

Кривые элюирования в модели слоя равновесной адсорбции описываются подынтегральным выражением гамма-функции Эйлера, которое имеет вид

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

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.

Для аппроксимации экспериментальных кривых, получаемых на колонке без адсорбента, на основе уравнения (1) был разработан алгоритм и написана программа с использованием языка QBasic.

Для экспериментальной кривой, измеренной на колонке без адсорбента, аппроксимация проводилась отдельно для левой и правой от максимума частей выходной кривой.

Для левой от максимума части кривой получено: $n = 3$, $b = 1.111$, $R^2 = 0.926$.

Для правой от максимума части кривой $n = 2.95$, $b = 0.975$ и $R^2 = 0.9485$.

Таким образом, для экспериментальных кривых, измеренных на колонке без адсорбентов показана возможность их аппроксимации с помощью подынтегрального выражения гамма-функции Эйлера. В дальнейшем планируется совершенствование алгоритма аппроксимации и получение новых данных по изменению n и b в зависимости от скорости подвижной фазы, температуры и конструкции испарителя хроматографа.

Полученные результаты могут быть полезны в исследованиях поверхности твердых материалов методом проявительной динамики адсорбции.

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

Литература:

А.В. Ларин, И.А. Полунина. Элюирование метана потоком гелия через активированный уголь. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 580-585.

А.В. Ларин, К.Е. Притчард. Эффективность слоя адсорбента в элюировании метана на металлоорганическом материале $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. // Колл. журн., 2016. Т. 78. № 3. С. 405-408.

Доклад 13

РАСЧЁТ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ПО ДАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТЕПЛОТАМ ВОДОРОДА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Никитин К.А., Сухачев Я.П.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический
университет» г. Иваново. afineevskiy@mail.ru

Был найден простой метод расчёта активности никелевого катализатора для модельных реакций гидрирования по зависимости теплоты адсорбции водорода от степени заполнения. Работа проводилась на примере реакции гидрирования малеата натрия скелетным никелевым катализатором в различных водно-спиртовых растворах с добавками гидроксида натрия.

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.

Для расчёта активности необходимо знать параметры: $K_{H \rightarrow A}$, A_{max} , K_{pois} , $\rho(\Delta_a H(H_2))$, для этого необходимо решить систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} A_1 = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H_1(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H_1(H_2), F_1[\Delta_a H_1(H_2)]) d\Delta_a H_1(H_2) dF_1[\Delta_a H_1(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H_1(H_2), F_1[\Delta_a H_1(H_2)]) d\Delta_a H_1(H_2) dF_1[\Delta_a H_1(H_2)]} - K_{pois} \cdot n_1(CDA) + A_{max} \\ A_2 = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H_2(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H_2(H_2), F_2[\Delta_a H_2(H_2)]) d\Delta_a H_2(H_2) dF_2[\Delta_a H_2(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H_2(H_2), F_2[\Delta_a H_2(H_2)]) d\Delta_a H_2(H_2) dF_2[\Delta_a H_2(H_2)]} - K_{pois} \cdot n_2(CDA) + A_{max} \\ A_3 = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H_3(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H_3(H_2), F_3[\Delta_a H_3(H_2)]) d\Delta_a H_3(H_2) dF_3[\Delta_a H_3(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H_3(H_2), F_3[\Delta_a H_3(H_2)]) d\Delta_a H_3(H_2) dF_3[\Delta_a H_3(H_2)]} - K_{pois} \cdot n_3(CDA) + A_{max} \\ \dots \\ A_z = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H_z(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H_z(H_2), F_z[\Delta_a H_z(H_2)]) d\Delta_a H_z(H_2) dF_z[\Delta_a H_z(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H_z(H_2), F_z[\Delta_a H_z(H_2)]) d\Delta_a H_z(H_2) dF_z[\Delta_a H_z(H_2)]} - K_{pois} \cdot n_z(CDA) + A_{max} \end{array} \right.$$

В результате можно рассчитать активность катализатора по найденным значениям параметров $K_{H \rightarrow A}$, $A_{\max}$, K_{pois} , $\rho(\Delta_a H(H_2))$ и по зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения. Такой расчёт может быть выполнен по уравнению:

$$A_{\text{calc}} = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H(H_2), F[\Delta_a H(H_2)]) d\Delta_a H(H_2) dF[\Delta_a H(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H(H_2), F[\Delta_a H(H_2)]) d\Delta_a H(H_2) dF[\Delta_a H(H_2)]} - K_{\text{pois}} \cdot n(Na_2S) + A_{\max}$$

, где A_i – активность катализатора в выбранном растворителе с заранее определенным количеством дезактивирующего агента [3, 4]; A_{calc} – рассчитанная активность катализатора по термохимическим данным, $[\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}]$ или $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}]$; $A_{\max}$ – рассчитанная максимальная активность катализатора для каждой пары катализатор-гидрируемое соединение, $[\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}]$ или $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}]$; CDA – дезактивирующий агент; $n(\text{CDA})$ – количество дезактивирующего агента, добавленного в систему на грамм катализатора, $[\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}]$; D – область адсорбции водорода на катализатор; $\Delta_a H(H_2)$ – теплота адсорбции водорода для каждой степени заполнения поверхности $\theta(H_2)$; $F[\Delta_a H(H_2)]$ – функция распределения водорода по теплотам, рассчитанная по уравнению: $\delta[\theta(H_2)]/\delta[\Delta_a H(H_2)]$.

Практическая часть работы по установлению теплот адсорбции водорода выполнена согласно плану НИР Научного совета РАН по физической химии на 2018 (№18-03-460-07).

Доклад 14

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ АДсорбЕНТОВ НА АДсорбЦИЮ ВОДОРОДА

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

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

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: fomkinaa@mail.ru

С целью разработки адсорбционных аккумуляторов водорода исследована адсорбция водорода на четырех образцах активных углей различающихся структурно-энергетическими характеристиками (табл.1). На основе Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина рассчитали предельные адсорбции паров водорода на этих активных углях при температуре кипения 20.38 К и давлении 0.101 МПа. Показано, что наибольшей адсорбционной способностью обладает адсорбент ФАС-2008, полученный жидкофазной полимеризацией фурфурола.

Для сравнения, на основе ТОЗМ с учетом линейности изостер адсорбции, рассчитана адсорбция водорода на модельном углеродном щелевидном микропористом адсорбенте при температуре 303 К и давлениях 10 и 20 МПа. Полученные экспериментальные и расчетные данные сопоставлены с данными при 101кПа, 20.38К. Наибольшая адсорбция водорода 7.9 % масс при 20 МПа, 300 К получена на углеродном модельном щелевидном микропористом адсорбенте на основе графенов [1. Фомкин А.А. Синицын В.А. // Защита металлов. 2008. V. 44, № 2. С. 163].

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

Адсорбенты	ПАУ-700	АУК	ФАС-3	ФАС-2008	Структура АУ 3:5[1] (расчет)
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.46	0.51	0.71	0.96	1.62
Эффективная ширина микропор, X_0 , нм	0.80	0.82	1.34	1.7 0	1.22

Адсорбция водорода (101 кПа, 20.38 К, расчет [6]), %масс	3.2	3.6	5.0	6.3	11.3
Адсорбция водорода (10 МПа, 303 К), эксперимент), %масс	0.7	0.8	1.0	1.4	5.3(10 МПа, 300 К)
Адсорбция водорода (20 МПа, 303 К), эксперимент), %масс	1.0	1.3	1.6	1.8	7.9 (20 МПа, 303К)

Здесь: W_0 - удельный объем микропор; X_0 - эффективная ширина микропор.
Из сравнения данных таблицы 1 следует, что адсорбцию водорода можно увеличить за счет синтеза углеродных микропористых адсорбентов с узким распределением пор по размерам, высоким удельным объемом микропор при сохранении оптимальной их ширины.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием по теме № 01201353185 и Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.

Толмачев А.М. (профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор хим. наук):

Поисковая работа, направленная на разработку метода адсорбционного аккумулялирования водорода. Показано, что для эффективного аккумулялирования водорода необходимы активные угли с узким распределением пор по размерам.

Доклад 15

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛЯТОРА В СИСТЕМАХ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

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

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

При длительном хранении сжиженного природного газа (СПГ) в изотермических резервуарах-хранилищах образуется избыток газовой фазы. В настоящее время для защиты данных систем хранения от повышения давления предусматривают две независимые автоматические разгрузочные системы: закрытую систему газосброса через регулировочные клапаны для сжигания на факеле и систему газосброса через предохранительные клапаны на свечу рассеивания непосредственно в атмосферу [1].

Для сохранения и последующего полезного использования образовавшегося в процессе хранения СПГ избыточного объема газовой фазы предлагается аккумулировать его с помощью адсорбционного аккумулятора, встроенного в конструкцию изотермического резервуара-хранилища СПГ. При этом скрытая теплота испарения СПГ используется для охлаждения адсорбционного слоя аккумулятора адсорбированного природного газа (АПГ) с компенсацией теплоты адсорбции. Выдача природного газа из аккумулятора АПГ в зависимости от ситуации может происходить за счет теплообмена системы с окружающей средой либо за счет повышения температуры с помощью предварительно установленного нагревателя.

В работе [2] аналитически показано, что сочетание процессов регазификации СПГ и заполнения аккумулятора АПГ является эффективным и перспективным методом утилизации эксергии СПГ. В зависимости от давления испарения и целевой температуры адсорбента общая эффективность использования эксергии может достигать 24%.

В работе [3] было проведено исследование MOF-структуры MIL-53(Al) в условиях совместного использования систем СПГ и АПГ. Данный адсорбент продемонстрировал чрезвычайно высокую выходную емкость равную $262,3 \text{ м}^3(\text{нТД})/\text{м}^3$ (м^3 газа при нормальных температуре и давлении на м^3 адсорбента),

которая определялась как разность между поглощением метана в условиях наполнения резервуара (159 К и 6 бар) и поглощением метана в условиях выдачи (298 К и 5 бар). Полученный результат для MIL-53(Al) открывает возможности для разработки эффективных адсорбционных систем, увеличивающих срок хранения СПГ. Однако MOF-структуры дороги и часто наблюдается нестабильность адсорбционной активности во времени. Поэтому поиск стабильных и высокоактивных адсорбентов метана является актуальной задачей.

В данной работе в качестве адсорбента рассматривается промышленный активный уголь AP-1 с целью оценить потенциал серийно выпускаемого адсорбента для совместного использования систем СПГ и АПГ. На рисунке 1 приведена зависимость удельного количества аккумулируемого метана на уплотненном адсорбенте AP-1 от давления при температуре 111,67 К. Структурно-энергетические характеристики активного угля AP-1 определены по изотерме адсорбции бензола при 293 К согласно теории объемного заполнения микропор [4]: удельный объем микропор $W_0 = 0,61 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристическая энергия адсорбции бензола $E_0 = 21,8 \text{ кДж/моль}$; средняя эффективная полуширина микропор $x_0 = 0,55 \text{ нм}$. Так как насыпная плотность адсорбента в исходном состоянии весьма мала, в данной работе удельное количество аккумулируемого метана на адсорбенте AP-1 при температуре 111,67 К пересчитано для адсорбента с увеличенной насыпной плотностью равной $0,7 \text{ г/см}^3$ – моноблочного адсорбента, изготовленного из активного угля AP-1 с добавлением полимерного связующего. Массовая доля полимерного связующего $x \approx 0,057$. Таким образом при давлении 101,35 кПа и температуре 111,67 К удельное количество аккумулируемого метана на уплотненном адсорбенте AP-1 составляет $256,4 \text{ м}^3(\text{нТД})/\text{м}^3$.

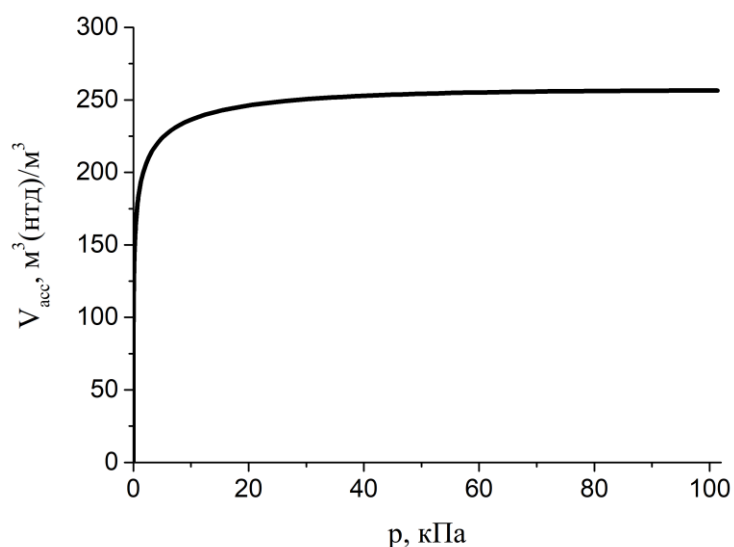


Рис. 1 – Зависимость удельного количества аккумулируемого метана на уплотненном адсорбенте AP-1 от давления при температуре 111,67 К

Следовательно, использование адсорбента AP-1 для адсорбции паров метана при температуре кипения может быть эффективным в системах с увеличенным сроком хранения СПГ.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием по теме № 01201353185 и Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.

Литература

1. СП 240.1311500.2015. Хранилища сжиженного природного газа. Требования пожарной безопасности. М.: МЧС России, 2015. 29 с.
2. E.A. Roszak, M. Chorowski Exergy analysis of combined simultaneous Liquid Natural Gas vaporization and Adsorbed Natural Gas cooling // Fuel. 2013. V. 111. P. 755-762.
3. Seo-Yul Kim, Jo Hong Kang, Seung-Ik Kim, Youn-Sang Bae Extraordinarily Large and Stable Methane Delivery of MIL-53(Al) under LNG-ANG Conditions // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 365. P. 242-248.
4. М.М. Дубинин Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 127 с.

Толмачев А.М. (профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор хим. наук):

Работа интересная и важная практически. В ней обосновано адсорбционное аккумулирование метана, выделяющегося в процессе хранения сжиженного газа. Показана эффективность метода, который может заменить экологически вредные методы, связанные с сжиганием или рассеянием метана в атмосфере.

Доклад 16

АДСОРБЦИЯ ПРОПАНА НА СУПЕРАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С ВЫСОКИМ ОБЪЕМОМ МИКРОПОР

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

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

Пропан, являясь продуктом переработки нефти, широко используется в разных отраслях промышленности и, в частности, при производстве важных промышленных продуктов, таких как полипропилен. Другим источником пропана может быть природный газ, в котором содержание пропана может достигать 10 масс %. Выделение пропана из природного газа из-за высоких объемов добываемого газа может быть экономически выгодным, не смотря на малость его содержания. Энергоэффективность природного газа при этом меняется не существенно. В связи с этим задача адсорбционного выделения пропана из природного газа является актуальной проблемой.

В работе исследована адсорбция пропана на микропористом углеродном адсорбенте с высоким объемом микропор (АС-НВ).

Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента АС-НВ, определенные по ТОЗМ по азоту при 77К .

Удельный объем микропор, ($W_0 = W_{01} + W_{02}$), см ³ /г	1.44
Удельный объем микропор первой моды, W_{01} , см ³ /г	0.94
Удельный объем микропор второй моды, W_{02} , см ³ /г	0.50
Стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу первой моды, $E_{01(C_6H_6)}$, кДж/моль	15,6
Стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу второй моды, $E_{02(C_6H_6)}$, кДж/моль	4,3
Диаметр микропор первой моды, X_{01} , нм	1,5
Диаметр микропор второй моды, X_{02} , нм	3,5
Удельная поверхность по азоту $S_{БЭТ}$, м ² /г.	2520

Пересчет характеристических энергий с азота $E_{01(N_2)}$; $E_{02(N_2)}$ на стандартный пар бензол $E_{02(C_6H_6)}$ осуществляли по уравнениям

$E_{01(C_6H_6)} = E_{01(N_2)}/\beta$, $E_{02(C_6H_6)} = E_{02(N_2)}/\beta$, где $\beta = 0.33$ – коэффициент подобия; $X_0 = 24/E_{01(C_6H_6)}$.

На микропористом углеродном адсорбенте AC-NW исследована адсорбция пропана при давлениях до 1 МПа и температурах 303К, 313К, 323К, 333К. Максимальная величина адсорбции пропана при температуре 303 К и давлении 1 МПа составляет 21.6 ммоль/г. На основе полученных данных построены изостеры адсорбции, и рассчитаны дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции пропана. Теплота адсорбции пропана в начальной области заполнения микропор составляет 27.7 кДж/моль и не изменяется с увеличением заполнения до ~6 ммоль/г, а затем постепенно снижается и при адсорбции 18 ммоль/г составляет 25.3 и 23.7 кДж/моль при температурах 303 К и 333 К соответственно.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием по теме № 01201353185 и Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.

По мнению Алехиной М.Б. (профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор хим. наук): Работа актуальна и рекомендуется к публикации.

Доклад 17

**АДСОРБЦИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ ПРОПАНА И МЕТАНА НА
МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С ШИРОКИМ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОР ПО РАЗМЕРАМ**

Артамонова С.Д., Прибылов А.А., Пулин А.Л., Ю.М. Немчинов, Фомкин А.А.

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

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

e-mail: fomkinaa@mail.ru

Пропан, являясь продуктом переработки нефти, широко используется в разных отраслях промышленности и, в частности, при производстве важных промышленных продуктов, таких как полипропилен. Другим источником пропана служит природный газ, в котором содержание пропана может достигать до 10 масс %. Выделение пропана из природного газа благодаря высоким объемам добываемого газа может быть экономически выгодным, несмотря на его невысокое содержание. Энергоэффективность природного газа при этом не меняется существенно. В связи с этим задача адсорбционного выделения пропана из природного газа является актуальной проблемой.

Целью данной работы являлась оценка адсорбционной активности нового микропористого углеродного адсорбента AC-NW с высоким объемом микропор ($1.44 \text{ см}^3/\text{г}$) для разделения метана и пропана в условиях, приближенных к давлению в газопроводе.

В работе приведены экспериментальные и расчетные данные индивидуальной адсорбции пропана и метана на данном адсорбенте при температуре 303 К. Проведены расчеты равновесной бинарной адсорбции этих газов при 5%-ом объемном содержании пропана в смеси и общем давлении до 10 МПа с использованием уравнения адсорбции Ленгмюра. Сделано заключение о возможности разделения пропана и метана на адсорбенте AC-NW.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием по теме № 01201353185 и Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.

По мнению Алехиной М.Б. (профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор хим. наук): Работа актуальна и рекомендуется к публикации.

Доклад 18

АДСОРБЦИЯ ЭТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С БИМОДАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ МИКРОПОР ПО РАЗМЕРАМ

Прибылов А.А., Пулин А.Л., Фомкин А.А.

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

Этан широко используется в промышленности для получения полиэтилена. Содержание этана в природном газе отдельных газовых месторождений России достигает 14 об %. Сжигание этана в составе природного газа, с учетом громадных объемов используемых в энергетике, экономически невыгодно. Поскольку содержание этана в природном газе в целом невелико, его извлечение не приведет к существенному изменению теплоты сгорания природного газа. Поэтому важной и актуальной является задача извлечения этана из природного газа. Для выделения этана должны быть использованы технологии, обладающие высокой селективностью.

В связи с этим перспективными могут быть процессы адсорбционного разделения газовых смесей, содержащих этан. Целью настоящей работы является исследование адсорбции этана на наиболее активном адсорбенте - в микропористом активном угле.

При давлениях до 4 МПа и температурах 303К, 313К, 323К, 333К исследована адсорбция этана на микропористом углеродном адсорбенте АС-НВ с бимодальной микропористой структурой (удельный объем микропор по ТОЗМ $W_0=1.44$ см³/г; диаметр микропор первой моды $X_{01}=1.5$ нм; диаметр микропор второй моды $X_{02}=3.5$ нм; удельная поверхность $S_{БЭТ}=2520$ м²/г). Максимальная величина адсорбции этана достигает 25 ммоль/г. Построены изостеры адсорбции и рассчитаны зависимости дифференциальных мольных изостерических теплот адсорбции этана от величины адсорбции при температурах 303К, 313К, 323К, 333К. Теплота адсорбции этана 23 кДж/моль постоянна в начальной области заполнения микропор до ~7 ммоль/г, а затем плавно снижается до 18 кДж/моль при 25 ммоль/г при 303 К и до ~8 кДж/моль при 24 ммоль/г при 333 К.

Высокая дифференциальная теплота адсорбции этана (23 кДж/моль) и емкость (25 ммоль/г) микропористого активного угля, позволяют разработать

физико-химические подходы для решения задачи выделения этана из природного газа.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием по теме № 01201353185 и Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.

По мнению Алехиной М.Б. (профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор хим. наук) работа актуальна и рекомендуется к публикации.

Доклад 19

МОДЕЛИ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ФОСФАТ-ИОНОВ НА ДИАТОМИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ГИДРОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Дацко Т.Я.^а, Зеленцов В.И.^а, Смолянский А.С.^б

*Институт Прикладной Физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, 2028МД,
Кишинев, Молдова*

^б*Филиал Акционерного общества «Научно-исследовательский
физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», г. Москва, 105064, Россия*

Email:datsko.tatiana@yandex.ru

На сегодняшний день увеличение выбросов фосфат - содержащих сточных вод в природные водоемы привело к эвтрофикации – повышенному содержанию питательных веществ, ведущей к бурному размножению сине-зеленых водорослей, уменьшению популяции водных живых организмов и ухудшению качества воды, что стало глобальной проблемой. Чтобы уменьшить усиление эвтрофикации, необходимо контролировать и снижать уровень фосфатов в сточных водах перед их сбросом в окружающую среду.

Среди ряда стратегий адсорбционный процесс считается одним из самых эффективных для удаления различных загрязнителей в воде. В связи с этим продолжаются поиск и создание новых недорогих адсорбентов, повышения эффективности удаления адсорбентов и разработка идеальной адсорбционной системы.

Мезопористые кремнеземистые минералы, такие как диатомит, благодаря большой площади поверхности, и наличию ряда других важных свойств являются практически идеальной подложкой для прививки функциональных материалов, например, соединений алюминия, обладающих повышенной способностью к удалению фосфатов. Характеристика и эффективность адсорбента может быть изучена по данным изотермы адсорбции, которые могут быть получены путем серии экспериментальных испытаний в лабораториях. Моделирование данных изотермы адсорбции является важным способом прогнозирования и сравнения показателей адсорбции, что имеет решающее значение для оптимизации адсорбции, выяснения механизмов, определения емкости адсорбентов и эффективного проектирования адсорбционной системы.

При моделировании адсорбционных данных обычно используются несколько моделей изотермы, такие как Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радushкевича и др.

За последние несколько десятилетий исследователи обнаружили, что проще оценить параметры изотерм с помощью линейного анализа. Между тем было также обнаружено, что моделирование с помощью линейного анализа может привести к расхождению между расчетными и экспериментальными данными. Разница в осевых настройках линейных уравнений (каждой отдельной модели изотермы) может изменить результат линейного процесса регрессии, тем самым влияя на определение параметров модели. Тогда как в нелинейном анализе все изотермы сравниваются на одной и той же абсциссе и ординате, что позволяет избежать таких ошибок линеаризации. Нелинейная регрессия обычно включает в себя минимизацию или максимизацию распределения ошибок (между экспериментальными данными и прогнозируемой изотермой) на основе ее критериев сходимости.

В данном сообщении приводится сравнение методов линейной и нелинейной регрессии для оценки трех моделей (Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича) для изотермы адсорбции фосфат-ионов на диатомите, модифицированном гидроксидом алюминия (ДАI).

Рассчитанные константы изотермы для адсорбции фосфат-ионов сорбентом ДАI и соответствующие им значения коэффициентов детерминации, R^2 по линейному и нелинейному методу представлены в таблице.

В соответствие с R^2 и средней стандартной ошибкой для каждого параметра модель Ленгмюра наилучшим образом соответствовала экспериментальным данным, как по линейному, так и по нелинейному анализу, в то время как модель Фрейндлиха была наихудшей. R^2 для линейного метода модели изотермы Ленгмюра (0,9296) и для модели Фрейндлиха (0,7787) были ниже, чем соответствующие R^2 , полученные методами нелинейного анализа (0,9852) и (0,8080), соответственно.

Таблица. Анализ параметров адсорбционных изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича для изотермы адсорбции фосфат-ионов на (ДАI) методом линейной и нелинейной регрессии ($a_{\text{м эксп.}} - 3,00 \text{ мгР/г}$).

Линейный метод				Нелинейный метод	
Модель	Параметры	Значение	Ср.ошибка	Значение	Ср.ошибка
Ленгмюра	a_m (мгР/г)	3,170	0,052	2,972	0,006
	K_L (л/мгР)	6,180	1,581	9,432	1,174
	R^2	0,9296		0,9852	
Фрейндлиха	K_F	1,984	1,115	2,121	0,179
	n	4,319	2,049	5,927	1,440
	R^2	0,7787		0,8080	
Дубинина-Радushкевича	a_m (мгР/г)	2,946	1,035	2,919	0,060
	K_D (моль ² /кДж ²)	0,022	0,001	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$9,29 \cdot 10^{-9}$
	R^2	0,9847		0,9832	

Значения же стандартных ошибок для каждого параметра, полученного в линейных моделях изотерм значительно выше, чем в нелинейных моделях.

Хотя значение R^2 для линейной модели Дубинина-Радushкевича (0,9847) было несколько выше, чем для нелинейной (0,9832), значения средней ошибки для каждого параметра в линейном анализе и для данной модели значительно выше, чем те, которые определены в нелинейном анализе.

Отсюда следует, что для данной адсорбционной системы, т.е. ДАІ – фосфат-ионы, результаты, полученные из линейной аппроксимации изотермических моделей могут привести к расхождению и нелинейные модели изотермы являются более адекватными и жизнеспособными при моделировании данных изотерм адсорбции.

Работа выполнена в рамках институционального проекта 11.817.05.04А и при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-07-00524)

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

А.И. Везенцев (Д.т.н., профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии, Белгородского государственного национального исследовательского университета):

Исследование сорбционной способности материалов и математический анализ экспериментальных данных изотерм сорбции являются важной теоретической и практической задачей.

В работе представлены результаты сравнения применения методов линейной и нелинейной регрессии для оценки моделей Ленгмюра, Фрейндлиха

и Дубинина - Радужкевича для изотерм адсорбции фосфат-ионов на модифицированном гидроксидом алюминия диатомите.

Диатомит является мезопористым кремнеземистым материалом, который широко применяется для очистки воды сорбционным методом. Также известно, что существуют методы повышения сорбированной емкости диатомита путем модифицирования его поверхности различными соединениями. Это важно для проектирования эффективной сорбционной системы.

Угрозов В.В. (профессор финансового университета при Правительстве РФ, д.физ.-мат.наук):

В данном сообщении выполнено сравнение методов линейной и нелинейной регрессии для оценки параметров трех моделей (Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радужкевича) для изотермы адсорбции фосфат-ионов на диатомите, модифицированном гидроксидом алюминия (ДАI). На основе анализа экспериментальных данных указанной адсорбционной системы, авторами показано, что использование нелинейной регрессии приводит к более адекватным оценкам, используемых изотерм адсорбции.

В качестве некоторых замечаний отмечу следующее:

Поскольку исследуемые изотермы нелинейны, очевидно было ожидать, что нелинейная регрессия даст более адекватные оценки параметров изотерм.

Из табл.1 не ясно, какова была точность экспериментальных измерений изотерм, чтобы их сопоставить с вычисленными ошибками параметров.

Авторам также следовало хотя бы привести сравнение адекватности описания с помощью теоретических изотерм сорбции с экспериментальными равновесными данными (хотя бы в таблице 1), с целью установления наиболее адекватной из моделей.

Вызывает некоторую настороженность столь больших отличий в оценках K_D , полученных методами регрессии, приведенных в табл.1.

В тексте имеется опечатка «... так и по нелинейному анализу, **в в** то время как модель Фрейндлиха...»

Однако, несмотря на отмеченные замечания, данное сообщение актуально, соответствует тематике конференции и может быть полезно специалистам в области адсорбции.

Полагаю, что сообщение может быть опубликовано в сборнике конференции.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ФТОРА МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПРИРОДНЫМ СОРБЕНТОМ

Зеленцов В.И.¹ Дацко Т.Я¹, Смолянский А.С.²

¹*Институт Прикладной Физики, ул. Академией, 5, 2028МД, Кишинев, Молдова*

²*РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, Россия*

E-mail: vzelen@yandex.ru

Исследование кинетики сорбции позволяет установить скорость достижения равновесия, определить максимальную емкость сорбента и высказать суждения о механизме адсорбции.

В работе проведено сравнительное исследование применимости кинетических моделей внешней диффузии, псевдо-второго порядка и внутричастичной диффузии для описания экспериментальных данных по адсорбции фтора на образцах исходного (TS) и модифицированного ионами алюминия трепела (TSM) [1].

Сорбцию фтора проводили в статических условиях при различном времени контакта адсорбента с раствором в ацетатном буфере при оптимальном $pH = 5,02$, дозе сорбента 4г/л, при комнатной температуре и исходной концентрации фтора 1,03 ммоль/л.

Количество поглощенного фтора, степень удаления и коэффициент корреляции R^2 определяли по стандартным методикам.

Величина адсорбции фтора на TSM при одной и той же концентрации фтора в воде (1,03 ммоль/л) больше, чем на TS на всем протяжении процесса. Процесс сорбции является двухфазным. Первая фаза - быстрая адсорбция, при которой за 10 минут удаляется более 90% фтора от общего его содержания в растворе.

Вторая фаза - медленная, которая происходит без заметного изменения величины сорбции в интервале 20-120 минут, указывая на установление сорбционного равновесия. Эта фаза связана с диффузией ионов фтора во внутренние поры сорбента.

Сорбционный процесс для большинства пористых тел, имеет сложный характер и протекает по нескольким стадиям. Предполагается, что при небольших концентрациях сорбата (не более 10 ммоль/ л) скорость сорбции

определяется диффузией ионов через жидкую пленку, окружающую поверхность частиц и рассчитывается по уравнению, которое характерно для внешнедиффузионных процессов:

$$\ln (1-F) = \gamma t, \quad (1)$$

где $F = a_t/a_m$, скорость достижения равновесия, a_t и a_m количество адсорбированных ионов (ммоль / г) при времени t и при равновесии, γ - коэффициент, связанный с диффузией ионов. Кинетические кривые сорбции фтора на трепеле были обработаны по этому уравнению.

Уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные данные по адсорбции фтора на TS и TSM только на начальных участках, т.е. в интервале времени 0 – (5 – 10) минут, что отвечает внешнедиффузионному механизму сорбции. В дальнейшем на скорость сорбции начинает влиять массоперенос ионов фтора в поры сорбента, т.е. действует внутридиффузионный механизм. Таким образом, на общую скорость фтора оказывает влияние и внешняя и внутренняя диффузия.

Внутричастичная диффузия, которая может лимитировать скорость процесса сорбции, выражается уравнением

$$a_t = K_{id} t^{0.5}, \quad (2)$$

где K_{id} – константа скорости внутренней диффузии, ммоль/г мин

Если лимитирующая стадия определяется внутренней диффузией, прямая проходит через начало координат. График a_t от $t^{0.5}$ (рис. не приводится) является мультилинейным не проходит через начало координат и описывается уравнением $a_t = K t^{0.5} + A$, (A – отрезок, отсекаемый продолжением прямой до пересечения с осью ОУ, он пропорционален толщине пленки, окружающей частицы сорбента).

Отрезок от начала координат и до первой экспериментальной точки описывает диффузию ионов фтора к поверхности трепела через жидкую пленку и отражает внешнедиффузионную кинетику. Следующий прямой участок характеризует внутричастичную диффузию. Это подтверждает вывод, что сорбционный процесс в системе TSM – F⁻ контролируется и внешней и внутренней диффузией. И наклоны этих прямых дают численные значения констант скорости внешней и внутренней диффузии фтора на TSM. (Таблица).

Концентрация фтора, ммоль/л	Внешняя диффузия		Внутричастичная диффузия		
	γ , 1/min	R^2	K_{id} , ммоль/g min	Parameter, A	R^2
1,03	$5,48 \cdot 10^{-2}$	0,9890	$8,01 \cdot 10^{-2}$	-0,063	0,9878

Для выявления вклада химической стадии в процесс сорбции экспериментальные кривые были промоделированы уравнением кинетики псевдо второго порядка в линейной форме, т.е. зависимостью t/a_t от t , параметры которой K_2 и a_m находили из наклона ($1/a_m$) и пересечения ($1/K_2 a_m^2$) прямой с осью ординат. Вычисленные по этой модели значения a_m оказались очень близкими к определенным экспериментально ($a_m = 0.239$ и $a_{exp} = 0.241$ ммоль / г, соответственно). На основании хорошей сходимости величин адсорбции, экспериментальных и рассчитанных по модели во всем временном интервале сорбции ($R^2 = 0.9978$) можно утверждать, что модель псевдо второго порядка хорошо описывает экспериментальные кинетические данные сорбции фтора на модифицированном трепеле. Это указывает на то, что взаимодействие ионов фтора с активными центрами поверхности трепела имеет химический характер. Величина энергии активации сорбции фтора на TSM, рассчитанная по уравнению Аррениуса оказалась равной 26.5 Кдж./моль. Это подтверждает, что в данной системе TSM-F⁻ сорбция фтора включает как процессы диффузии, так и химическую реакцию.

Литература

1. Zelentsov V. I., Datsko T. Ya., Brynza O. B. Study of fluorine adsorption on modified trepel. International Congress ARA37, Chişinău, 2013, Proc. p. 562-565.

Работа выполнена в рамках Институтского Проекта 15.817 02.07А и при поддержке РФФИ (проект № 17-07-00524).

Доклад 21

ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫЙ АККУМУЛЯТОР. РЕГУЛЯРНАЯ БИПОРИСТАЯ МОДЕЛЬ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА

^{1*}Чирков Ю.Г., ¹Андреев В.Н., ^{2**}Ростокин В.И., ¹Богдановская В.А.

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4*

²*Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ)
115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31,*

**e-mail: olga.nedelina@gmail.com*

***e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru*

ВВЕДЕНИЕ

Активный слой (АС) катода литий-кислородного аккумулятора (ЛКА) имеет сложную структуру пор. При разряде ЛКА в АС катода происходит накопление пероксида лития, который затем окисляется при заряде ЛКА. Пероксид лития – нерастворимое и не проводящее электроны вещество, оно блокирует поры АС и препятствует поступлению в них кислорода. Для успешной работы катода при разряде ЛКА в АС создают два кластера пор: кластер из макропор, он способен обеспечить транспорт кислорода и кластер из мезопор, в нем происходит образование пероксида лития. В модельных расчетах проводится оптимизация этой состоящей из двух кластеров структуры АС катода. Но даже после воплощения ряда теоретических рекомендаций, как свидетельствуют данные экспериментов, габаритные характеристики ЛКА при разряде (в частности, плотность тока i , мА/см^2 и емкость катода C , Кл/см^2) остаются низкими. Возникшие здесь трудности носят принципиальный характер и в рамках принятой ныне практики конструирования АС катода ЛКА не могут быть преодолены. Необходим новый взгляд на старые проблемы. Следует признать, что пока нет возможности совершенствовать работу каналов подачи в АС катода кислорода и ионов лития независимо. При попытке улучшить работу любого из этих двух каналов ухудшается функционирование другого канала. Поэтому-то и предлагается для АС катода ЛКА новая модель структуры – регулярная бипористая модель. Ее основное достоинство состоит в том, что в ней каналы подачи в АС катода кислорода и ионов лития разъединены, никак не зависят друг от друга. И это позволяет совершенствовать характеристики сразу двух каналов, независимо.

РЕГУЛЯРНАЯ БИПОРИСТАЯ МОДЕЛЬ

Предложенная нами модель структуры АС катода ЛКА рис.1) максимально проста. Имеется регулярный набор равновеликих крупных щелей толщиной δ (эти «макропоры» не «зарастают» пероксидом лития, поэтому это постоянно действующий канал для подачи в катод кислорода на большую глубину). Щели разделены между собой монопористыми слоями толщиной $2l$, в мезопорах которых и происходит образование пероксида лития. С одной из сторон, назовем ее фронтальной, АС катода граничит с газовой фазой, с поступающим из нее в катод кислородом, с противоположной, тыльной стороны АС катода граничит с электролитной камерой.

Все поры в катоде – и крупные, и мелкие – полностью заполнены электролитом – растворителем с ионами лития. В начальный момент процесса разряда ЛКА концентрация кислорода в электролите, находящемся в порах, нулевая. Затем начинается диффузионное проникновение кислорода в щели с последующим поступлением его в мезопоры пористых слоев. Будем полагать, что толщина пористого катода L , его высота $H = 1$ см (рис. 1).

Поясним теперь, каковы преимущества предложенной нами модели АС катода. Кислород попадает в АС катода по щелям, образование пероксида лития идет в пористых слоях. При этом функционирование каналов подачи кислорода по щелям и ионов лития по пористым слоям происходит совершенно независимо друг от друга. Увеличивая ширину щели δ , можно—увеличить количество кислорода, подаваемого в АС катода.

Еще можно по желанию развивать поверхность встречи кислорода в щелях с мезопорами в монопористых слоях. АС катода теперь представляет собой набор однотипных элементарных ячеек – щели и два примыкающих к ним монопористых

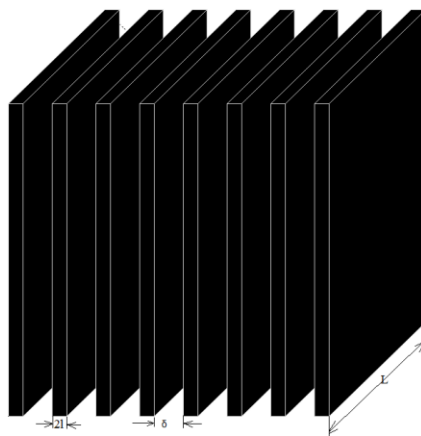


Рис.1. Регулярная бипористая модель структуры активного слоя катода литий-кислородного аккумулятора. Имеет место регулярное чередование пористых слоев толщиной $2l$, разделенных щелями размером δ . Толщина активного слоя L , его высота

$H = 1$ см.

полуслоя. Размер каждой ячейки $\delta + 2l$, а поверхность в ней, на которой молекулы кислорода из щели могут попасть в поры полуслоя $2HL$, таким образом, полная удельная поверхность, приходящаяся на 1 см^2 видимой поверхности АС катода, равна, очевидно, $2HL/(\delta + 2l)$. Если, допустим, толщина АС катода $L = 1$ см, $H = 1$ см, ширина ячеек $\delta = 1$ мкм, толщина полуслоя $l = 5$ мкм, то удельная приведенная поверхность встречи «газовой» среды (пространство щелей) с мезопорами будет равным $2/11 \times 10^{-4} = 1818$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для предложенной регулярной бипористой модели АС катода ЛКА предложены алгоритмы, позволяющие вести расчеты основных габаритных характеристик в процессе разряда: изменение профиля концентрации кислорода в щели, изменение со временем величины габаритного тока и емкости. Приведены примеры подобных расчетов и дано их обсуждение. Кроме того, установлена зависимость удельной емкости катода и времени проведения разряда от величины важнейшего параметра - константы процесса расхода кислорода k , которая определяет скорость образования пероксида лития.

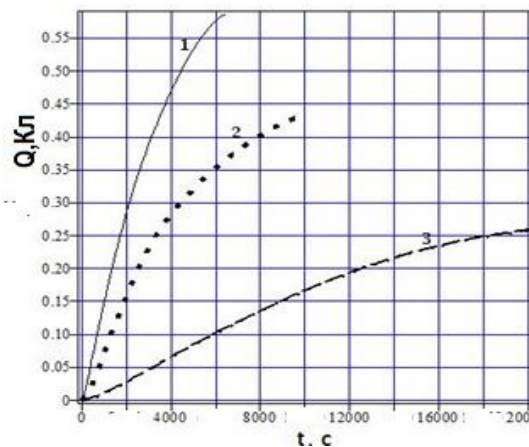


Рис.2. Зависимость от времени разряда катода ЛКА количества заряда, накопленного в отдельной элементарной ячейке (щель плюс два примыкающих к ней пористых полуслоя). k , см/с: 1 – 10^{-5} , 2 – 10^{-6} , 3 – 10^{-7} .

На рис.2 показано, как со временем разряда катода растет в отдельной элементарной ячейке регулярной бипористой модели (рис.1) заряд Q для трех произвольно выбранных нами значений константы процесса расхода кислорода k . Конечные значения зарядов для кривых 1–3, Кл: **0.5915; 0.4375 и 0.2641**.

Так как на квадратном сантиметре фронтальной поверхности регулярной бипористой модели число элементарных ячеек $n = 1/(\delta + 2l)$, соответственно, площадь, приходящаяся на отдельную щель $s = (\delta + 2l) H$, то величины удельной емкости C для трех катодов можно получить с помощью очевидной формулы:

$$C = Q/(\delta + 2l) H = Q n,$$

где $\delta + 2l = 11$ мкм – ширина элементарной ячейки модели, $H = 1$ см – высота пористого слоя (рис.1), поэтому для кривых 1-3 рис.2 мы имеем значения: **537.7; 397.7 и 240.1 Кл/см²**.

Удельная масса активного слоя катода (m) может быть рассчитана по формуле:

$$m, \text{ г/см}^2 = L [2l/(\delta + 2l)] (1 - g) \rho,$$

где для плотности углеродного материала выбрано значение $\rho = 2.2$ г/см³. Тогда, с учетом данных, приведенных в таблице 2, имеем для удельной массы величину - $m = 3.78 \times 10^{-2}$ г/см². И теперь приведенные значения C для кривых 1-3 рис.2 можно выразить с помощью формулы:

$$C, \text{ мАч/г} = C \times 10^3 / 3600 / (3,78 \times 10^{-2})$$

И окончательно для емкостей мы теперь имеем значения **3951.4; 2922.5 и 1764.4 мАч/г.**

Очевидно, что с уменьшением константы процесса расхода кислорода к емкость разряда падает, а продолжительность времени разряда растет. Для трех выбранных нами величин параметра k согласно данным расчета (рис.2) имеем для времени проведения разряда t , с. три значения: **6500; 9900 и 21136 с.**

Литература

1. Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И., Богдановская В.А. Регулярная бипористая модель активного слоя положительного электрода литий-кислородного аккумулятора. Электрохимия. 2019. Т.55, №9.

Вольфкович Ю.М. (з.н.с. ИФХЭ РАН, доктор хим. наук):

Хорошо известно, что литий – кислородного аккумулятора фактически не существует, поскольку при заряде нерастворимый непроводящий пероксид лития не окисляется до кислорода. В результате циклирования исследователи получают всего 2- 3 цикла с падающей емкостью, причем при заряде фактически происходит окисление электролита, а не образование кислорода. Поэтому в данных тезисах доклада вообще не рассматривался процесс заряда.

Поэтому я советую авторам заменить заглавие на следующее:
«ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫЙ ЭЛЕМЕНТ. РЕГУЛЯРНАЯ БИПОРИСТАЯ МОДЕЛЬ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ
СОРБЕНТОВ С БИОСПЕЦИФИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ**

Пьянова^{1,2} Л.Г., Корниенко¹ Н.В., Огурцова¹ Д.Н. Лавренов¹ А.В.

*¹Центр новых химических технологий Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук» (Омский филиал)*

644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, факс 8 (3812) 56-02-11,

e-mail: medugli@rambler.ru; medugli@ihcp.ru

*²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Омский государственный технический университет»,
644050, г. Омск, пр-т Мира, д. 11, факс.: (3812) 65-26-98; e-mail: info@omgtu.ru*

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

Для повышения селективности и увеличения активности углеродных сорбентов по отношению к токсичным соединениям необходимо наличие на их поверхности определенных «активных центров», способных к избирательной сорбции. Известно, что углеродные материалы проявляют антиоксидантные свойства за счет особенностей строения и содержания sp^2 -гибридизованных атомов углерода, способных выступать в качестве «ловушек» свободных радикалов. Особый интерес представляет направление, связанное с модифицированием углеродных сорбентов веществами с собственной биологической активностью в отношении активных форм кислорода. Это усиливает их антиоксидантные свойства.

В качестве исходного материала был использован углеродный мезопористый гемосорбент ВНИИТУ-1. Представлены методики синтеза

сорбента, модифицированного поливинилпирролидоном, поливинилпирролидоном совместно с бетулином, бетулином и молочной кислотой с последующей иммобилизацией лизоцима. Представлены физико-химические особенности модифицирования углеродных сорбентов.

Комплексом современных физико-химических методов изучены свойства модифицированных углеродных сорбентов: инфракрасная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, термогравиметрия, элементный состав. Исследованы антиоксидантные свойства образцов.

Изучены микробиологические свойства сорбентов. Показано, что сорбент, модифицированный молочной кислотой с последующей иммобилизацией лизоцима, проявляет высокую антибактериальную активность по отношению к патогенным микроорганизмам: *S aureus*, *P aeruginosa*, *K pneumonia*, *E coli*, смесь *Candida albicans*/ *E coli*.

Показано, что сорбенты, модифицированные молочной кислотой с последующей иммобилизацией лизоцима и поливинилпирролидоном совместно с бетулином проявляют повышенную антиоксидантную активность по сравнению с не модифицированным сорбентом.

Разработанные модифицированные углеродные сорбенты с биоспецифическими свойствами (антибактериальные, антиоксидантные) комплексного действия являются перспективным для сорбционной терапии и лечения инфекционных заболеваний различной природы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45, проект V.45.2.8 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук): Актуальность поставленной авторами задачи не вызывает сомнения, так же как и значимость полученных результатов для развития сорбционной терапии с использованием модифицированных углеродных адсорбентов.

**СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С
РЕГУЛИРУЕМЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Кряжев Ю.Г., Аникеева И.В., Гуляева Т.И.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54
email: carbonfibre@yandex.ru*

В предшествующих работах [1-3] был предложен метод получения пористых углеродных материалов (УМ) из поливинилхлорида (ПВХ) и других карбоцепных хлорполимеров, основанный на щелочном дегидрохлорировании исходного полимера и последующей термообработке, включающей развитие пористой структуры в образующемся углеродном материале с использованием различных активирующих агентов. Стадия химического дегидрохлорирования полимера необходима для удаления основного количества ковалентно связанного Cl^- из полимерных цепей с образованием реакционноспособных полимеров с системой сопряжения (поливиниленов), карбонизация которых с образованием углеродных структур происходит при относительно низких температурах 200-400 °С.

Данная работа посвящена исследованию влияния условий синтеза на текстурные параметры конечного пористого углеродного материала при использовании ПВХ как наиболее доступного хлорполимера, освоенного в крупнотоннажном промышленном производстве.

Дегидрохлорирование ПВХ под действием щелочи (KOH) осуществлялось в двух вариантах: 1) дегидрохлорирование в 1% растворе полимера в диметилсульфоксиде в присутствии гидроксида калия (20 °С); 2) механоактивированное дегидрохлорирование ПВХ в присутствии KOH с использованием высокоэнергетической центробежно-планетарной мельницы АГО-2 (ускорение шаров 60g, мощность вводимая шарами 100 Вт/г).

Следует отметить, что дегидрохлорирование ПВХ в растворе при комнатной температуре происходит в течение 6 часов, а для механоактивированного дегидрохлорирования в выбранных условиях достаточно нескольких минут.

Для карбонизации полученных поливиниленов проводили термообработку в среде инертного газа при 200 °С (2ч) и 400 °С (2ч). Для развития пористой структуры полученных УМ (при 800 - 900 °С) использовали активирующие агенты как окислительного (CO_2 , H_2O), так и восстановительного (H_2) характера.

Кроме того при использовании механоактивированного дегидрохлорирования была исследована возможность осуществления щелочной активации УМ, полученного при совместной механообработке ПВХ и гидроксида калия. Для этого продукт механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ подвергали термообработкам (без предварительной очистки от КОН) в среде аргона последовательно при 400 °С, 600 °С и 800 °С. Только после завершения термообработок продукт очищали от щелочи экстракцией водой в аппарате Сокслета.

Для всех полученных УМ были исследованы текстурные характеристики методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (табл. 1).

Таблица. 1. Параметры пористой структуры активированных углеродных материалов на основе ПВХ.

Метод дегидрохлорирования	Условия активации		$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{адс}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	D , Å	Доля мезопор, %
	Активирующий агент	T , °С					
в растворе	CO_2	900	1102	0,46	0,39	17	15
	H_2O		1080	0,57	0,39	21	32
	H_2		356	0,34	0,14	38	59
механо-активация	CO_2	850	470	0,45	0,12	38	73
	КОН	800	605	0,30	0,21	20	30

Как видно, природа активирующего агента оказывает существенное влияние на текстурные параметры получаемых пористых УМ. Так, в окислительных средах (H_2O , CO_2) образуются микро-, мезопористые УМ с удельной поверхностью более 1000 $\text{м}^2/\text{г}$ и с преобладающей долей микропор: при активации CO_2 доля мезопор составляет всего 15 %, при активации H_2O - 32 %. Активация в восстановительной среде (H_2) приводит к почти трехкратному снижению объема микропор, по сравнению с активацией CO_2 и H_2O , и это делает вклад мезопор более выраженным (около 60% от $V_{\text{адс}}$).

Влияние способа дегидрохлорирования также играет существенную роль – при углекислотной активации УМ, полученного карбонизацией поливинилена, образующегося при механоактивированном дегидрохлорировании ПВХ, формируется (микро-, мезо-) пористый материал с преобладающей долей мезопор (73%). Преобладание мезопор в таких УМ может быть обусловлено деструктивными процессами, характерными для механохимических синтезов (интенсификация взаимодействия образующихся углеродных структур со щелочными добавками; сопутствующее механоактивации локальное повышение температуры обрабатываемых веществ). Интересно, что в результате щелочной активации для продукта механохимического синтеза УМ, наблюдается преобладание микропор, но и вклад мезопор в адсорбционный объем остается весьма существенным (30%).

Полученные результаты представляют интерес для разработки методов синтеза востребованных пористых УМ, применительно к различным областям использования, например, в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, электродных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45.2.8 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

Литература

1. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Вып. 7. С. 90-94.
2. В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев, А.Б. Арбузов и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2016. 11. С. 2712-2717.
3. И. В. Аникеева, Ю. Г. Кряжев, А. Б. Арбузов и др. // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, Вып. 11. С. 1620-1625.

Вольфович Ю.М. (з.н.с. ИФХЭ РАН, доктор хим. наук):

Данная работа представляет существенный интерес. На мой взгляд, наибольший интерес в ней представляет результат, согласно которому при механоактивированном дегидрохлорировании поливинилхлорида (ПВХ), формируется (микро-, мезо-) пористый материал с преобладающей долей мезопор (до 73%). Создание углеродных сорбентов с такой большой долей мезопор может дать большой положительный эффект в области электрохимических суперконденсаторов и для емкостной деионизации воды.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ АДсорбЦИИ
2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

Кулайшин С.А.^а, Веденяпина М.Д.^а, Райская Е.А.^б, Бельская О.Б.^б,
Кряжев Ю.Г.^б

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

^бФГБУН Центр новых химических технологий ИК СО РАН
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: S.Kulaishin@mail.ru

2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) является одним из широко используемых гербицидов, как в сельском, так и в лесном хозяйстве [1].

Использование микропористых углеродных материалов для адсорбции 2,4-Д является эффективным [2]. Однако, ранее было показано, что и углеродные материалы с преобладанием мезопор, такие как Сибунит [3], а так же активированные угли на основе поливинилхлорида [4] обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к 2,4-Д.

В работе исследовали кинетику процесса адсорбции 2,4-Д на двух образцах углеродных адсорбентах типа Сибунит, отличающихся параметрами пористой структуры в результате разного времени окислительной газификации (активации) в среде водяного пара. Синтез мезопористых углеродных материалов МУМ-1 и МУМ-2 был осуществлен по описанной ранее технологии [5], когда слоями пироуглерода покрываются частицы технического углерода (ТУ), который служит темплатом и впоследствии удаляется в гидротермальных условиях путем обработки водяным паром (850 – 900 °С). Средний размер частиц ТУ для синтеза образцов МУМ составлял 18 нм. Для сравнительных характеристик нами был взят ранее исследованный для адсорбции 2,4-Д материал Сибунит (СИБ).

При проведении порометрических исследований было показано, что более продолжительная обработка газификацией образца МУМ-2 практически не

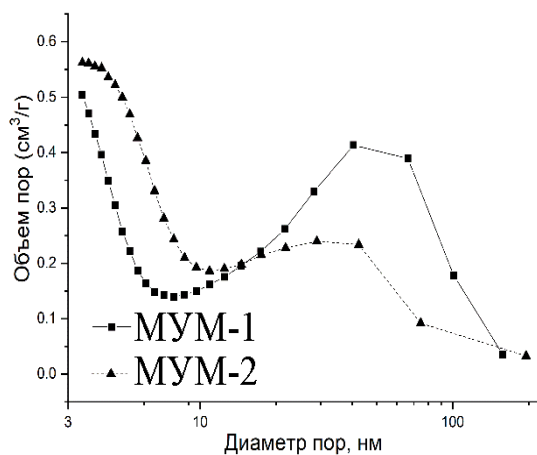


Рисунок 1. Распределение пор по размерам для образца до и после обработки водяным паром

влияет на величину удельной поверхности образцов (560-570 м²/г), но приводит к заметному перераспределению пор по размерам. Из рис. 1 следует, что образцы характеризуются бимодальным распределением, и доля пор размером больше 10 нм для образца МУМ-1 превышает 70 %. Для образца МУМ-2 наблюдается увеличение доли пор размером менее 10 нм от 30 до 50 %.

Определенный методом ВЖН объем пор в выше указанных образцах, как и значения среднего размера пор в диаметре убывают в ряду СИБ>МУМ-1>МУМ-2. При этом площадь удельной поверхности по ВЕТ в данном ряду возрастает.

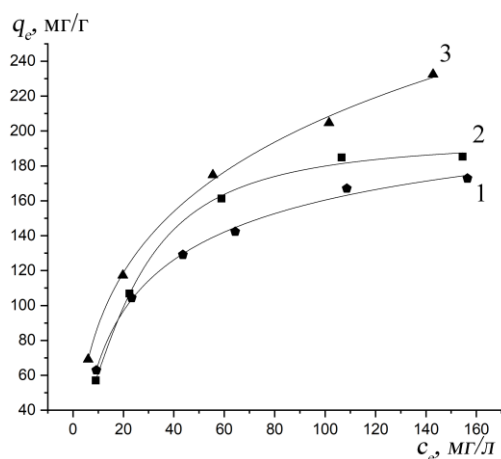


Рисунок 2 Изотермы адсорбции 2,4-Д на: 1-СИБ, 2-МУМ-1, 3-МУМ-2

Кинетику адсорбции 2,4-Д изучали по изменению концентрации 2,4-Д во времени. Величину адсорбции q (масса адсорбированного гербицида, приходящаяся на 1 г адсорбента) рассчитывали по формуле

$$q = (c_0 - c_t)v/m_c,$$

где m_c – масса адсорбента, г; v – объем раствора, л; c_0 и c_t – концентрации гербицида в начале эксперимента и в момент времени t в течение опыта, мг/л. Исходные

концентрации гербицида в проводимых исследованиях находились в интервале 25–200 мг/л, масса исследуемых образцов адсорбентов была равна 0.025 г. Адсорбция на образцах МУМ-1 и МУМ-2 протекает более медленно по сравнению с образцом СИБ [3]. Адсорбционное равновесие для этих образцов достигается, через 400 часов.

По экспериментальным данным были построены изотермы адсорбции. Сравнение изотерм (Рис. 2) показало, что образцы МУМ-1 и МУМ-2 в области Генри отличаются от изотермы, построенной для образца СИБ [3], что проявляется в большем наклоне изотермы относительно оси концентрации. Это

позволяет сделать предположение о более высокой степени адсорбционного сродства адсорбат – адсорбент образцов МУМ [6].

Анализ кинетических кривых проводили, предполагая протекание адсорбции по псевдопервому и псевдовторому порядку. Расчет кинетических параметров проводили с использованием программы MathCad, функции *miner*. Применялись уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Более высокие коэффициенты корреляции (R^2) показали соответствие протекаемых процессов уравнению второго порядка для всех образцов. Коэффициент корреляции (R^2) рассчитанный для уравнения Ленгмюра был наибольшим для всех образцов.

Определено, что перераспределение объема пор путем дополнительной активации образца МУМ-1 позволяет снизить объем мезопор, что приводит к увеличению адсорбционной емкости образца МУМ-2 по отношению к 2,4-Д.

Список литературы

1. *Knoppl D., Glass S. // Int Arch Occup Environ Health, 1991. V. 63. I. 5. P. 329.*
2. *Njoku V.O., Asif M., Hameed B.H. // Des Water Treat, 2014. V. 55. I. 1. P. 132.*
3. *Веденятина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А. и др. // ХТТ. 2018. № 1. С. 55.*
4. *Веденятина М.Д., Кряжев Ю.Г., Райская Е.А. и др. // ХТТ. 2017. № 4. С.36.*
5. *Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В. и др. // ХТТ. 2014. № 6, С. 26.*
6. *Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / Н.: Наука. 1999. С. 68.*

Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук): Работа актуальна и заслуживает внимания.

Доклад 25

АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ – НОВАЯ ПЕРСПЕКТИВА УГЛЕАДСОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В РОССИИ

Мухин В.М.¹, Королёв Н.В.²

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

E-mail: info@neorganika.ru

² – Угольная компания «Холдинг «Топпром», 654007, г. Новокузнецк,
ул. Н.С. Ермакова, д. 9а

E-mail: nvkorolev@mail.ru

Из опыта работы российских заводов по производству активных углей (АУ) следует, что шихтовые композиции обеспечивают более высокое качество готового продукта, т.к. одна марка исходного угля может работать на повышение механической прочности, а другая – обеспечивать более высокие адсорбционные свойства за счёт развития сорбирующих микропор.

Поэтому была предпринята попытка получения АУ на шихтовых композициях исходного каменного угля (КУ) разного происхождения в соотношении с пеком: 95% КУ: 5% пек. Всего было исследовано 4 комбинации шихтовых композиций.

Как и на однородных исходных каменных углях, так и в данном случае, сначала проводили термоокисление гранул воздухом при 300–350 °С в течение 3.0–3.5 часа, а затем их подвергали карбонизации при 600–750 °С со скоростью подъёма температуры 3-6 °С/мин и выдержкой при конечной температуре в течение 40 мин.

Активацию проводили при 850–870 °С водяным паром при расходе 6 кг на 1 кг продукта. Лучший результат дала шихтовая композиция из угля марок «Ж» и «СС» в соотношении 70:30, характеристика активного угля из которой представлена ниже:

- Массовая доля золы общей – 21,4%;
- Прочность при истирании – 85,0%;
- Насыпная плотность – 569 г/дм³;
- Адсорбционная способность: - по йоду – 87%,
- по метиленовому голубому – 92 мг/г;

- Суммарный объём пор – 0,59 см³/г;
- Объём микропор – 0,28 см³/г;
- ВЗД по бензолу – 69 мин.

В.В. Самонин (профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского государственного технологического института, доктор тех. наук):

Представленная работа связана с развитием технологического приема, заключающегося в использовании для получения активных углей шихтовой – смесевой композиции, с целью развития прочностных и сорбционных характеристик адсорбентов. В пользу поставленной работы говорит участие в ней представителей, как научной организации, так и производственной. Процесс получения активного угля был проведен по классической схеме.

Анализ характеристик полученного адсорбента показывает, что авторам удалось достичь высоких прочностных свойств углеродного адсорбента. При этом желательно снизить зольность получаемых углей и повысить их сорбционные свойства, например, по метиленовому голубому и объём микропор. Вероятно, это можно достичь при дальнейшей работе, так как авторы имеют определенный резерв по температуре активации, которая может быть повышена, например, до 900 С и прочности материала, что обеспечит развитие объема микропор и повышение сорбционной способности.

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМ ГАЗООЧИСТКИ АЭС

Мухин В.М., Гутникова М.А., Курилкин А.А., Прохорова А.В.

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

E-mail: info@neorganika.ru

Сорбент для решения задач улавливания радиоактивных газов и паров должен иметь развитую структуру тонких микропор, т.е. иметь объём микропор с размерами 10^{-14} м не менее $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$. 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 [1].

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

Для получения активных углей – основы вновь разрабатываемых поглотителей – исходное сырье подвергают карбонизации в атмосфере углекислого газа во вращающейся электропечи со скоростью подъема температуры $5-8^\circ\text{C}/\text{мин}$, с выдержкой при конечной температуре 450°C в течение 20 мин. Полученный карбонизат дробят и подвергают рассеву с выделением целевой фракции 1,7-3,4 мм. Затем проводят парогазовую активацию гранул, также во вращающейся электропечи при $870-900^\circ\text{C}$ до

развития суммарного объема пор 0,52-0,72 см³/г, что соответствует развитию объема микропор 0,35-0,52 см³/г. На основании полученных активных углей были изготовлены импрегнированные сорбенты путём их пропитки ДАБКО и KI. В таблице приведены результаты испытаний нового сорбента типа ВСК-5ИК и ранее выпускаемого сорбента типа СКТ-3ИК.

Как следует из табл. 1, сорбент типа ВСК-5ИК существенно (на порядок) превосходит сорбент типа СКТ-3ИК 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-3ИК 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.

Таблица - Адсорбционные и прочностные свойства сорбентов

Тип сорбента	Динамическая активность по стабильному молекулярно му йоду, г/дм ³	Коэффициент проницаемости по парам радионуклида йода-131, %	Время защитного действия (ВЗД) по парам бензола, мин	Прочность при истирании (ГОСТ 16188-70), %
ВСК-5ИК	52,6	0,0013	95	91
СКТ-3ИК	50,2	0,0100	62	69

Примечание: бензол – сорбционный аналог радиоактивного йодистого метила – CH₃I

Литература

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

В.В. Самонин (профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского государственного технологического института, доктор тех. наук):

Данная работа связана с решением важнейшей задачи – замене активного угля типа СКТ для нужд предприятий атомной промышленности для улавливания радиоактивных газов и паров. Проблема заключалась в том, что для данной цели требуются активные угли с микропорами с размерами 10-14 Å и их объемом не менее 0,35 см³/г.

В настоящем исследовании показано, что для этой цели могут применяться углеродные адсорбенты, получаемые из скорлупы орехов и косточек плодов, в связи с их высокой плотностью, что при определенных условиях активации позволит получать активные угля с заданной пористостью и высокими прочностными свойствами. Сравнение характеристик угля из скорлупы орехов и СКТ пропитанных ДАБКО и йодистым калием показало, что разрабатываемый адсорбент превосходит аналог как по сорбционным характеристикам, так по прочностным свойствам.

В дальнейших работах авторов хотелось бы увидеть возможности масштабирования данной технологии и обоснование возможности многотоннажного производства данного типа угля, удовлетворяющего нужды атомной промышленности, с экономической оценкой разрабатываемой технологии.

**СИНТЕЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЩЕЛОЧНОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК**

Аникеева И.В., Гуляева Т.И., Кряжев Ю.Г.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН,

г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54

email: irina_anikeeva@inbox.ru

Ранее был предложен подход к синтезу углеродных материалов из карбоцепных хлорполимеров, в частности, из поливинилхлорида (ПВХ), основанный на постадийном формировании углеродных структур [1-3]. На первой стадии осуществляется дегидрохлорирование в макроцепях под действием основания с образованием обогащенных углеродом полисопряженных структур – поливиниленов. Образовавшиеся поливинилены подвергаются термообработке (до 400 °С) с целью формирования углеродных структур.

Дегидрохлорирование ПВХ в растворе создает благоприятные возможности для введения наноразмерных модифицирующих добавок в состав полимерного прекурсора углеродных структур с целью синтеза углеродных материалов нанокompозитного типа.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности синтеза углерод-углеродных нанокompозитов при использовании указанного подхода. В качестве нанодисперстного компонента были использованы частицы наноглобулярного углерода (технический углерод П 267Э – НГУ) и графеноподобные частицы, образуемые оксидом графита (ОГ), получаемый по классической методике Хаммерса [4], и восстановленным оксидом графита (ВОГ), образующийся при «взрывном» восстановлении (700-750 °С) ОГ.

Наноразмерный углеродный компонент вводили в 1% раствор ПВХ в диметилсульфоксиде. Для стабилизации получаемой дисперсии использовали ультразвуковую обработку перед добавлением КОН. По завершении дегидрохлорирования ПВХ (20 °С, 6ч) полученный продукт - композицию поливинилена с наноразмерной углеродной добавкой осаждали в воду,

промывали водой, высушивали при 100 °С и подвергали термообработке в среде инертного газа до 400 °С. Образование углерод-углеродных нанокompозитов с наноразмерными углеродными частицами (наноглобулярные или графеноподобные структуры), распределенными в аморфной углеродной матрице, образуемой исходным полимером, было подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии.

Для развития пористой структуры в полученном нанокompозите проводили активацию CO₂ при 900 °С. Параметры пористой структуры углеродных материалов были определены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и приведены в таблице 1.

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

Модифицирующая добавка	S _{вет} , м ² /г	V _{адс} , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	D, Å	Доля мезопор, %
–	1102	0,46	0,39	17	15
НГУ	791	0,35	0,31	18	11
ОГ	1115	0,70	0,38	25	46
ВОГ	979	0,55	0,35	22	36

При активации нанокompозитов, содержащих графеноподобные частицы, характерно развитие и микропор и мезопор практически в равной степени. Так, в случае добавки частиц ОГ достигаются наибольшие значения удельной поверхности и удельного объема мезопор (объем микро- и мезопор становятся сопоставимы), для композитного материала с частицами ВОГ удельная поверхность становится несколько ниже, наблюдается преобладание микропор, но доля мезопор остается весьма существенной – 36 %. Для нанокompозитов со встроенными частицами НГУ не наблюдается существенного изменения соотношения микро- и мезопор по сравнению с углеродным материалом на основе ПВХ без модифицирующих добавок. Отмечается лишь некоторое снижение значений удельной поверхности и объема микро- и мезопор.

Наноккомпозит со встроенными частицами НГУ также является преимущественно микропористым.

Т.о. подтверждена возможность использования предложенного нами подхода к синтезу углерод-углеродных наноккомпозитов. Введение наноразмерных углеродных добавок в раствор ПВХ на стадии формирования из этого полимера обогащенных углеродом структур (дегидрохлорирование макромолекул с образованием поливиниленов) позволяет осуществлять синтез наноккомпозита путем встраивания наноразмерных добавок в углеродную матрицу, образуемую полимерным прекурсором. Следует отметить, что прямое встраивание наночастиц в углеродную матрицу затруднено, так как углеродные материалы нерастворимы и нетермопластичны. Между тем, синтез материалов наноккомпозитного типа является актуальным направлением современного материаловедения, поскольку в таких материалах сочетаются специфические свойства характерные для наноразмерных частиц и полезные свойства матрицы, в которой эти частицы распределены.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45.2.8 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

Литература

1. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, Н.В. Антоничева и др. // [Физикохимия поверхности и защита материалов](#). 2009. Т. 45. № 4. С. 366.
 2. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, Е.С. Мартыненко и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2015. 12. С. 2919.
 3. В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев, А.Б. Арбузов и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2016. 11. С. 2712-2717.
 4. Hummers W. S., Offeman R. E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
- Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук):** Работа актуальна, доказана эффективность методики синтеза композитных углерод-углеродных сорбентов, результаты должны быть представлены в Сборнике.

**СИНТЕЗ НОВОГО НАНОКОМПОЗИТА С АЗОТ-СОДЕРЖАЩИМИ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ, ВСТРОЕННЫМИ В ПОРИСТУЮ
УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ**

Запевалова Е.С.¹, Подъячева О.Ю.², Кряжев Ю.Г.¹

¹*Центр новых химических технологий института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск, ул. Нефтезаводская,
54, 644040; e.s.zapevalova@chemotmsu.ru*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090.*

Работа посвящена получению углерод-углеродных композиционных материалов на основе промышленно-доступного хлорполимера – хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ). Одним из перспективных видов наноразмерного компонента, встраиваемого в углеродную матрицу, являются мезопористые азот-содержащие углеродные нановолокна, в которых содержание азота может варьироваться от 1 до 10-15 мас. % (N-УНВ). Известно, что в N-УНВ на внешнюю поверхность волокон выходят множественные края графитовых плоскостей, в которых часть атомов углерода заменена на более реакционно-способные атомы азота [1].

Для получения нанокомпозигов, содержащих N-УНВ в объеме пористой углеродной матрицы, был использован описанный ранее метод синтеза углеродных материалов из карбоцепных хлорполимеров, основанный на щелочном дегидрохлорировании полимера с образованием поливиниленов (обогащенных углеродом макромолекул с системой сопряженных двойных связей) и последующими термообработками для формирования углеродных структур [2].

Для встраивания N-УНВ, синтезированных разложением этилен-аммиачной смеси на Ni-Cu катализаторе [1], в пористую углеродную матрицу в раствор ХПВХ в диметилсульфоксиде последовательно вводили стабилизированную ультразвуком дисперсию нановолокон в том же растворителе и гидроксид калия в качестве дегидрохлорирующего агента. После выдерживания смеси при 20 °С в течение 6 часов, образующийся продукт осаждали подкисленной водой, промывали до отсутствия Cl-ионов и

высушивали при 100 °С. Полученную композицию поливинилен - N-УНВ подвергали термообработке, включающей карбонизацию при 400 °С и углекислотную активацию при 900 °С.

На рисунке 1 приведено ПЭМ - изображение полученного материала. Видно, что углеродные нановолокна распределены в объеме аморфной углеродной матрицы.

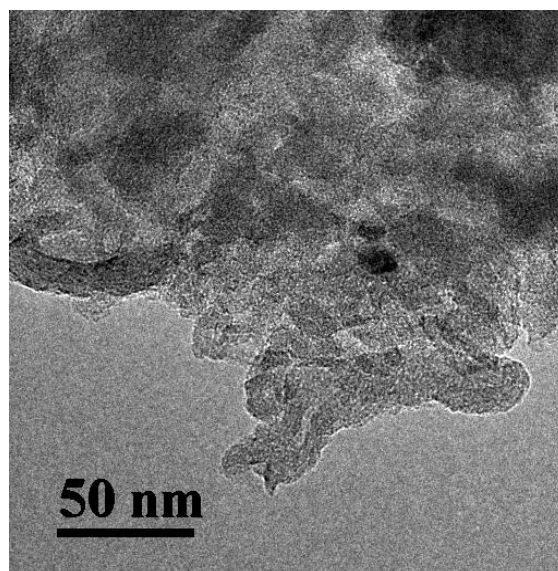


Рис.1. ПЭМ-изображение углерод-углеродного нанокompозита со встроенными в объем матрицы N-УНВ.

Как видно из таблицы 1, подобранные условия синтеза позволили получить пористые углеродные материалы (ПУМ) с развитым объемом как микро-, так и мезопор. Удельная площадь поверхности полученного нанокompозитного ПУМ превысила значение 1000 м²/г. При этом, полученный в аналогичных условиях ПУМ из ХПХВ без добавки N-УНВ характеризуется существенно меньшей удельной поверхностью (733 м²/г) и меньшей долей мезопор.

Таблица 1

Текстурные параметры исходных N-УНВ, углеродного материала на основе ХПВХ без добавок, а также композитов углеродный материал – N-УНВ*

Объект исследования	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	D _{мезо} , Å
3 мас. % N-УНВ	340	0.01	0.73	85

ПУМ из ХПВХ	733	0,21	0,25	172
ПУМ из композиции ХПВХ – 3% мас. N- УНВ	1100	0,45	0,61	160

*параметры пористой структуры получены методом низкотемпературной адсорбции азота

Полученные микро-, мезопористые углерод-углеродные нанокомпозиты со встроенными в матрицу углеродными нановолокнами могут представить интерес в различных приложениях, в частности, в качестве адсорбентов, носителей катализаторов и электродных материалов.

Авторы выражают благодарность М.В. Тренихину за исследование полученных материалов методом ПЭМ и Т.И. Гуляевой за определение параметров пористой структуры полученных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45.2.8 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

Список литературы

- [1] Shalagina A.E., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu., Kvon R.I., Ushakov V.A. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1808-1820.
- [2] Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. Низкотемпературный синтез sp^2 -углеродных структур с использованием полихлорвиниленов – реакционноспособных полимеров с системой сопряжения // Хим.тв.топл. – 2012. – № 5. – С.54

Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук): Работа актуальна и должна быть опубликована.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ДЛЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ЕЛОВЫХ ОПИЛОК

Хвиюзова (Романенко) К.А.¹, Богданович Н.И.¹, Анциферова Д.С.¹,
Мелехов В.И.¹

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

В статье показана возможность и условия получения микропористых углеродных адсорбентов методом термохимической активации одного из отходов переработки древесины. Приведено влияние температур предпиролиза и термохимической активации, а также дозировки активирующего агента на выход и адсорбционные свойства активного угля.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты, термохимическая активация, активный уголь, планированный эксперимент.

В условиях постоянного нарастания объема загрязнений в окружающей среде, быстрыми темпами растет потребление различных фильтрующих веществ. Наиболее распространенными и эффективными фильтрами являются фильтры на основе активированного угля.

Для производства углеродных адсорбентов (УА) с развитой и однородной пористой структурой все большее применение находит термохимическое активирование (ТХА) различных углеродсодержащих материалов [1-3].

В качестве исходного сырья мы использовали еловые опилки. На первом этапе провели предпиролиз (П/П) сырья при заданном интервале температур, в результате которого сформировалась первичная пористая структура угля-сырца. Затем провели активацию угля-сырца, используя в качестве активирующего агента гидроксид калия.

Адсорбционные свойства активных углей оценивали по адсорбции йода (I_2) и метиленового голубого (МГ) из стандартных водных растворов. Исследование пористой структуры полученных адсорбентов проводили на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020MP. В качестве газа - адсорбата использовали азот. Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета коэффициентов уравнений регрессии и построения поверхностей отклика [4], которые наглядно демонстрируют влияние режимных параметров на удельную

поверхность, адсорбционную активность активных углей. В таблице 1 представлены сравнительные данные некоторых образцов углей с требованиями ГОСТ.

Таблица 1 – Сравнительные данные АУ с требованиями ГОСТ

Наименование образца	Условия получения			Йодное число, мг/г	Удельная сорбция МГ, мг/г
	$T_{\text{П/П}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ТХА}}, ^\circ\text{C}$	$D, \text{г/г}$		
ОП - 4	460	710	120	2220,0	960,0
ОП - 8	460	710	180	2480,0	1455,0
ОП - 15	400	650	200	2350,0	1266,0
ОП - 20	400	650	150	2040,0	975,0
Требования ГОСТ				$\geq 800,0$	$\geq 225,0$

Как видно из таблицы 1 адсорбционные свойства полученных образцов превышают требования ГОСТ в 3 и более раза.

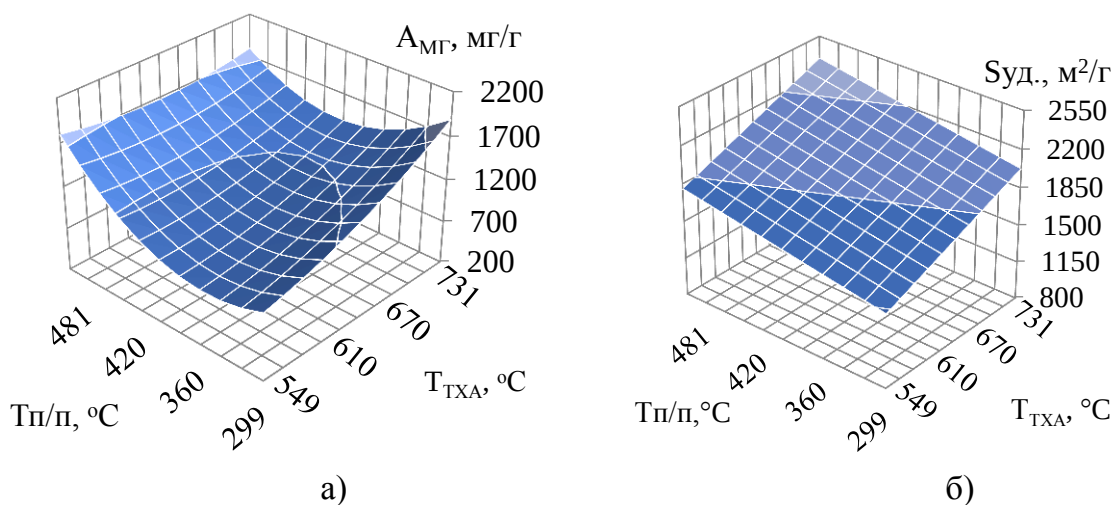


Рис. 1. Влияние режимных параметров на: а) осветляющую способность по МГ; б) на формирование удельной поверхности АУ

Наивысшая осветляющая способность АУ по метиленовому голубому (рис.1 а) достигается при наивысших температурах предпиролиза и термохимической активации. Увеличение дозировки активирующего агента целесообразно при максимальной и минимальной температуре предпиролиза.

Повышение температур термохимической активации опилок оказывают линейное и положительно влияние на формирование удельной поверхности синтезируемых активных углей (рис.1 б).

По результатам экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- на выход активного угля влияет температура предпиролиза, оптимальные значения 380 - 420 °С ;
- при высокой температуре предпиролиза получается уголь с высокими сорбционными свойствами;
- уголь с высокой активной поверхностью будет получен при максимальных температурах предпиролиза и термохимической активации данного интервала.

Список литературы

1. Богданович Н.И., Калиничева О.А., Добеле Г.В. Предпиролиз древесного сырья в синтезе активных углей с NaOH // ИВУЗ Лесной журнал. 2008. № 2. С. 117.
2. Бубнова А.И., Романенко К.А., Богданович Н.И., Формирование адсорбционных и структурных свойств углеродных адсорбентов пиролизом древесных отходов в присутствии NaOH // В сб. Тенденции развития техники и технологий – 215: сборник статей Международной научно-технической конференции. НДМ. Тверь. 2015. С. 25-29.
3. Романенко К.А., Богданович Н.И., Канарский А.В. // ИВУЗ. Лесной журнал. Архангельск. 2017 г. № 4. С. 162.
4. Богданович Н.И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах / Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Третьяков С.И., Жабин В.И. – Архангельск: изд. С(А)ФУ.– 2010. – 126 С.

Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук): Работа актуальна для развития методов получения эффективных адсорбентов и должна быть опубликована.

НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ ИЗ ПРИРОДНЫХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Дударев В.И., Драгунский А.В., Дударев Д.И.

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074, г.Иркутск, ул.Лермонтова, 83

E-mail:vdudarev@mail.ru

Сырьевая база ископаемых каменных углей применительно к получению нанопористых углеродных адсорбентов характеризуется сравнительной равномерностью распределения по территории страны и большими объемами. Из общих геологических запасов угля России в европейской части сосредоточено 473 млрд. т, или 8 %, в том числе на Урале – 21 млрд. т, или 0,3 %, и в восточных районах – 5281 млрд. т, или около 92 % .

Каменные угли основных угольных бассейнов марки Д и ДГ объединяет длиннопламенные угли с выходом летучих веществ выше 35-45 % и порошкообразным или слабо спекшимся коксовым остатком. Угли характеризуются влажностью W^t 8-16%. Благодаря такому количеству летучих веществ исходные угли можно использовать как для непосредственного получения дробленых адсорбентов путем карбонизации и активации, так и для производства формованных адсорбентов с широким спектром пористости и механической прочности. Летучие компоненты углей, распределенные по всему объему угольной массы, позволяют при карбонизации создавать равномерно развитую пористость. Размер пор может быть отрегулирован скоростью нагрева материала.

Для получения углеродных адсорбентов использованы длиннопламенные угли Черемховского бассейна разреза Черемховский и Кузнецкого бассейна шахты им. Ярославского. Состав и характеристики исходных длиннопламенных углей приведены в табл.1.

Таблица 1. Качественная характеристика длиннопламенных углей

Бассейн	Среднее содержание, %			Выход летучих веществ, %	Углерод %
	Влаги, W^r	Золы, A^r	Серы, S^o		
Черемховский	9,4	13,5	1,5	46,5	77,6
Кузнецкий	11,0	8,0	0,5	42,0	78,3

Строение угольного вещества длиннопламенных углей сложно и окончательно не определено. Полагают, что органическая масса угля состоит из разнообразной системы циклически- и линейно-полимеризованного углерода, смеси сложных и пространственно-структурированных высокомолекулярных соединений. Присутствие в угольной структуре гетероатомов (кислород, азот, сера) определяет, как правило, состав поверхностных соединений. Общее содержание гетероатомов превышает таковое для других типов углей, что является одной из предпосылок их применения для получения зерненных углеродных адсорбентов.

Нами использована технологическая схема, которая включала стадии подготовки, карбонизации и активации материала. На стадии подготовки исходные угли фракционного состава -100+25 мм отбирали по внешнему виду и дробили до рабочей фракции -50+25 мм. Навеску в количестве 1 кг подвергали термообработке в инертной засыпке в реторте с внешним электрообогревом. Скорость подъема температуры не превышала 1град/мин; регулировали скорость силой тока питающего трансформатора. Температуру регистрировали термопарой в комплекте с приборами Ш4500 и МР-64-02. Характеристические параметры определяли по методикам соответствующих государственных стандартов.

Оптимальную температуру карбонизации (600 °С) определили на основе дериватографических исследований. Активацию карбонизированного материала, дополнительно измельченного до фракций -5+2 и -2+0,5 мм, проводили во вращающейся и стационарной электропечах в парогазовой среде при 850 °С. Состав парогазовой среды моделировали с целью максимального приближения к активирующей среде, промышленного получения углеродных адсорбентов.

Модифицирование углеродных адсорбентов проводили кислородом воздуха при 400 °С и времени выдержки 30 мин. Анализ ИК-спектров активированного 2Д и окисленного 6Д углеродных адсорбентов показал, что в спектрах 2Д характеристические частоты функциональных групп кислотного типа выражены слабо. Широкая полоса в области 1650 см⁻¹ обусловлена колебаниями связей –C=C– ароматических колец. В спектре 6Д появляются полосы 1720 и 1530 см⁻¹, которые должны быть отнесены к валентным колебаниям С–О карбоксильных групп и карбонилам, связанным с соседними группировками водородной связью соответственно. В спектре 6Д имеются полосы 1460 и 1100 см⁻¹, которые можно отнести к деформационным колебаниям COOH-группы и к валентным колебаниям связей С–ОН. ИК-спектроскопические исследования подтверждают полифункциональный характер поверхности окисленного адсорбента и наличие на ней кислотных групп.

Результаты получения углеродных адсорбентов из длиннопламенных углей отражены в табл.2 и 3. Зерненные адсорбенты имеют механическую прочность на истирание в пределах 60-69 %. Достичь большей механической прочности путем варьирования скорости нагрева при карбонизации не удастся. В результате карбонизации в исходных углях значительно уменьшается количество летучих веществ и в 1,5-2 раза возрастает содержание зольных компонентов.

После парогазовой активации происходит дальнейшее увеличение зольности материалов и уменьшение выхода летучих веществ. Удельная поверхность углеродных адсорбентов довольно высокая, в пределах 320-620 м²/г. Более развита поверхность и пористость у адсорбентов на основе кузнецких каменных углей. Все адсорбенты имеют значительный объем макро- и микропор. При модификации поверхности кислородом воздуха (образцы 5Д и 6Д) происходит некоторое развитие мезопористости и снижение объема микропор. Вероятно, в результате окисления помимо образования поверхностных карбоксильных и гидроксильных групп происходит выгорание межпоровых перегородок, что сказывается на снижении суммарного объема пор.

Сорбция стандартных веществ (йода и метиленового голубого) показывает, что наибольшую сорбционную активность имеют образцы 2Д и 4Д. При

окислении этих образцов активность по йоду снижается на 60 мг/г, но вместе с тем возрастает емкость по метиленовому голубому. Если принять эти изменения за индикатор изменения катионо- и анионообменных свойств, то это может найти применение в промышленной практике для модифицирования углеродных адсорбентов.

Таблица 2. Состав и свойства углеродных адсорбентов на основе длиннопламенных углей

№ образца	Параметры карбонизата			Параметры активированного угля					
	Содержание золы, %	Выход летуч. вещ-в, %	Действ. плотность, г/дм ³	Обгар	Содержание золы, %	Выход летуч. вещ-в, %	Действ. плотность, г/м ³	Прочность, %	Удельная поверхность, м ² /г
1Д	25,8	6,0	1480	42	32,4	2,0	1340	62	500
2Д	10,1	5,8	1420	40	12,0	4,0	1320	68	560
3Д	26,6	4,4	1520	46,2	33,8	1,8	1370	61	520
4Д	10,2	5,6	1440	41	12,3	3,7	1320	69	620
5Д	26,6	4,4	1520	46,2	34,0	1,7	1320	60	510
6Д	10,2	5,6	1440	41	12,4	3,5	1290	67	600

Таблица 3. Пористость, сорбционные свойства и элементный состав углеродных адсорбентов из длиннопламенных углей

Номер образца	Объем пор, см ³ /г				Сорбционная емкость, мг/г		Элементный состав органической массы угля, %				
	V _Σ	V _{ма}	V _{ме}	V _{ми}	Йода	Метиленового голубого	Углерод	Водород	Азот	Кислород	Сера
1Д	0,55	0,29	0,05	0,21	480	23,0	95,9	0,9	1,0	0,8	1,4
2Д	0,65	0,33	0,05	0,27	550	25,0	96,2	1,0	1,5	0,6	0,7
3Д	0,57	0,28	0,06	0,23	500	24,0	96,0	0,8	1,0	0,7	1,5
4Д	0,67	0,30	0,12	0,25	600	28,0	96,4	1,1	1,6	0,3	0,6
5Д	0,55	0,31	0,09	0,15	490	27,0	93,3	0,7	1,0	3,7	1,3
6Д	0,65	0,33	0,14	0,18	540	32,0	93,5	0,9	1,6	3,5	0,5

В целом анализ результатов получения углеродных адсорбентов из длиннопламенных углей показывает, что лучшие параметры по прочности, пористости и сорбционной емкости наблюдаются у образцов на основе углей Кузнецкого бассейна. С образцами 2Д и 6Д проведены положительные испытания по сорбции ими тяжелых металлов из растворов.

*Работа входит в План Научного совета РАН по физической химии.
Регистрационный номер 18-03-460-09.*

Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук): Работа актуальна для развития сырьевой базы и методов получения эффективных углеродных адсорбентов для решения экологических задач, и должна быть опубликована.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА

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

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», наб.

Афанасия Никитина, 22, г. Тверь, Российская Федерация, 170026

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

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

E-mail: fomkinaa@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящего исследования являлось исследование адсорбционной деформации адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров бензола в неравновесных условиях при различных количествах вводимого вещества.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

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

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

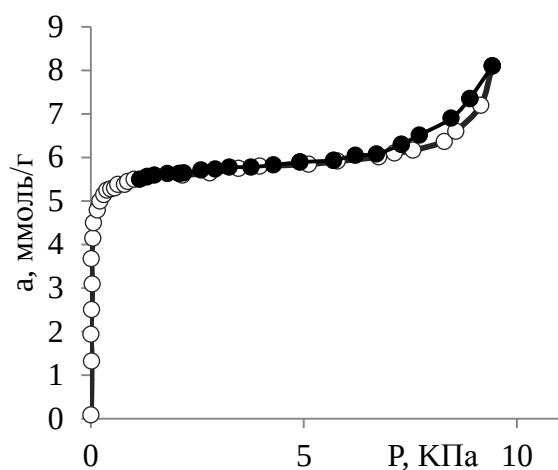


Рис. 1. Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К.

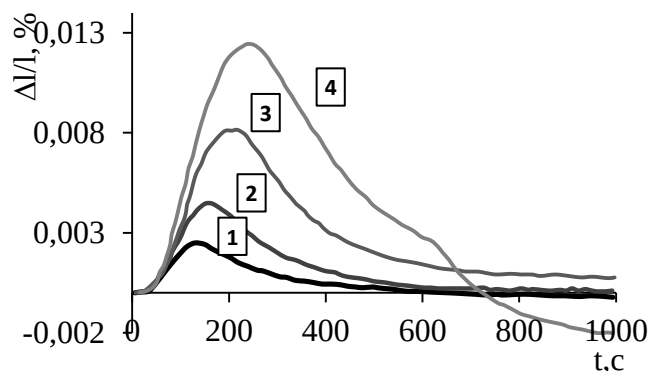


Рис. 2. Кривые сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола (t – время, сек). Количество введенного адсорбтива, мл:

1 – 0,075; 2 – 0,125; 3 – 0,25; 4 – 0,5. Температура эксперимента 573 К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

Как показывает рисунок 2, при всех вводимых количествах адсорбтива кривые сорбострикции имеют схожую форму: они проходят через максимум и возвращаются к нулевой исходной деформации по мере десорбции адсорбтива в проходящий газ-носитель. Заполнение основного объема микропор ответственно за формирование максимума волновой сорбострикции, величина которого определяется количеством вводимого в газ-носитель вещества. После достижения максимума сорбострикции за счет увеличения парциальной концентрации газа-носителя анализируемый компонент начинает постепенно вымываться, что приводит к плавному снижению степени деформации адсорбента и возвращению ее к исходной величине.

ВЫВОДЫ

В работе представлен анализ адсорбционной деформации адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров бензола в неравновесных условиях при различных количествах вводимого вещества.

ЛИТЕРАТУРА

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

Школин А.В. (в.н.с. Лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, кандидат хим. наук):

Работа посвящена одной из наиболее актуальных тем последних лет в теории адсорбции – адсорбционно-стимулированной деформации. Авторы представили результаты экспериментальных измерений адсорбционно-стимулированной деформации углеродного адсорбента ФАС-3 в динамических условиях при прохождении через адсорбент различных количеств паров бензола в потоке газа-носителя азота. Однако авторы работы ограничились описанием экспериментальных зависимостей. В результатах работы интересным было бы увидеть, как минимум, зависимость максимумов деформации и времени выхода на максимум кривой от количества вводимого вещества.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ АКТИВНЫМ ДРЕВЕСНЫМ УГЛЕМ

Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Третьяков С.И.

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

Эффективность применения нанопористых адсорбентов в различных процессах определяется кинетическими характеристиками адсорбционных систем. Исследование кинетики адсорбции позволяет определить продолжительность процесса, а, следовательно, размеры адсорберов и их производительность.

Массоперенос в углеродных адсорбентах является сложным процессом, связанным с неопределенной структурой пор, и для его описания обычно используется теория диффузии в капиллярах. Кинетические уравнения при постоянных коэффициентах внутренней диффузии достаточно хорошо изучены и для гранул адсорбента правильной формы получены аналитические решения уравнений.

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

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

где E – степень «недонасыщения», равная $1 - A/A^*$, A и A^* – текущая и равновесная адсорбция; B – коэффициент, определяемый экспериментальным путем; D – приведенный коэффициент внутренней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; τ – продолжительность адсорбции, с ; R – приведенный радиус частиц угля, м .

Логарифмируя уравнение (1), получим прямолинейную зависимость

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

Для проведения эксперимента использован активированный уголь [1], полученный из еловых опилок при температуре предпиролиза 400°C , температуре термохимической активации 750°C и дозировке щелочи 150 %.

Размерные характеристики активного угля, полученные на ASAP 2020 MP [2, 3], приведены в табл. 1. Кинетику процесса адсорбции определяли при

температуре 20 °С, 40 °С и 60 °С. В качестве адсорбтивов использовали пары растворителей, физические и термические показатели которых приведены в табл.2.

Таблица 1. Характеристики активного угля.

P/P ₀ = 0,05-1							
Уд.пов-ть	Уд.пов-ть микропор	Уд.пов-ть мезо- и макропор,	Уд.пов-ть мезопор (1,7-50нм),	V _{Σпор}	V _{микропор}	V _{микропор}	V _{мезопор} (1,7-50нм)
м ² /г	м ² /г	м ² /г	м ² /г	см ³ /г	см ³ /г	см ³ /г	см ³ /г
BET	T-plot, Carbon Black STSA	T-plot, Carbon Black STSA	ВНДес, Broekhoff- de Boer	BET	BET	T-plot, Carbon Black STSA	ВНДес, Broekhoff- de Boer
1387	1173	214	76	0,78	0,66	0,62	0,12

Таблица 2. физические и термические показатели растворителей.

Название	Молярная масса, г/моль	Плот- ность, (20°С) г/см ³	Энергия ионизации, эВ	Т. плав., °С	Т. кип., °С	Т. всп. °С
Пентан	72,15	0,6262	10,34±0,01	- 129,72	36,07	-49±1
Гептан	100,21	0,6795	9,92±0,1	-90,61	98,42	-20±1
Декан	142,29	0,7300	10,19±0,1	27,9	174,10	47±1
Метилэтил- кетон	72,12	0,8050	9,54±0,01	-86,3	79,60	-8±1
Бутанол	74,12	0,8100	10,04±0,01	-90,2	117,40	34
Этанол	46,07	0,7893	10,47±0,01	-114,3	78,40	13
Ацетон	58,08	0,7899	9,69±0,01	-95,0	56,10	-20
Вода	18,01	0,9982	-	0	99,97	-

Навеску активного угля по 0,1 г помещали в предварительно взвешенную корзинку, и оставляли в колбе, наполненной жидким адсорбтивом. Колбы находились в изотермических условиях. Взвешивание корзинки производили через 2, 4, 4 мин, в последующем каждый час в течение 3-4 часов и через 24 часа.

В условиях эксперимента парциальное давление паров адсорбтива практически равно давлению насыщенного пара и скорость массопередачи определяется массопереносом в порах адсорбента.

По опытным данным строили графики зависимости $\ln E$ от τ . Полученные зависимости получались близкими к прямой, следовательно, процесс адсорбции протекал по регулярному режиму, характерному для внутридиффузионной кинетики. По тангенсу угла наклона аппроксимирующих линий рассчитывали коэффициенты внутренней диффузии ($D \cdot 10^{-15}$, м²/с), значения которых приведены в табл. 3.

Расчетные значения кинетики адсорбции практически совпадали с экспериментальными данными при температурах 20 °С, 40 °С и 60 °С.

Таблица 3. Коэффициенты внутренней диффузии.

Температура °С,	Углеводороды			Кетоны		Спирты		Вода
	Пентан	Гептан	Декан	Ацетон	Метил-этил-кетон	Этанол	Бутанол	
20	1,94	0,76	0,12	1,54	1,27	1,12	0,46	0,37
40	-	0,74	0,67	0,57	0,53	2,57	1,15	1,16
60	-	0,20	1,22	-	0,29	1,29	1,31	1,27

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

ЛИТЕРАТУРА:

1. Богданович Н.И. Пиролиз технических лигнинов / Н.И. Богданович // ИВУЗ «Лесной журнал», 1998, № 2, с. 120-132.
2. Анализ пористой структуры активных углей термохимической активации с КОН еловых опилок / Шутова А.А., Романенко К.А. // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых – 2016: сборник материалов конференций / сост.Н.В. Баталова; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В.

Ломоносова. – Электронные текстовые данные. – Архангельск: ИД САФУ, 2016. – с.542-546.

3. 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.

Угрозов В.В. (профессор финансового университета при Правительстве РФ, доктор физ.-мат. наук):

К сожалению, авторами не указана цель выполненного исследования и его актуальность, что крайне затрудняет оценивать его актуальность и важность. Не очевидна и новизна полученных результатов из анализа кинетики сорбции активированного угля, полученного из еловых опилок, с помощью известного из литературы соотношения (1). В качестве дополнительных замечаний также отмечу :

Не ясна целесообразность приведения таблицы 2 для определения коэффициентов диффузии растворителей. Кроме того, название этой таблицы должно начинаться с большой буквы.

Целесообразно в самой таблице 3 указать единицы измерения коэффициента диффузии, а не в тексте.

Приведенные ссылки не самые современные.

В связи с вышеуказанным, хотя сообщение и соответствует тематике конференции и полученные данные по коэффициентам диффузии в рассмотренной адсорбционной системе могут представлять интерес для специалистов в области адсорбции, полагаю что ее следует в дальнейшем скорректировать с учетом указанных замечаний.

Доклад 33

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕНА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ АДСОРБЦИИ НА АУВ «АКТИЛЕН-Б» В УСЛОВИЯХ НАВЯЗАННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

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

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

Оптимизация процессов адсорбционного поглощения проводится по соотношению: степень использования сорбента (т. е. его емкость) - скорость установления сорбционного равновесия (быстрота протекания процесса). Решение включает в себя подбор гидродинамических параметров и выбор наиболее подходящего адсорбента. С последней точки зрения большой интерес вызывают активированные углеродные волокна (АУВ). Имея относительно регулярную текстуру и почти полностью доступную поверхность, они показывают в сорбционных процессах уникальные массообменные свойства.

С другой стороны, для интенсификации сорбционных процессов используется принудительное навязывание системе межфазного электрического потенциала, что вызывает необходимость изучения ее массообменных характеристик в этих условиях. Целью нашей работы явилось исследование влияния межфазного потенциала на динамику адсорбции – десорбции в системе: бензойная кислота – АУВ «Акtilен – Б».

Параметры пористой структуры используемого адсорбента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры пористой структуры адсорбента

Образец	Удельный объем пор, см ³ /г				r, нм	S _{уд} , м ² /г
	V _Σ	V _{ми}	V _{ме}	V _{ма}		
АУВ-Б	0,400	0,400	–	–	0,400	700

Физико-химические свойства адсорбата представлены в таблице 2.

Таблица 2 Физико-химические свойства адсорбата

Адсорбат	Молярная масса, г/моль	pK _a	Молярный объем, см ³ /ммоль	Растворимость, ммоль/л
C ₆ H ₅ COOH	122,12	4,2	0,1136	22,11

Поскольку в водных растворах бензойная кислота находится в виде смеси ионов и молекул, мы изучали их поведение отдельно: ионов – в щелочных растворах ($\text{pH} = 9$), молекул – в кислых ($\text{pH} = 2$). Нами были получены изотермы адсорбции молекул и ионов бензойной кислоты на АУВ «Актилен – Б», т.к. информация, даваемая изотермой, необходима в дальнейшем при расчете коэффициентов массопереноса. Адсорбцию в динамических условиях изучали на колонке с разделенными мембраной катодным и анодным пространствами. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую проволоку, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Потенциал задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. По предварительным опытам было выбрано значение скорости потока 0,5 мл/мин. Параметры массопередачи были рассчитаны по методу [1, 2].

Фронтальные выходные кривые адсорбции ионов бензойной кислоты при различных потенциалах приведены на рисунке.

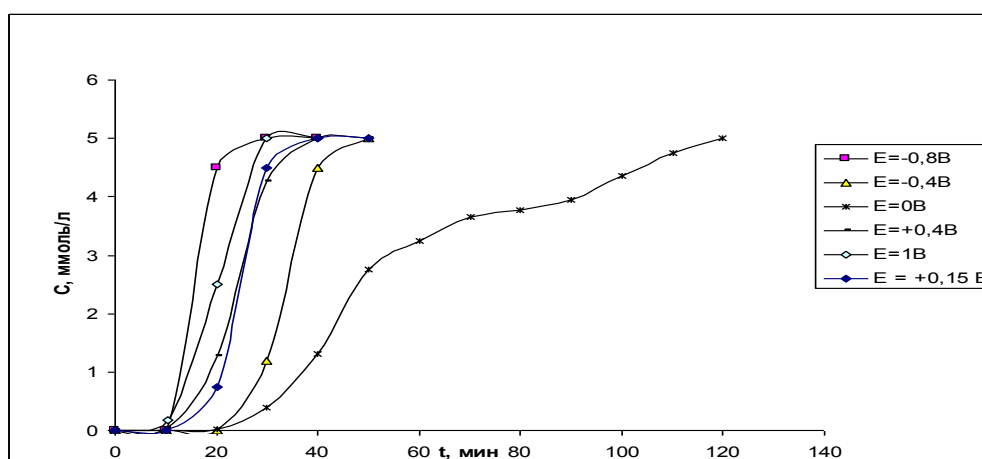


Рис. Фронтальные кривые адсорбции при различных потенциалах при $\text{pH} = 9$

Таблица 1. Коэффициенты массообмена, рассчитанные из фронтальных кривых адсорбции ионов бензойной кислоты.

Е, В	$\beta_{\text{внутр.}}^*, \text{мин}^{-1}$	$\beta_{\text{внеш.}}, \text{мин}^{-1}$
0	0,048	0,085
-0,2	0,24	0,14
-0,4	0,28	0,22
-0,6	0,12	0,43
-1	0,42	0,3
+0,4	0,18	0,35
+0,6	0,12	0,16
+0,15	0,19	0,15

Таблица 2. Коэффициенты массообмена, рассчитанные из фронтальных кривых десорбции ионов бензойной кислоты.

Е, В	$\beta_{\text{внутр.}}^*, \text{мин}^{-1}$	$\beta_{\text{внеш.}}, \text{мин}^{-1}$
0	0,048	0,14
-0,2	0,058	0,078
-0,4	0,036	0,069
-0,6	0,038	0,077
-0,8	0,058	0,087
-1	0,039	0,11
+0,2	0,054	0,082
+0,4	0,077	0,085
+0,6	0,019	0,075
+1	0,002	0,036
+0,15	0,033	0,04

Влияние межфазного потенциала на массоперенос в процессе адсорбции отражается на форме соответствующих фронтальных кривых (рисунок). Вблизи стационарного потенциала ($E_{ст} = +0,15$ В) фронтальные кривые растянуты, при отклонениях от него, т.е. при более значительных положительных и отрицательных потенциалах насыщение достигается быстрее. Это объясняется тем, что максимальная адсорбируемость отрицательно заряженного бензоат – иона при отрицательных потенциалах меньше, чем на незаряженной поверхности. При положительных же потенциалах электростатическое взаимодействие органических ионов с противоположно заряженной поверхностью ускоряет их переход в адсорбционный слой. Как видно из таблицы 1 в обеих этих областях потенциалов процесс контролируется внутридиффузионно ($\beta^* < \beta$), тогда как вблизи стационарного потенциала контроль смешанный ($\beta^* \sim \beta$).

Процесс десорбции лимитируется внутридиффузионным массопереносом, поскольку соответствующий коэффициент имеет меньшее значение при всех потенциалах (таблица 2).

Нами были вычислены толщина работающего слоя и степень использования адсорбента для ионов бензойной кислоты. Как видно из данных таблицы 3, обе эти величины имеют тенденцию к уменьшению при сдвиге электрического потенциала от его стационарного значения, как в катодную, так и в анодную области. Это коррелирует с поведением массообменных параметров.

Таблица 3. Толщина работающего слоя и степень использования адсорбента для ионов бензойной кислоты

Е, В	L, см	α
-1	3,93	–
-0,8	4,62	0,17
-0,6	5,63	0,19
-0,4	3,67	–
-0,2	5,96	0,33
0	9,57	0,67
+0,2	5,25	0,09
+0,4	6,20	0,33
+0,6	10,08	0,63
+1	6,43	0,39
+0,15	3,32	–

Зависимости коэффициентов массообмена от межфазного электрического потенциала, вычисленные из фронтальных выходных кривых для молекул показывают, что процессы как адсорбции, так и десорбции контролируются внутридиффузионно.

Литература

1. Джангиров, Д. Г. Химия и технология воды / Д. Г. Джангиров, И. Г. Рода, М. А. Муратов – 1991. – Т. 13, №10. – С. 1083 – 1085.
2. Якимова, Т.И. Химия и технология воды / Т. И. Якимова, В. Е. Мартич, А. В. Мамченко. – 1988. – 10, №4. – С. 294 – 297.

Вольфович Ю.М. (з.н.с. ИФХЭ РАН, доктор хим. наук):

Данная работа представляется вполне обоснованной и может быть опубликована. Однако, к ней есть следующие замечания, которые нужно учесть.

1. Из таблицы 1 следует, что использованные в данной работе в качестве электродного сорбента активированные углеродные волокна (АУВ) имеют только микропоры с радиусом 0.4 нм, и не имеют ни мезопор, ни макропор. Рецензент не может проверить отсутствие мезопор в использованном авторами сорбенте, однако, факт наличия макропор между волокнами в любых АУВ не вызывает никаких сомнений, потому что большое количество макропор обязательно находятся между волокнами. А это означает, что реальный средний радиус пор на порядки больше, чем 0.4 нм. И авторам необходимо исправить этот нонсенс. Замечу, что существуют, в том числе и в России, порометрические методы, которые позволяют измерять кривые распределения пор по размерам во всем диапазоне от долей нанометра до $\sim 10^5$ нм.
2. Вместо выражения «Параметры массопередачи были рассчитаны по методу [1, 2]» нужно написать: «Параметры массопередачи были рассчитаны по методу [1, 2]»

Доклад 34

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНОПОРИСТЫХ И ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Рощина Т.М., Шония Н.К.

*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*

Исследование термодинамики адсорбции циклических углеводородов связано с решением ряда актуальных практических и теоретических задач. Для научных исследований этих веществ и при контроле технологических процессов удобно использовать метод газовой хроматографии (ГХ). Известно их применение и в хроматоструктурном анализе [1].

В работе изучались термодинамические характеристики адсорбции адамантана (АД), *транс*-декалина (Д) и декана (С10) – соединений с одинаковым числом атомов углерода в молекуле и близкой молярной массой – на материалах с разной химией поверхности, текстурой и морфологией.

Адсорбенты. Карбопак, аналог графитированной термической сажи [1], однородный, непористый и неполярный углеродный адсорбент с удельной поверхностью $s_{уд} = 9 \text{ м}^2/\text{г}$. Частицы кремнеземов образованы сросшимися глобулами с различными размерами и плотностью упаковки [1]. Исследованы две партии силохрома $\text{SiO}_2(\text{I})$ и $\text{SiO}_2(\text{II})$ и силикагель КСК с радиусами пор 20 нм и $s_{уд} \approx 80\text{-}100 \text{ м}^2/\text{г}$. Фторуглерод FC состава $(\text{CF})_n$ и $s_{уд} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$ обладает графитоподобной структурой, но характеризуется искривленными двумерными слоями. Однако слои оказываются почти плоскими при учете радиусов атомов фтора [2]. Размер микропор (полуширина щели) FC равен 1.1 (по N_2) и 1.5 нм (по C_6H_6). Селениды металлов WSe_2 , MoSe_2 и PbSe с $s_{уд}$, равной 2, 4 и 1 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно – непористые кристаллические адсорбенты. Поверхность WSe_2 и MoSe_2 представляет собой преимущественно неполярные базисные грани, состоящие из атомов Se [3], а полярная поверхность PbSe может быть образована в основном гранями (100), равномерно «заселенными» ионами металла и неметалла [4].

В таблице 1 представлены индексы удерживания Ковача I (традиционный для ГХ параметр) на ряде исследованных образцов. На всех адсорбентах, как на

полярных (SiO_2 , КСК, PbSe), так и неспецифических (Карбопак, FC, WSe_2 , MoSe_2) порядок выхода соединений следующий: $\text{АД} < \text{Д} < \text{C10}$, т.е. основную роль в удерживании играет строение молекулы и число контактов углеводородных звеньев молекулы с поверхностью. Иная картина наблюдается при растворении в жидких фазах [5], например, в метилсилоксане OV-1.

Таблица 1. Индексы Ковача адамантана (АД) и *транс*-декалина (Д) при 403 К

	Карбопак	$\text{SiO}_2(\text{I})$	$\text{SiO}_2(\text{II})$	КСК	FC	MoSe_2	WSe_2	PbSe	OV-1
АД	696	969	967	964	749	890	851	897	1103
Д	869	975	971	966	924	945	923	927	1074

Более детальная информация о влиянии природы адсорбента на порядок выхода каркасной (АД), бициклической (Д) и линейной (C10) молекул следует из селективности удерживания $K_{\Gamma}^{\text{отн}} = K_{\Gamma}(\text{АД или Д})/K_{\Gamma}(\text{C10})$, определенной в широком интервале температур. Наименьшие $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ и, следовательно, наиболее высокие селективности к этим парам соединений наблюдаются на Карбопаке, а самые высокие $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$, близкие к 1, на SiO_2 и КСК. Поэтому для анализа примесей АД или Д в C10 целесообразно использовать Карбопак. Однако отмечено резкое изменение $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ с температурой на FC, особенно для АД, что полезно при решении задач идентификации АД в сложных смесях.

Таблица 2. Теплоты сорбции q (кДж/моль) ($\Delta U = -q$), разности энтропий сорбции $\Delta(\Delta S)$ и внутренних энергий сорбции $\Delta(\Delta U)$ для пар АД и C10 или Д и C10

	Карбопак	$\text{SiO}_2(\text{I})$	$\text{SiO}_2(\text{II})$	FC	WSe_2	OV-1
C10 q	60	50	50	81	63	38
АД q	39	43	45	51	52	37
$T\Delta(\Delta S)/\Delta(\Delta U)$	0.41	0.85	0.86	0.73	0.49	2.22
Д q	52	43	46	70	55	37
$T\Delta(\Delta S)/\Delta(\Delta U)$	0.29	0.86	0.87	0.77	0.62	2.26

Теплоты адсорбции q молекул Д и C10 самые низкие на кремнеземах, а самые высокие на FC, что обычно для микропористых материалов (таблица 2). Степень снижения q при переходе от C10 к Д мало зависит от природы адсорбента и равна $\approx 13\%$. При переходе от C10 к АД на SiO_2 и WSe_2 степень снижения q изменяется мало, но на Карбопаке и FC составляет $\approx 36\%$. Учитывая

неровности поверхности SiO_2 и WSe_2 можно предположить, что места срастания глобул в SiO_2 и дефекты кристаллов в WSe_2 служат причиной увеличения энергии взаимодействия АД за счет возможного роста числа контактов молекулы с поверхностью. В то же время поверхность FC, как и Карбопака, плоская, что способствует сильному снижению энергии взаимодействия АД по сравнению с C10. Различия в поведении исследованных веществ с изменением природы поверхности могут быть связаны с влиянием первого окружения атомов углерода в молекуле. Природа сорбента влияет на величину вкладов в адсорбцию и их соотношение для фрагментов CH , CH_2 и CH_3 : так, величины $q(\text{CH}_2)$ на Карбопаке и WSe_2 на ≈ 1 , а на FC на ≈ 4 кДж/моль больше, чем на SiO_2 . На исследованных образцах $T\Delta(\Delta S)/\Delta(\Delta U) < 1$ (таблица 2), что говорит о преобладании энергетического фактора над энтропийным в порядке удерживания. При растворении в силоксанах $T\Delta(\Delta S)/\Delta(\Delta U) > 1$, т.е. в данных системах энтропийный фактор играет ключевую роль в процессах сорбции.

Полученные результаты полезны для расширения представлений о межмолекулярных взаимодействиях в адсорбции и в практическом плане.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 19 - 03-460 – 15

Литература

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М: Высшая школа, 1986. 360 с.
2. Рощина Т. М., Китаев Л. Е., Глазкова С. В., Гурьев Ю. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 353.
3. Киселев А.В., Гаврилова Т.Б., Рощина Т.М. // Коллоидн. журн. 1988. Т.50. №6. С. 1078.
4. Roshchina T.M., Vasil'eva E.V. // J. Chromatogr. 1990. V. 520. P. 15.
5. Рощина Т.М., Шепелева М.С. // Известия АН. Сер. Химия. 2005. № 1. С. 140.

Фомкин А.А. (зав. лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН, доктор физ.-мат. наук): Работа актуальна для развития теории и практических приложений адсорбции при рассмотрении тепловых эффектов адсорбции с учетом межмолекулярных взаимодействий сорбат - сорбент.

СОВРЕМЕННЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

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

¹*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН), г. Москва*

vmilyutin@mail.ru

В настоящее время сорбционные материалы различных типов широко используются для извлечения ценных и токсичных компонентов из водных растворов сложного состава. С этой целью используются: углеродные сорбенты, органические иониты, а также неорганические сорбенты, как природного, так и искусственного происхождения.

Углеродные сорбенты используются, в основном, для извлечения органических загрязнителей неполярной природы: нефтепродуктов, ПАВ, гуминовых кислот и т.д.

Органические ионообменные смолы по типу ионообменных групп разделяются на катиониты, аниониты и селективные (хелатные) иониты. Сильнокислотные сульфокатиониты используются для обессоливания воды и для извлечения многозарядных ионов. Фосфорнокислые и карбоксильные катиониты используются, в основном, для извлечения из растворов ионов цветных металлов. Комплексообразующие иониты (фосфоновые, иминодиацетатные, аминифосфоновые, тиоловые и др.) используются, главным образом, для извлечения из растворов ионов цветных и тяжелых металлов, РЗЭ и актинидов.

В настоящее время по специальным технологиям выпускают иониты моносферного типа, с узким распределением размеров частиц по размерам. Такие иониты имеют более высокую обменную емкость, осмотическую и механическую стабильность.

Экстракционно-хроматографические материалы- импрегнаты и твердые экстрагенты (ТВЭК-сы) получают путем не ковалентного связывания органического экстрагента пористым носителем. В качестве экстрагентов, как правило, используют различные фосфорорганические соединения, диамины гликолевых кислот, краун-эфиры и др. В качестве носителей используют:

сополимеры стирола и дивинилбензола, полиакрилат, сверхсшитый полистирол, тефлон, гидрофобизированный силикагель и др. Наибольшее распространение импрегнаты и ТВЭКсы получили из извлечения РЗЭ и актинидов из слабокислых сред.

Неорганические сорбенты используют, в основном для сорбции долгоживущих радионуклидов цезия и стронция. Неорганические сорбенты, обладают высокой химической, термической и радиационной стойкостью, а также повышенной, по сравнению с органическими ионитами, селективностью к определенным ионам.

Наибольшее распространение для сорбции долгоживущих радионуклидов цезия получили природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты); титанаты и титаносиликаты щелочных металлов, фосфаты титана и циркония, смешанные ферроцианиды переходных металлов. Для сорбции радионуклидов стронция наиболее эффективными являются синтетические цеолиты; титанаты и титаносиликаты щелочных металлов оксигидраты титана и марганца.

Сорбционные технологии с использованием неорганических сорбентов широко используются при очистке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) различного химического и радионуклидного состава.

Таким образом, представленные результаты показывают, что использование современных сорбционных материалов, в т.ч. российского производства, позволяет решать ряд важных технологических и экологических задач.

Дударев В.И.(профессор Иркутского национального исследовательского технического университета, доктор тех.наук):

Материалы «Современные сорбционные материалы для извлечения токсичных примесей из водных растворов» (авторы В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, Е.А. Козлитин) претендуют на обзор существующих сорбционных материалов, однако в ней отсутствуют какие-либо характеристики материалов, элементарные сведения о них и ссылки на литературные источники. Более того, складывается впечатление, что авторы вообще не знакомы с широко известными трудами Кельцева Н.В., Лурье Ю.Ю., Кинле Х., Мухина В.М. и т.д. Не говоря уже о классиках сорбционной технологии.

Оргкомитет Синозиума считает, что желательно доработать представленные материалы в соответствии с высказанными замечаниями.

Исправленный вариант тезисов, предоставленный авторами В.В. Милютиним, Н.А. Некрасовой, Е.А. Козлиным:

В настоящее время сорбционные материалы различных типов широко используются для извлечения ценных и токсичных компонентов из водных растворов сложного состава. С этой целью используются: углеродные сорбенты, органические иониты, а также неорганические сорбенты, как природного, так и искусственного происхождения.

Углеродные сорбенты используются, в основном, для извлечения органических загрязнителей неполярной природы: нефтепродуктов, ПАВ, гуминовых кислот и т.д. [1].

Органические ионообменные смолы по типу ионообменных групп разделяются на катиониты, аниониты и селективные (хелатные) иониты. Сильнокислотные сульфокатиониты используются для обессоливания воды и для извлечения многозарядных ионов. Фосфорнокислые и карбоксильные катиониты используются, в основном, для извлечения из растворов ионов цветных металлов. Комплексообразующие иониты (фосфоновые, иминодиацетатные, аминокислотные, тиоловые и др.) используются, главным образом, для извлечения из растворов ионов цветных и тяжелых металлов, РЗЭ и актинидов. Ряды селективности вышеуказанных ионитов приведены ниже [2]:

сульфокатиониты: $\text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$;

фосфорнокислые катиониты: $\text{Fe}^{3+} > \text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$;

карбоксильные катиониты: $\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

иминокарбоксильные катиониты: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

В настоящее время по специальным технологиям выпускают иониты моносферного типа, с узким распределением размеров частиц по размерам. Такие иониты имеют более высокую обменную емкость, осмотическую и механическую стабильность.

Экстракционно-хроматографические материалы- импрегнаты и твердые экстрагенты (ТВЭКсы) получают путем не ковалентного связывания органического экстрагента пористым носителем [3]. В качестве экстрагентов,

как правило, используют различные фосфорорганические соединения, диамиды гликолевых кислот, краун-эфиры и др. В качестве носителей используют: сополимеры стирола и дивинилбензола, полиакрилат, сверхсшитый полистирол, тефлон, гидрофобизированный силикагель и др. Наибольшее распространение импрегнаты и ТВЭК-сы получили для извлечения РЗЭ и актинидов из слабокислых сред [4].

Неорганические сорбенты используют, в основном для сорбции долгоживущих радионуклидов цезия и стронция. Неорганические сорбенты, обладают высокой химической, термической и радиационной стойкостью, а также повышенной, по сравнению с органическими ионитами, селективностью к определенным ионам [5]. Наибольшее распространение для сорбции долгоживущих радионуклидов цезия получили природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты); титанаты и титаносиликаты щелочных металлов, фосфаты титана и циркония, смешанные ферроцианиды переходных металлов. Для сорбции радионуклидов стронция наиболее эффективными являются синтетические цеолиты; титанаты и титаносиликаты щелочных металлов оксигидраты титана и марганца [6]. Сорбционные технологии с использованием неорганических сорбентов широко используются при очистке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) различного химического и радионуклидного состава.

Таким образом, представленные результаты показывают, что использование современных сорбционных материалов, в т.ч. российского производства, позволяет решать ряд важных технологических и экологических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 305 с.
2. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М: Химия, 1978, С. 90-91.
3. Якшин В.В. Получение твердых экстракционных растворов на основе макроциклических соединений / В.В. Якшин, Н.А. Царенко, Б.Н. Ласкорин // Доклады АН. – 1992. – Т. 325, № 5. – С. 970–972.

4. E.Ph. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1992. – Vol. 161, No 2. – P. 575–583.
5. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусев А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. - М.: Атомиздат. 1974. 366 с.
6. Милютин В.В., Гелис В.М., Пензин Р.А. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию. // Радиохимия. 1993. Т.35. №3. С.76-78.

Доклад 36

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ КАК ЭЛЕКТРОНО- ИОНООБМЕННИКИ, ОБЛАДАЮЩИЕ ГИДРОФИЛЬНО- ГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Вольфович Ю.М.

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

Известно, что активированные угли (АУ) обладают следующими уникальными свойствами: высокой удельной поверхностью $\sim 500 - 2500 \text{ м}^2/\text{г}$, большой адсорбционной способностью, электронной проводимостью и наличием поверхностных групп (ПГ). Разработанным нами методом эталонной контактной порометрии (МЭКП) была исследована пористая структура и гидрофильно- гидрофобные свойства ряда АУ в максимально широком диапазоне радиусов пор $\sim$ от 1 до 105 нм [1]. Было установлено, что АУ имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры (см. рис. 1и Табл.1).

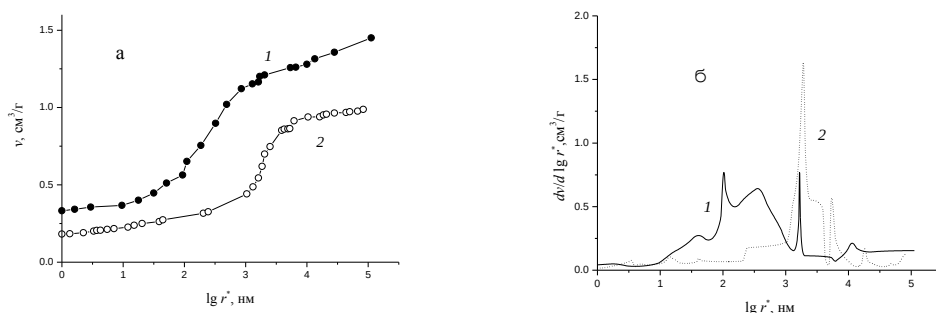


Рис.1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения пор по эффективным радиусам для АУ SAIT.

Таблица 1. Катионообменная емкость (Q_k), анионообменная емкость (Q_a), гидрофильная пористость ($V_{\text{фи}}$), гидрофобная пористость ($V_{\text{фо}}$), полная удельная поверхность ($S_{\text{п}}$), гидрофильная удельная поверхность ($S_{\text{фи}}$), средний угол смачивания водой (θ) АУ электродов Norit и CH900 [1].

АУ	Q_k ммоль г^{-1}	Q_a ммоль г^{-1}	$V_{\text{фи}}$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{фо}}$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$S_{\text{п}}$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$S_{\text{фи}}$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	θ Градус
Norit	0.56	0.20	0.60	1.05	1260	570	89
CH900	0.06	0.70	2.95	0.61	1520	870	77

Как видим, исследованные АУ обладают достаточно высокими величинами как катионообменной, так и анионообменной емкости. Нами впервые была измерена поверхностная проводимость (ПП) АУ электродов. Для этого измерялась зависимость электропроводности от концентрации KCl в порах АУ

электрода. При экстраполяции на нулевую концентрацию получены величины ПП, которые обусловлены наличием в АУ ионогенных ПГ (см. рис.2) [2].

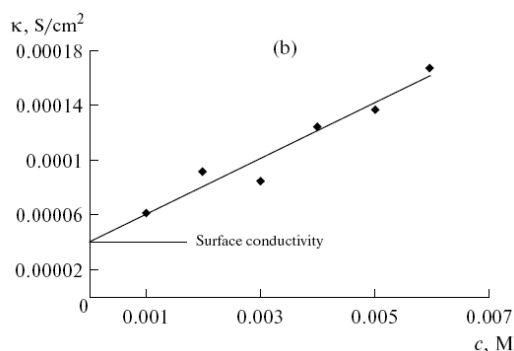


Рис. 2. Зависимость электропроводности АУ SAIT от концентрации KCl.

Наличие ПП обусловило возможность применения АУ электродов для получения чистой воды методом емкостной деионизации воды (ЕДВ). Когда в результате процесса деионизации в порах остается чистая вода, то и тогда эти электроды остаются ион-проводящими за счет ПП. Для получения чистой воды вместо обычного пористого сепаратора мы впервые применили катионо-анионообменную мембрану мозаичной структуры, которая обладает ПП в чистой воде [1]. На рис. 3 приведены ЦВА кривые, полученные в электрохимической ячейке с двумя АУ электродами и мозаичной мембраной (ММ), и пропитанные чистой водой. Были получены довольно высокие величины удельной емкости электродов 60 – 66 Ф/г. Это обусловлено наличием ПП в АУ и ММ, На рис. 4 приведены ЦВА кривые для такой же ячейки для концентраций $C = 0; 0.01$ и 0.05 М KCl. Как видим, максимальные величины емкости не зависят от концентрации соли. Это объясняется тем, что эта емкость определяется концентрацией ПГ.

АУ применяются в качестве электродов суперконденсаторов (СК). Для СК были измерены зависимости КПД по энергии от тока.

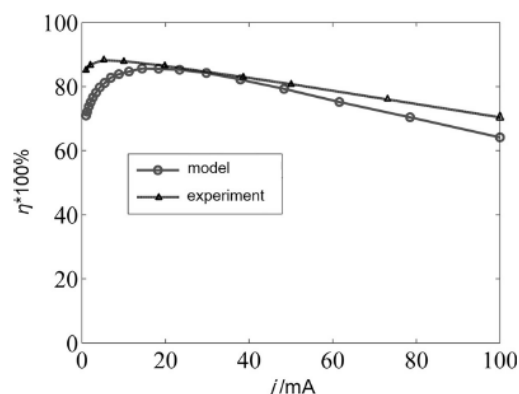


Рис.5 . Теоретические и экспериментальные зависимости КПД по энергии от тока для СК с электродами АУ Norit.

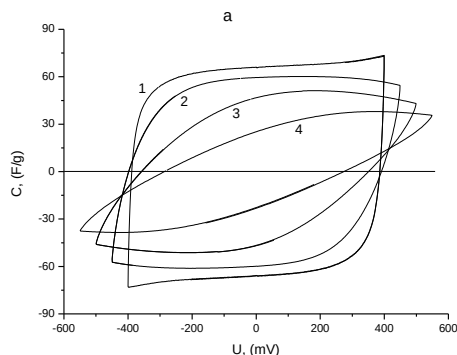


Рис. 3. ЦВА кривые в статической ячейке с чистой водой при различных скоростях развертки напряжения: 1 - 0.1; 2 - 0.5 ; 3 – 2; 4–5 мВ /с., Electrodes AU Norit and MM.

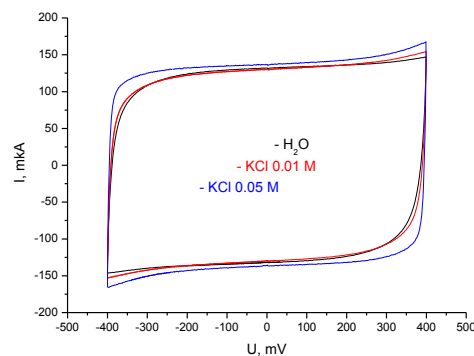


Рис.4. ЦВА кривые в статической ячейке с чистой водой при скорости развертки напряжения 0.1 мВ /с при различных концентрациях KCl.

Эти зависимости имеют максимумы вследствие протекания заряжения – разряжения двойного электрического слоя и редокс- реакций ПГ а также вследствие омических потерь (рис.5) [3]. Это свойство позволяет оптимизировать СК. Мы разработали математическую модель работы СК, которая хорошо описывает экспериментальные данные (см. рис. 5). В результате глубокого катодного заряжения АУ -электродов нами была впервые получена рекордная величина емкости более 1000 Ф/г. Это новое явление обусловлено интеркаляцией водорода в углерод вплоть до образования нового соединения C_6H .

Литература

1. Yu.M. Volfkovich, A. Yu. Rychagov, A.A. Mikhlin, M.M. Kardash, N.A.Kononenko , D.V. Ainetdinov , S.A. Shkirskaia , V.E. Sosnkin. Desalination. 426 (2018) 1.
2. Yu. M. Vol'fkovich, A. A. Mikhlin, A. Yu. Rychagov. Russ. J. Electrochem. 49 (2013) 594.
3. Yu.M. Volfkovich, D A. Bograchev, A.Yu. Rychagov, V.E. Sosnkin , M.Yu. Chaika. J Solid State Electrochem. 19 (2015) 2771.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Проект № 17-03-00092).

**ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ МУСОРОСЖИГАТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ**

Мухин В.М.¹, Курилкин А.А.¹, Гурьянов В.В.¹, Алябышев С.В.¹,
Королёв Н.В.²

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

E-mail: info@neorganika.ru

² Угольная компания «Холдинг «Топпром», 654007, г. Новокузнецк,
ул. Н.С. Ермакова, д. 9а E-mail: nvkorolev@mail.ru

Существует проблема мусоросжигательных заводов (МСЗ), сильно тревожащая население России. Сжигание бытового мусора в отличие от его складирования – самая передовая и быстрореализуемая технология уничтожения твёрдых бытовых отходов (ТБО). В пламени мусоросжигательной печи при температуре 1000–1400 °С сгорают все компоненты ТБО: от металла до очисток картофеля. Далее стоит распылительный адсорбер, куда подаётся смесь порошков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (90%) и активного угля (АУ) (10%), причём первый поглощает кислые газы, образуемые при сжигании мусора (SO_2 , SO_3 , HCl , HF и др.), а второй – диоксины (канцерогенные вещества). И если правильно подобрать АУ и подать дозу реагентов соответствующего качества, то очистка отходящих через дымовую трубу МСЗ газов от токсичных соединений будет близка к 100%.

В АО «ЭНПО «Неорганика» был разработан порошковый АУ марки УПК-О с объёмом микропор 0,30-0,35 см³/г на основе углепексовой композиции (каменный уголь : пек = 95%:5%). А в августе 2018 г. нами вместе с ООО «ЕФН-Экотехпром МСЗ-3» были проведены сопоставительные испытания активных углей марок УПК-О и Т670 в технологическом процессе очистки дымовых газов МСЗ-3 по описанной выше технологии. Согласно результатам испытаний, активный уголь марки УПК-О обеспечивает эффективную очистку дымовых газов от диоксинов и соответствует требованиям к активным углям, используемых в данной технологии санитарной очистки отходящих газов.

В.В. Самонин (профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского государственного технологического института, доктор техн. наук):

Проблема утилизации мусора становится все более важной задачей в мировом масштабе. Одним из приемов уничтожения твёрдых бытовых отходов (ТБО)

является их сжигание на мусоросжигательных заводах (МСЗ). Одной из значительных проблем при этом является образование диоксинов – высокотоксичных соединений, которые образуются в этом процессе и не разлагаются полностью даже при высоких температурах. Одним из приемов очистки отходящих газов МСЗ от диоксинов является использование сорбционных методов с применением активных углей.

В данных тезисах приводится информация о проведении испытаний активных углей марок УПК-О и Т670 разработанных в АО «ЭНПО «Неорганика» в технологическом процессе очистки дымовых газов МСЗ-3 от диоксина и было показано, что активный уголь марки УПК-О обеспечивает эффективную очистку дымовых газов от диоксинов и соответствует требованиям к активным углям, используемых в данной технологии санитарной очистки отходящих газов. Большое значение имеет тот факт, что данные испытания были проведены совместно с производственной структурой ООО «ЕФН-Экотехпром МСЗ-3», что позволяет надеяться на то, что эта разработка будет промышленно реализована. Данный порошковый активный уголь УПК-О с объёмом микропор 0,30-0,35 см³/г получен на основе углепекковой композиции и включает в себя каменный уголь : пек в соотношении 95% : 5%, что соответствует мировым тенденциям получения высокоактивных и прочных активных углей. Наряду с представленной в тезисах информацией хотелось бы увидеть более подробные сведения о пористой структуре углеродного адсорбента и о результатах проведенных исследований по очистке газов от диоксинов.

Доклад 38

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АКТИВНОГО УГЛЯ МАРКИ УПК НА ОСНОВЕ УГЛЕПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ В ЗОЛОТОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мухин В.М.¹, Войлошников Г.И.², Королёв Н.В.³, Курилкин А.А.¹,
Прохорова А.В.¹, Григорьева И.И.², Войлошникова Н.С.², Гурьянов В.В.¹,
Киреев С.Г.¹

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

E-mail: info@neorganika.ru

² АО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких
металлов и алмазов «Иргиредмет», 664000, г. Иркутск, бул. Гагарина, д. 38

E-mail: greg@irgiredmet.ru

³ Угольная компания «Холдинг «Топпроект», 654007, г. Новокузнецк,
ул. Н.С. Ермакова, д. 9а

E-mail: nvkorolev@mail.ru

В настоящее время отечественные золотодобывающие предприятия испытывают острый дефицит в отечественных высокопрочных активных углях (АУ): импорт АУ в золотодобывающей отрасли достигает 1000-1200 т/год.

АО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь) был разработан высокопрочный активный уголь на основе углепекковой композиции с использованием технологии брикетирования на стадии подготовки сырья с последующей термической обработкой: термоокислением, карбонизацией и активацией. Характеристика полученного активного угля по данной технологии в сравнении с импортными активными углями представлены в таблице.

Таблица – Характеристика проб угля

Показатели	Значения показателей для образца		
	УПК-Б-1	NORIT RO 3515 (Голландия)	СТС 50 (Китай)
Насыпная плотность, г/дм ³	675	509	456
Прочность при истирании, %	90,8	93,4	86,7
Влажность, %	1,5	2,0	2,0

С целью определения емкостных характеристик углей в АО «Иргиредмет» (г. Иркутск) были определены изотермы сорбции золота комбинированным методом (переменные навески и переменные объёмы раствора заданной концентрации). Ёмкость активного угля a рассчитывали по формуле:

$$a = (C_0 - C) \cdot V/m,$$

где: C_0 – исходная концентрация золота в растворе, мг/л;

C – равновесная концентрация золота в растворе, мг/л;

V – объём раствора, л;

m – масса сорбента, г.

Изотермы сорбции золота активным углём удовлетворённо описываются уравнением Фрейндлиха: $a = K \cdot C^{1/n}$. Для полученного угля УПК-Б-1 $K = 13,0$, а $n = 3,1$, что ниже, чем у образцов сравнения, но удовлетворяет требования по отношению к цианистому комплексу золота.

Механическая прочность угля УПК-Б-1, равная 90,8%, соответствует требованиям, предъявляемым к сорбентам для их использования в процессе «уголь в пульпе».

В.В. Самонин (профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского государственного технологического института, доктор тех. наук):

Одним из технологических приемов выделения золота из золотосодержащих растворов является сорбция золота на различных адсорбентах. Одним из таких адсорбентов является активный уголь. В нашей стране наблюдается явный дефицит активных углей, в том числе и для этих целей.

В настоящих тезисах приводится информация о разработке активного угля на основе углепекковой композиции, который может успешно использоваться в процессах выделения золота. Приведенный в тезисах сравнительный анализ полученного угля с зарубежными аналогами показывает, что по прочности на истирание полученный образец находится на одном уровне с углями голландского и китайского производства.

Сорбционная активность по золоту полученного угля и углей сравнения была оценена путем определения изотерм адсорбции с расчетом коэффициентов уравнения Фрейндлиха. В тезисах указывается, что полученный уголь несколько уступает зарубежным аналогам, но, соответствует требованиям, предъявляемым к активным углям для данной цели, что делает его перспективным для промышленной реализации. Наряду с этим, хотелось бы увидеть сравнительную оценку по емкости данных активных углей, а также в дальнейшем результаты циклических процессов сорбции – десорбции золота.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Мухин В.М.¹, Беляк А.А.², Королёв Н.В.³, Курилкин А.А.¹,
Гурьянов В.В.¹, Алябышев С.В.¹

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

E-mail: info@neorganika.ru

² АО «Научно-исследовательский институт «ВОДГЕО», 119048,
г. Москва, Большой Саввинский переулок, д.9, стр. 3

E-mail: vodgeo@mail.ru

³ Угольная компания «Холдинг «Топнпром», 654007, г. Новокузнецк,
ул. Н.С. Ермакова, д. 9а

E-mail: nvkorolev@mail.ru

Среди общих проблем водного хозяйства промышленных и коммунальных предприятий особое место занимают задачи предотвращения поступления различных органических веществ в водные объекты и системы водоснабжения населения, в т.ч. нефтепродуктов, СПАВ, фенолов, др., и глубокое их удаление из природных и сточных вод.

Целью данной работы было проведение лабораторных сравнительных испытаний разработанного в АО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь) нового образца сорбента УПК-Б-1 и образца известного активного угля АГ-3 по их динамической сорбционной способности.

Для проведения испытаний в АО «НИИ «ВОДГЕО» (г. Москва) была смонтирована стендовая лабораторная установка, включавшая: две ёмкости с исходной водой объёмом по 5 литров для приготовления рабочего раствора сорбата (фенола), две колонки диаметром 30 мм, снабжённые дренажными устройствами и вентилями. Исходный раствор подавался двумя перистальтическими насосами. Характеристика загрузок приведена в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристика загрузок АУ в колонках

№	Образец активного угля	Высота слоя сорбента, мм	Объём сорбента, см ³	Масса сорбента, г
1	УПК-Б-1	200,0	141,4	58,3
2	АГ-3	200,0	141,4	87,2

Сравнение динамической сорбционной ёмкости образцов по фенолу показало, что сорбционная ёмкость «до проскока» образца угля УПК-Б-1 на единицу массы сорбента в 7,3 раза выше, чем у образца угля АГ-3, а полная сорбционная ёмкость «до насыщения» на единицу массы сорбента УПК-Б-1 в 3 раза больше, чем у образца АГ-3.

В.В. Самонин (профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского государственного технологического института, доктор тех. наук):

Проблема очистки воды в наше время имеет огромное значения как в нашей стране, так и за рубежом. Одним из объектов, подлежащих удалению из водных сред являются органические соединения, такие, как нефтепродукты, СПАВ, фенолы. В настоящей работе рассмотрены сравнительные характеристики нового активного угля УПК-Б-1 и классического угля АГ-3 по их динамической сорбционной способности из водных сред по фенолу. Из приведенной таблицы видно, что насыпная плотность разработанного угля в 1,5 раза ниже, чем плотность угля АГ-3, что свидетельствует о развитой пористой структуре нового адсорбента. Как результат, сорбционная ёмкость нового угля значительно выше, чем у традиционного аналога. Сравнение кратности превышения сорбционной ёмкости «до проскока» образца угля УПК-Б-1 на единицу массы сорбента над АГ-3 (в 7,3 раза), и кратности превышения полной сорбционной ёмкости «до насыщения» на единицу массы сорбента УПК-Б-1 на АГ-3 (в 3 раза), позволяет говорить о более высоких кинетических характеристиках разработанного нового активного угля перед традиционным углем АГ-3 из каменноугольного сырья. Наряду с представленными результатами хотелось бы также для полноты картины увидеть прочность полученного угля, его пористую структуру и сырье из которого он произведен.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ СОРТИРОВКИ

Мухин В.М.¹, Головачёва Н.Е.², Абрамова И.М.², Прохорова А.В.¹, Морозова С.С.², Шубина Н.А.², Гурьянов В.В.¹, Королёв Н.В.³, Алябышев С.В.¹

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

E-mail: info@neorganika.ru

² ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии» - филиал ФГБУН «Федеральный исследовательский центр питания и биотехнологии», 109033, г. Москва, ул. Самокатная, д. 4б

E-mail: i-abramova@mail.ru

³ Угольная компания «Холдинг «Топпром», 654007, г. Новокузнецк, ул. Н.С. Ермакова, д. 9а

E-mail: nvkorolev@mail.ru

В лаборатории технологии ликёроводочного производства ВНИИПБТ полученные АО «ЭНПО «Неорганика» образцы активных углей МеКС, ДАС и УПК-1 вместе с образцом промышленного угля БАУ-А были исследованы в процессе обработки сортировки.

Для испытания каждый образец предварительно заливали сортировкой, выдерживали 12 часов, затем подсушивали на фильтр-картоне и засыпали в У-образную трубку-колонку с высотой фильтрующего слоя 48 см и диаметром 1,5 см. Водно-спиртовой раствор подавали на колонку самотёком снизу вверх.

Через загруженный уголь пропускали сортировку крепостью 40% со скоростью 3-4 мл/мин. Для проведения серии анализов отбирали по 200 мл профильтрованной водки.

Эффективность очистки определялась спектрофотометрическим методом. Установлено, что после обработки углями увеличилась окисляемость, улучшились органолептические показатели и снизилась оптическая плотность, что свидетельствует об эффективности очистки. Активные угли УПК-1, МеКС и ДАС имеют наибольшую насыпную плотность и прочность при истирании, что может обеспечить минимальный расход исправленной воды на отмывку угля перед загрузкой в колонку. Эти угли, имеющие высокую объёмную микропористость показали также наиболее высокую эффективность очистки

сортировки, что гарантирует высокое качество ликёро-водочной продукции (см. таблицу).

Таблица

№	Показатели	МеКС	ДАС	УПК-1	БАУ-А
1	Насыпная плотность, г/дм ³	545	820	760	208
2	Прочность при истирании, %	91,3	87,7	92,6	48,5
3	Суммарный объём пор, см ³ /г	0,52	0,23	0,28	2,0
4	Объём микропор: - см ³ /г - см ³ /см ³	0,32 0,17	0,21 0,17	0,15 0,11	0,24 0,05
5	Эффективность очистки, %	45,6	47,0	30,0	35,0
6	Дегустационная оценка, балл	9,37	9,35	9,25	9,36

Примечание: Дегустационная оценка исходного (без применения сорбента) раствора – 9,0 балла

СОРБЦИОННАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ РУД

Иринчинова Н.В., Дударева Г.Н., Житов С.И.

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

e-mail: irnavl@mail.ru

Никельсодержащие окисленные руды являются одним из неэффективно используемых видов сырья для производства никеля [1-2]. В состав руды входят такие металлы как железо, алюминий, никель, хром, кобальт, марганец, магний, кальций. По разрабатываемой инновационной технологии руда обрабатывается при высокой температуре хлоридом аммония, далее выполняется водное выщелачивание и последовательное осаждение металлов аммиачной водой в виде гидроксидов, их декантационное и фильтрационное отделение [3]. При содержании в руде 1-2 % никеля такой передел является весьма длительным и не обеспечивает рентабельность производства никеля [4]. Одним из доступных и реальных путей решения этой проблемы является использование сорбционного способа, являющегося удобным и эффективным процессом при использовании углеродных адсорбентов [5].

Разработана схема основного аппаратного узла для адсорбционного извлечения никеля из промышленных растворов, образующихся при переработке окисленных никелевых руд. Растворы представляют собой водную вытяжку комплексных соединений переходных металлов из руды с низким исходным содержанием никеля. Адсорбционный процесс значительно повышает экономическую эффективность извлечения ценного металла. По своим свойствам углеродные сорбенты отличаются чрезвычайной химической устойчивостью, выдерживая жесткие условия высокотемпературного воздействия, противостоят сильнокислотной и сильнощелочной обработке. При этом они обладают развитой пористой структурой, имеют значительную удельную поверхность и механическую прочность. Адсорбенты, использованные в данной работе, предварительно модифицировали органическим реагентом - диметилглиоксимом, избирательно взаимодействующими с ионами никеля(II). Модифицирование адсорбентов

проводили из 10%-ного раствора NaOH и 96%-ного этилового спирта. При модифицировании использовали стандартный прием пропитки адсорбентов и последующего доведения образцов до постоянного веса. Никель извлекается углеродными адсорбентами из растворов в слабощелочной среде при повышенной температуре. Сорбционная емкость адсорбентов в отношении ионов никеля (II), определенная статическом режиме, составляет 0,35 ммоль/г (при температуре 294 К). Динамическая обменная емкость составляет 85% от статической (при температуре 294 К равна 0,3 ммоль/г). Схема узла извлечения ионов никеля (II) сорбционным методом основана на использовании стандартного адсорбера с псевдоожиженным слоем адсорбента. Растворы предварительно корректируются по кислотности среды. Оптимальную кислотность среды ($\text{pH}=9,5$) создают добавлением раствора гидроксида аммония. Далее раствор насосом подается в нижнюю корпусную часть адсорбера, где осуществляется адсорбционный процесс. Аппараты с псевдоожиженным слоем адсорбента имеют ряд преимуществ по сравнению с другими конструкциями адсорберов: большая площадь контакта фаз при том же объеме загрузки, большее время контакта фаз. Конструкция адсорбера выбрана в виде цилиндрической колонны с конусообразной нижней частью и распределительными решетками внутри аппарата. В лабораторных условиях лучшие сорбционные характеристики адсорбентов проявились в статическом режиме. Для организации непрерывного процесса извлечения используется два адсорбера: после насыщения углеродного адсорбента в первом аппарате его переключают на перезагрузку, а второй включают на сорбцию. Переключение адсорберов обычно производится раньше полного насыщения загрузки, поскольку при времени, граничащем со временем полного насыщения адсорбента, концентрация металлов в растворе близка к равновесной и скорость сорбции снижается. Во время перезагрузки адсорбент направляется в десорбер, оснащенный мешалкой, куда подается 1 %-ный раствор соляной кислоты. Концентрированный раствор никеля (II) после десорбции предлагается возвращать в производство для дальнейшего использования. Расчет основных параметров адсорбера производили согласно СНиП 2.04.03-85 [3] с учетом данных, полученных в ходе опытных исследований.

Процесс адсорбционного извлечения ионов никеля (II) позволяет производить его полное селективное отделение и получение после десорбции насыщенного раствора, пригодного для прямого электролитического получения металла.

Литература

1. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. В 3-х т. М.:ООО «Наука и технологии», 2004.
2. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Хлораммонийная технология переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. 2011. № 1. С.18-21.
3. Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н., Климова О.В., Минаева Л.А., Рандин О.И. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов и определение никеля в производственных растворах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. N 1(81). С. 16-23.
4. Худяков И.Ф., Кляйн С.Э., Агеев Н.Г. Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов. М.: Металлургия. 1993. 432.
5. Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И. и др. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: Из-во ИрГТУ, 2000. 268 с.

*Работа входит в План Научного совета РАН по физической химии.
Регистрационный номер 18-03-460-09*

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ МОЗАИЧНЫХ КАТИОНО-АНИОНО-ОБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ С УГОЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Вольфкович Ю.М.¹, Михалин А.А.¹, Рычагов А.Ю.¹, Сосенкин В.Е.¹, Кардаш М.М.², Кононенко Н.А.³, Ципляев С.В.², Шкирская С.А.³

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

² *Энгельский государственный технологический университет, 410054 Саратов, Политехническая 77, РФ, e-mail: m_kardash@mail.ru*

³ *Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: kononenk@chem.kubsu.ru*

Емкостная деионизация воды (ЕДВ) является перспективным методом опреснения воды вследствие минимальных энергозатрат по сравнению с другими опреснительными методами. Нами было показано, что ионная проводимость электродов на основе активированного угля (АУ) достаточно высока даже в чистой воде вследствие поверхностной проводимости (ПП), вызванной поверхностными группами (ПГ) [1]. Поэтому на заключительной стадии деионизации энергопотребление лимитируется практически нулевой проводимостью воды в порах сепаратора. В связи с этим в [1] была разработана новая мембранно-электродная сборка (МЭС) в которой вместо обычного пористого сепаратора была использована специальная мембрана с мозаичной структурой (мозаичная мембрана, ММ), которая содержала катионообменные и анионообменные группы. Потери энергии для такой МЭС были минимальными [1]. Методом эталонной контактной порометрии (МЭКП) [2] было показано, что волокнистые ММ характеризуются большим объемом макропор и поэтому их гидродинамическая проницаемость приемлема для ЕДВ. Были проведены сравнительные исследования ЕДВ с двумя разными волокнистыми ММ. Синтез прессованной волокнистой ММ «Поликон» заключался в том, что катионитовые и анионитовые мембраны были спрессованы друг с другом. Фото СЭМ показали, что такая ММ имеет неоднородную структуру по толщине. При изготовлении полосатой ММ последовательно формировались полосы слабоосновного анионита и сильнокислотного катионита. Установлено, что полосатая ММ однородна по толщине. В работе были электроды на основе АУ Norit и АУ ткани

СН900. Было показано, что как мембраны, так и АУ электроды обладают как катионообменной, так и анионообменной емкостью, что необходимо для получения чистой воды. Были измерены зависимости электропроводности прессованных и полосатых ММ от концентрации раствора NaCl. Экстраполяция кривых до нулевой концентрации дает значение проводимости ММ в чистой воде (ПП). Было показано, что обе исследованные ММ обладают значительной ПП, что обуславливает возможность их применения для получения чистой воды. Для изучения электрохимических характеристик МЭС была применена статическая ячейка (без потока жидкости). Она содержала два электрода Norit АС и ММЮ пропитанные чистой водой. На рис.1 показаны циклические вольт – фарадные кривые (ЦВФ) для ячеек с полосатой и с прессованной ММ. Эти кривые для полосатой ММ имеют вид классических ЦВФ кривых для заряжения двойного электрического слоя, несмотря на то, что эти кривые были измерены в чистой воде. Из рис. 1а и рис. 1б видно, что максимальные значения удельной емкости (С) для полосатой и прессованной ММ $C = 66 \text{ Ф /г}$, а $C = 60 \text{ Ф /г}$ соответственно. Более высокая емкость для МЭС с полосатой мембраной объясняется однородностью ее структуры.

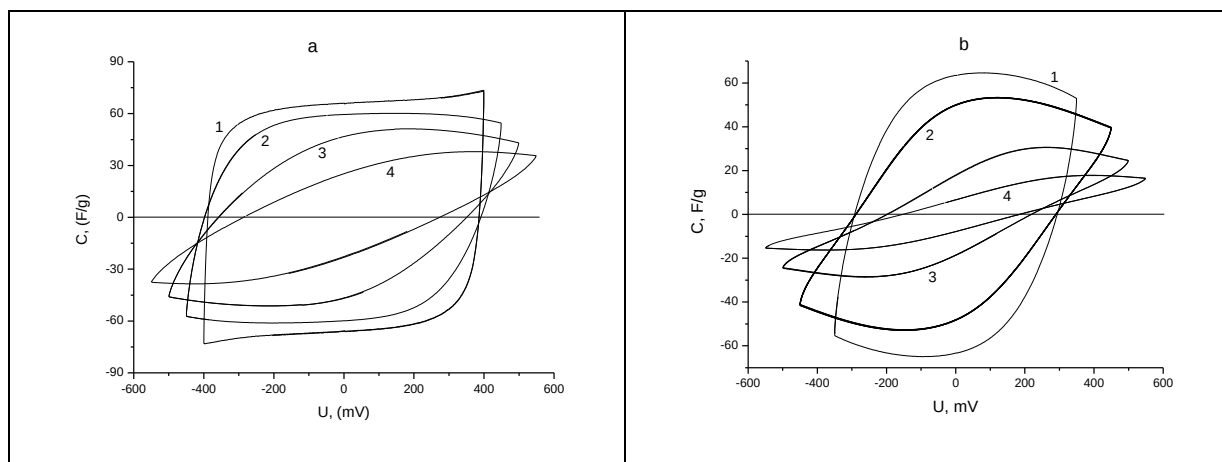


Рис. 1. ЦВФ кривые для ячеек с полосатой ММ (а) и с прессованной ММ (б) при различных скоростях развертки напряжения: : 1 - 0.1; 2 - 0.5 ; 3 - 2; 4 –5 mV / s.

В динамической ячейке (с потоком жидкости) были проведены сравнительные исследования ЕДВ для двух электрохимических ячеек с разными ММ. Целью работы было получение чистой питьевой воды. В качестве исходной соли была взята 0,004 М KCl. Были установлены следующие значения напряжения: 1.2 В, 1.4 В, 1.6 В, 1.8 В и 2.0 В при скоростях потока 2.5, 5, 10 и 15 мл/мин (рис. 2).

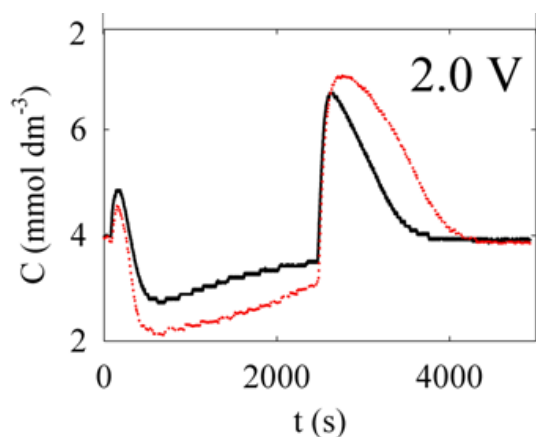


Рис. 2. Зависимость концентрации KCl от времени деионизации и концентрирования для потока $15 \text{ cm}^3/\text{мин}$ и напряжения 2В для прессованной (черная) и полосатой (красная) мембран.

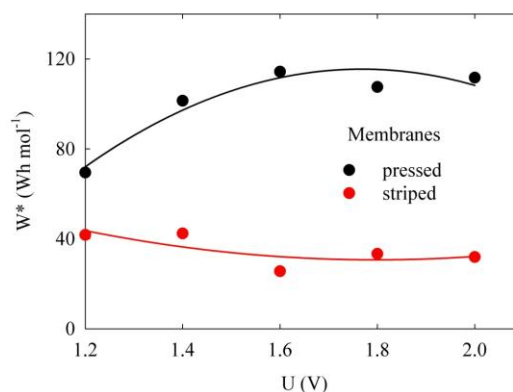


Рис. 3. Зависимости удельной энергии от напряжения для ЕДВ с прессованной и полосатой мембран при скорости потока $15 \text{ cm}^3/\text{мин}$.

Было обнаружено, что для полосатой мембраны при высоких скоростях потока ($10\text{--}15 \text{ мл / мин}$) удельное потребление энергии меньше, а степень деионизации больше для полосатой мембраны (рис. 3). Следовательно, полосатая ММ более предпочтительна для получения чистой воды.

Литература

1. Yu.M. Volfkovich, A.Yu. Rychagov, A.A. Mikhalin, M.M. Kardash, N.A. Kononenko, D.V. Ainetdinov, S.A. Shkirskaya, V.E. Sosenkin. Desalination. 426 (2018) 1.
2. Yu.M. Volfkovich, V.S. Bagotzky. J. Power Sources 48 (1994) 339.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Проект № 17-03-00092).

М.А. Цветнов (Дальневосточный федеральный университет, доцент, кандидат хим. наук):

В представленных тезисах приведены результаты исследования электрохимических свойств новых углеродных материалов: прессованных и полосатых волокнистых мозаичных мембран. Показана эффективность их применения в процессах ёмкостной деионизации воды. Приведены ёмкостные данные для обеих образцов.

Однако, на наш взгляд, привлечение данных по проводимости (или сопротивлению) исследуемых материалов (которые имеются в статье из 1-ой ссылки) было бы более наглядным.

Доклад 43

АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ФЕНОЛУ, РАСТВОРЕННОМУ В ВОДНОЙ СРЕДЕ.

Динь Тьен Нгуен^{1,2}, Везенцев А.И. ¹, Соколовский П.В. ³, Хоай Тьяу Нгуен²

¹*Белгородский государственный национальный исследовательский университет*

²*Институт экологических технологий Вьетнамской академии наук и технологий*

³*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук*

В настоящее время одним из ключевых секторов экономики Социалистической Республики Вьетнама является аквакультура. Самыми распространенными видами гидробионтов, выращиваемых в тропических условиях Вьетнама, являются пангасиус, креветки, тилапия, моллюски и другие. Особое место в аквакультурной промышленности занимают креветки, объем экспорта которых оценивается в 10 млрд американских долларов. В рамках развития аквакультурного хозяйства по выращиванию креветок во Вьетнаме разработана национальная программа, целью которой является повышение качества, экологической чистоты и эффективность производства аквакультуры креветок.

Основным фактором, влияющим на качество аквакультуры креветок является загрязнение бассейна продуктами разложения корма и фекалий. Присутствие в водной среде загрязняющих веществ удерживает рост и развитие креветок, и даже приводит к гибели всей колонии. В последнее время в бассейны по выращиванию креветок стали попадать ароматические соединения, в частности фенол и его производные (гваякол, резорцин, крезолы) [1]. Это связано с тем, что в 2016 году металлургическим заводом Формоза (Formosa), находящимся на территории провинции Хатинь произведен выброс в море сточных вод с большим содержанием фенола. Это стало экологической катастрофой для аквакультурного хозяйства, ущерб составил 500 миллионов американских долларов.

В данной работе была поставлена задача очистки морской воды от фенола и его производных до значений предельно-допустимых концентраций (ПДК). ПДК фенола в воде в Российской Федерации и Социалистической Республики Вьетнам составляют 0,001 мг/л [2, 3]. Современные методы очистки воды от

фенола условно можно разделить на две группы: деструктивные и регенеративные. К деструктивным методам относятся термоокислительные, окислительные методы, а также гидролиз и электрохимическое окисление. Такие методы применяют, если невозможно или экономически нецелесообразно извлечь из воды примеси, которые не требуют возврата фенола в производство. Использование регенерационных методов очистки позволяет обезвреживать и извлекать из воды фенолы с последующим их применением. Регенерационных методов по извлечению из воды фенола существует достаточно много: ионообменная очистка, адсорбционная, биологическая, обратный осмос воды, озонирование и другие. Для решения проблемы нами выбран адсорбционный метод, так как он обладает довольно высокой эффективностью, особенно при очистке больших объемов воды. Однако при очистке аквакультурных бассейнов есть некоторые особенности, в частности, необходимо обеспечить сохранение минеральных веществ (соли кальция, магния и др.) в отфильтрованной воде, необходимых для жизнедеятельности креветок. Поэтому в качестве фильтрующего материала был выбран активированный уголь, который относительно инертен к минеральным веществам, растворенным в воде.

В данной работе были получены угли из отходов растениеводства Вьетнама, а именно из рисовой и кофейной шелухи, багассы сахарного тростника. Получение углей проводили по авторской методике согласно патенту РФ № 2597400 «Способ получения композиционного сорбента на основе минерального и растительного углеродсодержащего сырья». Суть метода заключается в том, что термическую обработку растительных отходов при температуре 650-750°C проводят с ограничением доступа кислорода воздуха за счет монтмориллонитовой глины, которая обволакивает и экранирует их поверхность. При этом более стабильно протекает процесс карбонизации и уменьшается зольность конечного продукта. Исследуемые образцы обозначены следующим образом: РШ – адсорбент из рисовой шелухи, КШ – адсорбент из кофейной шелухи, СТ- адсорбент из отходов сахарного тростника. В качестве образца сравнения взят активированный уголь марки ОУ-А. Определены значения удельной величины адсорбции исследуемых образцов по отношению к фенолу на основании изотермы адсорбции Лэнгмюра (таб. 1).

Таблица 1: Значения удельной величины адсорбции исследуемых образцов по отношению к фенолу, растворенному в водном растворе.

Образцы	Температура карбонизации (°C)	Удельная величина адсорбции по отношению к фенолу (ммоль/г)
РШ	650°C	0.28
КШ		0.31
СТ		0.56
РШ	700°C	0.31
КШ		0.32
СТ		0.58
РШ	750°C	0.31
КШ		0.29
СТ		0.61
ОУ-А	850°C	0.20

Установлено, что полученные адсорбенты из отходов растениеводства имеют высокую адсорбционную способность по отношению к фенолу, растворенному в водном растворе 0,28 – 0,61 ммоль/г в зависимости от режима и температуры карбонизации. Значения удельной адсорбции у исследованных образцов в 3 раза выше, чем у промышленного активированного угля марки ОА-У. Однако данные значения еще не предел. Обработка активированных углей раствором гидроксида калия с концентрацией 1 моль/л позволяет в 3,6 раза повысить величину удельной адсорбции. Значения удельной адсорбции исследуемых образцов по отношению к фенолу представлены в таблице 2. Выбор активатора - гидроксида калия и концентрации был проведен на основании экспериментальных исследований.

Таблица 2: Значения удельной величины адсорбции исследуемых образцов по отношению к фенолу, растворенному в водном растворе.

Образцы	Адсорбционная емкость по отношению к фенолу (ммоль/г)
Неактивированный СТ	0.61
Активированный СТ (СТ-1)	2.24

Изучена адсорбционная способность полученного химически-активированного образца СТ-1 по отношению к фенолу, растворенному в соленой воде, в условиях, приближенных к реальному составу воды в бассейнах по выращиванию креветок. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3: Эффективность очистки морской воды различной солености от фенола химически активированным адсорбентом из отходов сахарного тростника СТ-1.

Соленость, ‰	10	15	20	25	30
Эффективность, % (очистка воды от фенола до норм ПДК)	93.8	94.6	96.6	98.5	99.2

Установлена высокая эффективность очистки воды с применением разработанных адсорбентов – 93,8 – 99,2 %. Причем чем выше соленость воды, тем выше эффективность очистки. Проведенное исследование показывает перспективность использования отходов растениеводства Вьетнама в качестве сырья для получения адсорбентов для очистки воды от фенола, растворенного в морской воде. Применяемый метод синтеза углеродных адсорбентов путем энергоэффективного пиролиза позволяет получать дешевые адсорбенты с низкой зольностью и высокой эффективностью очистки воды. Это открывает перспективы организации производства углеродных адсорбентов из отходов растениеводства Вьетнама для очистки воды бассейнов по выращиванию креветок от растворенных загрязняющих веществ.

При финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-43-310012 р_а.

Литература:

1. В. В. Шишкин, В.В. Кугук, Т. А. Краснова, И. В. Тимошук. Известия вузов. Строительство. 8, 2006. – С. 62-64.
2. ГН 2.1.5.689-98. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Федеральные санитарные правила, нормы и гигиенические нормативы. Введ. 1998-04-03.
3. National technical regulation on drinking water quality QCVN 01:2009/BYT.4. Tang S.H., Muhammad A.A.Z. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary // Carbon let., 16 (4), 2015. – С. 275-280.

**В.М. Мухин, начальник лаборатории активных углей АО «ЭНПО
«Неорганика», профессор, доктор техн. наук:**

Проблема очистки морской (и не только) воды от фенола всемирно известна и в связи с его низкой ПДК довольно сложна. С учётом экономического кризиса важно найти недорогой способ очистки (снижения концентрации фенола и его производных до нормативных показателей).

Авторы работы, часть которых представляют республику Вьетнам, предложили использовать адсорбционные методы очистки, в качестве основы адсорбентов используя минеральное (монтмориллонитовые глины) и растительное (отходы растениеводства Вьетнама - рисовая и кофейная шелуха, багасса сахарного тростника) углеродсодержащее сырьё. Роль глины заключалась в обволакивании и экранировании поверхности растительных отходов.

Полученные адсорбенты характеризовались удельной адсорбцией по фенолу, растворённому в водном растворе, в 3 раза выше, чем у промышленного активированного угля марки ОА-У.

Преимуществом данной технологии явилась и возможность «доработки» адсорбента: введение раствора гидроксида калия в полученные активные угли позволило в 3,6 раза повысить величину удельной адсорбции.

Использование полученных углеродных адсорбентов на реальных промышленных объектах республики Вьетнам позволило повысить эффективность очистки воды до 99%.

Результаты испытаний, а также относительно не большие расходы на очистку, позволяет рекомендовать рассмотренную статью к публикации в сборнике трудов Конференции.

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

Эльтеков А.Ю., Эльтеков Ю.А.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4, E-mail: a.eltekov@gmail.com*

Активные угли, как наиболее изученные углеродные материалы, широко используются для поглощения органических загрязнений из газовых и водных сред. Изучение адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов, представляет большой практический и теоретический интерес, в частности, для развития теории физической адсорбции углеродными пористыми телами из водных сред.

Для описания адсорбции микропористыми активными углями всемирное признание получила теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ), развитая в работах ученых школы М.М.Дубинина. Первые публикации М.М.Дубинина были посвящены изучению адсорбции растворенных веществ активированными углями. В этих работах подчеркнуто основное отличие адсорбции из растворов, заключающееся в конкуренции между молекулами адсорбтива и растворителя за обладание адсорбционными центрами адсорбента, что усложняет процесс и замедляет диффузию молекул из объемной фазы в адсорбционную.

В настоящей работе уравнения ТОЗМ применены для описания процесса адсорбции алкил-бензолов из водных растворов активными углями АГЗ и БАУ. Показано удовлетворительное совпадение рассчитанных величин адсорбции с экспериментально найденными. Полученные результаты позволяют провести сопоставление характеристик адсорбционных равновесий - констант уравнений ТОЗМ - и выявить области изотерм адсорбции, в которых эти уравнения выполняются. Сопоставление найденных констант уравнений с константами аналогичных уравнений изотерм адсорбции паров этих же углеводородов дает возможность оценить вклад конкуренции растворителя в суммарную энергетику процесса взаимодействия разбавленных водных растворов углеводородов с активными углями.

Литература

1. Дубинин М.М., Журн. РФХО, 1926, Т.58, С.623;1927, Т.59, С.1043.

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

Толмачев А.М.(профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор хим. наук):

Интересная работа, в которой на основании использования уравнений ТОЗМ оценены энергетические вклады растворителей в конкурентную адсорбцию углеводородов из разбавленных растворов. Полученные в работе данные важны для разработки технологий очистки сточных вод.

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА КОМПОЗИТНОМ СОРБЕНТЕ ZrO_2 –АУ

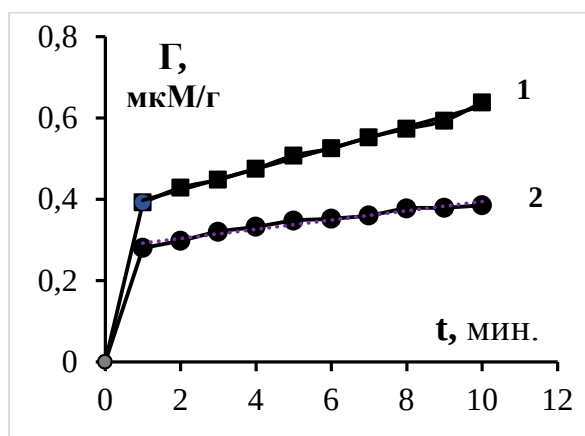
Вахрушев Н.Е., Джессу С.Л.-И., Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов (RUDN-University), Москва

mikhalenko_ii@pfur.ru

Сорбент был приготовлен из аморфного с нанокристаллической фазой ксерогеля ZrO_2 (обратный золь-гель синтез из $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) и угля (Acticarbon SMA, Франция) в весовом соотношении $\text{ZrO}_2/\text{SMA} = 4$ с последующим УФ диспергированием и прокаливанием смеси ZrO_2+SMA при 180° . Активный уголь имел удельную поверхность $400 \text{ м}^2/\text{г}$ и гранулы размером 40 мкм .

Цель работы – сравнить характеристики адсорбции из водных растворов метилового фиолетового (МФ), метилового синего (МС), ксиленового оранжевого (КО) и бромфенолового синего (БС), полученные методом спектрофотометрии. Профили спектров поглощения веществ в адсорбционных системах не изменялись. Адсорбцию рассчитывали по уменьшению поглощения аналитических полос 439 (КО), 598 (БС), 536 (МФ) и 665 (МС) нм. Для сорбента характерно наличие центров быстрой *a* и медленной *b* адсорбции по регрессиям $\Gamma = a + b t$ (рис.1) с отношением скоростей $a_{\text{МС}}/a_{\text{БС}} = 2,40$ и $b_{\text{МС}}/b_{\text{БС}} = 1,33$.

Рис.1. Кинетика адсорбции при 25°C :

1- метиловый синий (МС).

2- бромфенол синий (БС)

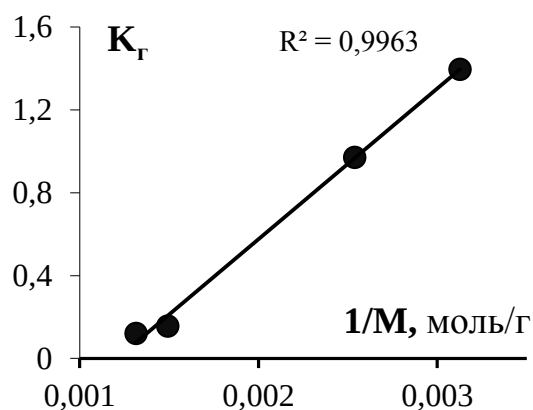


Рис.2. Линейная корреляция между константой Генри (л/г) адсорбции красителей и их молярной массой

Все изотермы адсорбции имели линейный вид. Найдено, что значения константы Генри возрастают в ряду $\text{КО} < \text{БС} < \text{МФ} < \text{МС}$, а их значения являются линейной функцией обратной молекулярной массы красителя (рис.2).

Толмачев А.М. (профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор хим. наук):

Поисковая работа, в которой на синтезированном авторами комплексном адсорбенте исследована адсорбция красителей. Полученные результаты могут быть использованы для разделения или очистки красителей.

Доклад 46

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ ГЕРБИЦИДОВ КЛАССА СУЛЬФОМОЧЕВИН

Л.Г. Бондарева

*Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр
гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора*

141014, г. Мытищи, Московская область, ул. Семашко, д. 26

lydiabondareva@gmail.com

В виду все большего уровня накопления пестицидов в среде обитания человека, возникает серьезная проблема в разработке методики, позволяющей проводить количественное определение веществ в сложных матрицах. В настоящее время проводятся исследования по созданию материалов способных эффективно и быстро разделять смеси гербицидов в объектах окружающей среды и продуктах питания. Вероятно, в качестве такого материала могут рассматриваться наночастицы углерода или наноалмазы, которые могут использоваться или в виде непосредственно эмульсии, содержащей частицы, или в виде заполненной колонки. В настоящих исследованиях использовались стальные колонки (50x4,6 мм) для жидкостной хроматографии, в качестве основного наполнителя которых являлись наноалмазы. Подвижная фаза: ацетонитрил, содержащий 1,5 % муравьиной кислоты. Хроматограф: Agilent-1290.

В качестве гербицидов использовали: римсульфурон, никосульфурон, этаметсульфурон-метил, форамсульфурон и йодосульфурон-метил.

Порядок элюирования и время удерживания зависит от значения pK_a (табл.).

Время выхода, мин	Аналит	pK_a
5,2	никосульфурон	4,6
5,7	этамесульфурон-метил	4,6
6,0	форамсульфурон	4,6
7,1	римсульфурон	4,0
8,0	йодосульфурон-метил	3,2

Несмотря на то, что у никосульфурона, этаметсульфурон-метила и фораамсульфурона константа диссоциации одинакова $pK_a = 4,6$, при использовании колонки, заполненной сорбционным материалом на основе наноалмазов, удалось разделить гербицидов с разрешением пиков до 85 %.

Тем самым, было установлено, что использование в жидкостной хроматографии колонки заполненной сорбентом на основе наноалмазов, позволяет количественно разделить гербициды класса сульфонилмочевин. Это является важным преимуществом в контроле содержания пестицидов в объектах окружающей среды и продуктов питания в рамках обеспечения безопасности среды обитания населения.

Работа выполнения в рамках фундаментальных исследований отраслевой программы Роспотребнадзора, п.п. 1.1.21: «Научное обоснование механизмов формирования биоценозов среды новых инновационных комплексов с оценкой риска для здоровья».

Рощина Т.М. (профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор хим. наук):

Разработка подходов к анализу гербицидов в сложных объектах с применением адсорбционных технологий относится к важным направлениям современной науки и техники. Автор смогла добиться разделения гербицидов класса сульфонилмочевин с разрешением пиков до 85 % при применении колонки, заполненной сорбционным материалом на основе наноалмазов. Поэтому работа Л.Г. Бондаревой, посвященная исследованию возможностей применения наноалмазов в качестве адсорбентов в жидкостной хроматографии набора гербицидов, имеет несомненную практическую ценность.

Пожелание: Однако, учитывая предложенный Оргкомитетом объем тезисов 2-3 страницы, было бы любопытно узнать характеристики наноалмазов, использованных в качестве сорбента в анализе гербицидов, в частности, размер частиц и удельную поверхность образцов.

Доклад 47

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ
СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ АРГОНА ИЗ ВОЗДУХА**

М. Б. Алехина, А.О. Дудолодов, К.А. Чумак, Ю.А. Решетникова, Цыганков П.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

125047, Москва, Миусская пл., 9

mbalekhina@yandex.ru

Для селективного выделения аргона из воздуха необходим адсорбент с энергетически однородной поверхностью, не содержащей активные центры сорбции молекул, обладающих квадрупольным моментом (например, кислорода). Это – катионы металлов, гидроксильные группы и др. Введение модификаторов, экранирующих активные центры, также будет способствовать преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил, вследствие его большей массы относительно кислорода.

Целью работы являлось получение и исследование свойств нанокompозитных материалов на основе альгината кальция, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ). Выбор модификатора обусловлен низкой химической активностью поверхности углеродных нанотрубок. Литературные данные говорят об отсутствии как хемосорбции, так и диссоциативной сорбции O_2 поверхностью углеродных нанотрубок. Сорбция кислорода на графитовой поверхности обусловлена исключительно ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Образцы нанокompозитов были получены в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и биотехнологий при РХТУ им. Д.И. Менделеева. Методика получения материалов представлена в [1].

Нанокompозиты были получены по золь-гель технологии с последующей сушкой, в качестве прекурсора был использован альгинат натрия.

В качестве модификатора были использованы углеродные нанотрубки №205/18.09 (г. Химки Московской обл.) и компании LG (Республика Корея).

Нанодисперсию МУНТ в дистиллированной воде вводили в раствор прекурсора на стадии получения золя перед гелеобразованием. Сушку образцов после синтеза проводили сублимационным методом (температурный диапазон 0

– 20 °С, остаточное давление менее 3 гПа, 35 ч) в различных режимах. Маркировка образцов приведена в таблице 1.

Для более эффективного процесса сушки в образцы 4–7 добавляли трет-бутиловый спирт. Диаметр частиц нанокомпозитов составлял 1–1,5 мм.

Нанокомпозиты были исследованы в качестве адсорбентов для разделения газовой смеси аргон-кислород. Адсорбционные свойства и значения насыпной плотности полученных образцов адсорбентов приведены в таблице 1. Равновесные емкости по кислороду и аргону были определены на основании кинетических кривых адсорбции этих газов при 25 °С и атмосферном давлении, снятых на волюмометрической установке. Значения коэффициента разделения (K_p) смеси аргон-кислород были рассчитаны как соотношение равновесных величин адсорбции аргона и кислорода.

Таблица 1. Адсорбция кислорода и аргона на нанокомпозитах на основе альгината кальция, модифицированных углеродными нанотрубками

№	Маркировка УНТ	Содержание УНТ, мас. %	Насыпная плотность, г/см ³	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		K_p смеси Ar/O ₂
				кислород	аргон	
1	LG	30	0,33	3,6	5,6	1,6
2	LG	30	0,36	1,7	3,2	1,9
3	№205/18.09	10	0,18	8,9	12	1,4
4		10	0,11	26,0	17,9	-
5		10	0,10	12	20,3	1,7
6		10	0,04	11	21	1,9
7		5	0,11	5,4	10	1,9

Из представленных результатов следует, что все полученные образцы нанокомпозитов (за исключением образца № 4) обладали селективностью в отношении аргона. Использование нанотрубок №205/18.09 привело к существенному увеличению адсорбционной емкости по обоим газам по сравнению с образцами, в которых использовали нанотрубки фирмы LG. Однако

все образцы, полученные с использованием УНТ №205/18.09, имели низкие значения насыпной плотности.

Наибольшим коэффициентом разделения смеси аргон-кислород, равным 1,9, обладали образцы 2, 6 и 7. Поскольку насыпная плотность является важной технической характеристикой адсорбента и одним из основных показателей эффективности при выборе сорбента для конкретного процесса, образцы № 6 и 7 не рассматривались как возможные адсорбенты для селективного выделения аргона из воздуха. Лучшим образцом с точки зрения как селективности к аргону, так и по значению насыпной плотности обладал образец № 2, модифицированный УНТ фирмы LG.

Представленные результаты исследований показали, что внедрение углеродных нанотрубок в структуру нанокомпозитов привело к повышению селективности этих материалов по отношению к аргону, мерой которой является коэффициент разделения смеси $\text{Ar}-\text{O}_2$. По нашему мнению, это является следствием экранирования углеродными нанотрубками активных центров сорбции кислорода на поверхности нанокомпозитов.

Список литературы

1. Иванова Е.Н., Бурмистрова Н. Н., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю., Иванов С.И. Аэрогели на основе альгината кальция и диоксида кремния, модифицированные углеродными нанотрубками, для селективной сорбции аргона из смеси с кислородом. //Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 10. 1385-1391.

Е.А. Устинов (в.н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН доктор хим. наук):

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ секции Научного совета РАН по физической химии на 2017-2019 г.г., тема 2.15.3 Ц «Поиск селективного по аргону адсорбента на основе цеолитов или цеолитоподобных структур для разделения смеси кислород-аргон адсорбционным методом».

Аргон и кислород в большинстве случаев имеют почти одинаковую сорбируемость, что является серьезным препятствием для получения концентрированного кислорода при разделении воздуха методом короткоцикловой безнагревной адсорбции. В этом исследовании достигнут важный практический результат: на полученных нанокомпозитах коэффициент разделения аргон-кислород достигает 1.9. Это хорошая перспектива промышленного применения. Интересен и образец 4 в приведенной таблице.

Кислород на нем сорбируется значительно лучше аргона, что тоже может быть использовано в организации некоторых процессов. С чем связана такая большая сорбируемость кислорода?

АДСОРБЦИЯ НЕОНОЛА НА УГЛЕРОДОМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Фидченко М.М., Омельяненко Л.В., Отырба Г.Г., Алехина М.Б.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

125047, Москва, Миусская пл., 9

fidchenkomm@mail.ru

Углеродоминеральные материалы, полученные из природных минералов и органических веществ, модифицирующих их поверхность углеродом, могут использоваться в процессах очистки сточных вод от различных органических примесей как адсорбенты или катализаторы процессов их окислительной деструкции. Примерами таких примесей могут служить катионоактивные или неионогенные ПАВ (НПАВ) - вещества устойчивые к биологическому разложению. Для их глубокой деструкции целесообразно использовать сильные окислители. Среди них предпочтителен выбор веществ, безопасных для окружающей среды. Одним из перспективных окислителей НПАВ является пероксид водорода, необходимую концентрацию которого легко создать в очищаемой жидкости путем дозирования его раствора. Помимо окислительных, эффективны сорбционные методы очистки сточных вод. При этом наряду с традиционными видами сорбентов (активированные угли) часто используют науглероженные материалы, полученные из более дешевого сырья и даже отходов производства, известно применение различных нефтепродуктов, растительных и углеродсодержащих промышленных отходов, скорлупы, тростника и отходов сельского хозяйства [1]. Одним из таких материалов может быть добавка шинной крошки - продукта переработки автомобильных шин [2].

В качестве минеральной составляющей углеродоминерального адсорбента могут быть использованы глинистые материалы, в частности, монтмориллонит [3]. Минерал обладает способностью к набуханию, благодаря своему слоистому строению, и имеет ярко выраженные сорбционные свойства.

Образцы углеродоминеральных сорбентов и катализаторов были синтезированы на основе палыгорскитовых и монтмориллонитовых глин различных месторождений и шинной крошки. Формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу при 750 [4] и 500°C.

На рисунке 1 представлена изотерма избыточной адсорбции неонола АФ₉-10 из водных растворов при 20⁰С на углеродоминеральном адсорбенте, полученном пиролизом при 750⁰С. Здесь же для сравнения приведена изотерма адсорбции неонола АФ₉-10 при 20⁰С на активном угле F-300 [5].

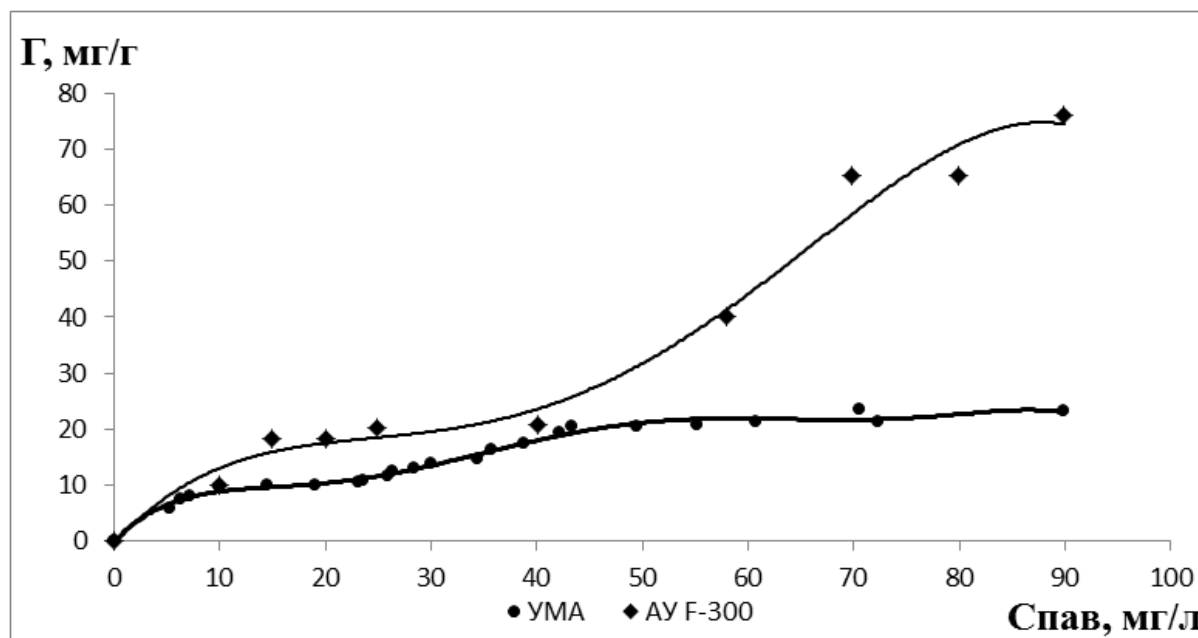


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции неонола АФ₉-10 из водных растворов при 20⁰С на углеродоминеральном адсорбенте, полученном пиролизом при 750⁰С (1) и активированном угле F-300 (2).

Как видно из рисунка, углеродоминеральный адсорбент несколько уступает по емкости активированному углю F-300, однако он вполне может быть использован для адсорбционной очистки сточных вод от неонола АФ₉-10 и других ПАВ.

Образцы природной Калужской глины и пиролизованные образцы исследовали в качестве катализаторов в реакции по разложению пероксида водорода. Результаты опытов по разложению пероксида водорода на углеродоминеральных адсорбентах, полученных на основе природной Калужской глины показали, что углеродоминеральные материалы могут применяться в каталитических процессах по разложению пероксида водорода. Степень разложения H₂O₂ на лучших образцах составила 73-77% при начальной концентрации H₂O₂ 150 мг/л, для активированного угля при тех же условиях

значение степени разложения H_2O_2 составляет 42% [6]. Выбранные образцы использовались для очистки модельных растворов от НПАВ, степень очистки достигла 86%.

Литература

1. Алыков Н.М., Золотарева Н.В., Алыкова Т.В., Евсина Е.М., Кудряшова А.Е. очистка водных сред от органических и неорганических соединений углерод-минеральным сорбентом из тростника южного // Успехи современного естествознания. 2017. № 4. С. 54-59.
2. Беляева Н.М. Исследование процессов сорбционной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами, полученными из отходов шинной промышленности. Автореферат дис. к.т.н. Москва. РХТУ им. Менделеева, 1980. 15 с.
3. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. Киев: Наукова думка, 2011. 390 с.
4. Фидченко М.М, Отырба Г.Г., Каменчук И.Н., Клушин В.Н. Каталитическое разложение пероксида водорода на природных глинах Калужской области и углеродминеральных адсорбентах, полученных с их использованием.//Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. Т. XXXII, № 12 (208).С. 76-78.
5. Учанов П.В., Каменчук И.Н., Жолдабекова Н., Мухин В.М. Изучение равновесной адсорбции и кинетики поглощения активированными углями неонала АФ₉-10 из водных растворов. // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 50-56.
6. Морозов А.И., Родионов А.И., Каменчук И.Н., Курилкин А.А. Разложение пероксида водорода на активных углях различных марок.// Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. Т. XXVIII, № 5. С. 50-53.

А.И. Везенцев (Д.т.н., профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии, Белгородского государственного национального исследовательского университета): Углеродоминеральные материалы является перспективными средствами для очистки воды. Указанные материалы могут быть использованы как адсорбенты для очистки воды от таких веществ,

как катионногенные и неионогенные поверхностно - активные вещества; также могут быть использованы в качестве катализаторов для разложения других загрязнителей водной среды, например пероксида водорода.

Данная работа направлена на решение актуальной проблемы в защите окружающей среды. Авторами разработаны углеродоминеральные материалы из растительных и углеродсодержащих промышленных отходов. В качестве минеральной составляющей использованы глинистые минералы, в частности, монтмориллонит.

Представленная работа характеризуется решением важной научной и практической задач, последовательным и четким изложением материала, основанного на результатах современных экспериментальных исследований.

Представленную статью рекомендую к опубликованию в материалах Всероссийского интернет-симпозиума «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов».

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНОГО
ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ФУЛЛЕРЕНАМИ**

Спиридонова Е.А., Ротко В.О., Подвязников М.Л., Самонин В.В.

*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*

В связи с бурным развитием промышленности возрастает количество газовых выбросов в окружающую среду и увеличивается потребность в применении сорбентов для очистки воздуха от токсичных соединений. Для этой цели необходимо использование универсальных поглотителей, которые способны удалять вредные компоненты воздуха за счет процессов физической и химической сорбции.

Целью данного исследования является получение химического поглотителя, обладающего высокой активностью по парам аммиака при сохранении сорбционных свойств по парам бензола при работе во влажных условиях. В качестве характеристики оценки работы полученного материала использовали время защитного действия (ВЗД), определяемого в динамических условиях.

В проведенных ранее исследованиях показано, что наиболее подходящей основой для химического поглотителя (ХП) является активный уголь (АУ) марки АГ-5 [1]. Традиционно для связывания аммиака применяют раствор медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Количество добавки составляет 15% по массе. Для повышения эффективности улавливания паров бензола в качестве модификатора применяется фуллерен (40 мкг/г), вводимый в пористую основу методом пропитки в виде суспензии. Суспензию фуллерена получают путем продолжительной ультразвуковой обработки диспергатором.

На данном этапе исследования показано, что на эффективность работы комплексного химического поглотителя оказывает значительное влияние порядок закрепления импрегнирующей и модифицирующей добавок на поверхности сорбента.

Показано, что для совместного поглощения паров бензола и аммиака необходимо предварительное закрепление фуллерена на поверхности активного угля с последующей пропиткой раствором меди, что позволяет избежать блокировки пористой угольной основы медью с сохранением высоких значений ВЗД по парам бензола.

Комплексный химический поглотитель, приготовленный таким образом, характеризуется ВЗД, при относительной влажности газового потока 60 %, по аммиаку – 28 мин, по бензолу – 55 мин, что в сравнении с исходным углем снижается по бензолу всего на 7 %. Оценка химического поглотителя аммиака в данных условиях показывает снижение ВЗД по бензолу более 25 – 30 % при ВЗД по аммиаку равном 16 мин. Также комплексный химический поглотитель эффективно работает при высокой влажности потока (85 %). При этом ВЗД по бензолу и аммиаку составляет 39 мин и 22 мин, соответственно.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.7499.2017/8.9 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности - (ЕГИСУ НИОКР № АААА-А17-117040510271-1)

Литература:

1. Парамохина Т.А., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В. Подбор пористой основы для получения химического поглотителя аммиака // VI Межвузовский конкурс-конференция научных работ студентов (с международным участием) «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина, 21 ноября 2017 года. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2017. – 59 с.

В.М. Мухин, начальник лаборатории активных углей АО «ЭНПО «Неорганика», профессор, доктор техн. наук: В адсорбционных технологиях очень важно разрабатывать новые универсальные поглотители, способные удалять вредные компоненты из воздуха или жидких сред за счёт процессов физической и химической сорбции.

В представленной работе авторы задались целью получить химический поглотитель, обладающий высокой активностью по парам аммиака и бензола при работе во влажных условиях. Критерием оценки работы получаемого материала было время защитного действия по парам аммиака и бензола.

Для повышения эффективности улавливания паров бензола наряду с традиционно вводимым в угольную основу (в данном случае, АГ-5) медным

купоросом, используемым для связывания аммиака, авторами работы был применён в качестве модификатора фуллерен (40 мкг/г), вводимый в пористую основу методом пропитки в виде суспензии, которую получали путём продолжительной ультразвуковой обработки диспергатором.

Приготовленный соответствующим образом (с избеганием блокировки пор угольной основы медью) комплексный химпоглотитель характеризуется эффективной работой даже при высокой влажности потока (до 85%), лишь незначительно уступая традиционным поглотителям, «работающим» лишь по одному компоненту.

Рекомендую рассмотренную статью к публикации в сборнике трудов Конференции.

**СОРБЦИЯ КИСЛОТ, ГИДРОКСИДОВ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ В СЛОИ АКТИВНОГО УГЛЕРОДА С ПРИВИТЫМИ
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ N- ЭТАНОЛЗАМЕЩЕННЫМИ
ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ НА ПВХ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Шабанов М.П., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М.,
Новиков А.К., Полякова И.Я., Горбунов А.М.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН).*

Ленинский проспект, 31, к.4, Москва, 119071 Email: sha444@yandex.ru

Проведена сорбция соляной и серной кислот, гидроксидов и хлоридов натрия и калия, а также сульфата натрия (далее X) из 1М, 2М, 3М, 4М растворов в слои макромолекулярных этанолзамещенных циклических аминов, привитых через эфирные группы к полиароматическими углеродным группировками (массовое содержание углерода 52, 69 и 77% и мольное содержание аминогрупп полимера 4,29, 2,77, 2,05 ммоль/г, далее I, II и III соответственно). Слои сформированы на поверхности ПВХ-материалов. В слоях частицы углерода окружены сетками, которые формируют внешние поры слоя и внутренние поры в полимере вокруг частиц углерода. Установлено, что содержание X в слоях после удаления воды соответствует предельному значению. Методами ИК-спектроскопии установлено, что в полимере катионы и анионы связаны в комплексы с участием аминогрупп и атомов кислорода из этанольных групп. Сорбция в углерод приводит к изменениям состояния кумулированных и ароматических групп, а также скелета пор, что связано с образованием комплексов переноса заряда. Зависимость содержания X от массовой доли угля не подчиняется правилу аддитивности. Поскольку X связан в полимере в комплексы, то в условиях сорбционного насыщения содержание X в полимере пропорционально числу атомов азота (N_A): $C_{x(n)} = \alpha_X N_A$, где α_X – среднее число X, приходящихся на одну аминогруппу, содержание X в углероде $C_{x(y)} = C_x - \alpha_X N_A$ меньше величины P_y - предельной сорбционной емкости углерода. Зависимость описывается уравнением $K_{расп} \alpha_X N_A = [P_y \omega - (C - \alpha_X N_A)](C - \alpha_X N_A)$, где $K_{расп}$ – константа распределения X между полимером и углеродом. Была исследована сорбция паров бензола и воды в слои, содержащие X. При

определении их содержания в полимере и углероде принимали во внимание что циклические структуры полимера связывают молекулы бензола в комплексы «хозяин- гость», а молекулы воды связываются с катионами и анионами, содержание бензола и воды в углероде и полимере описываются следующим образом: $C_{\text{бенз(п)}} = \alpha_{\text{бенз}} N_A$, и $C_{\text{вод(п)}} = \alpha_{\text{вод}} N_A$, $C_{\text{бенз(у)}} = C_{\text{бенз}} - \alpha_{\text{бенз}} N_A$ и $C_{\text{вод(у)}} = C_{\text{вод}} - \alpha_{\text{вод}} N_A$. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели сорбции в I, II, III.

Слой	$C_{x(y)}$	$C_{x(п)}$	$C_{\text{бенз}(y)}$	$C_{\text{бенз}(п)}$	$C_{\text{вод}(y)}$	$C_{\text{вод}(п)}$
I-HCl	1,128	5,363	3,104	10,296	1,758	1,073
II-HCl	1,008	3,463	4,852	6,648	4,439	0,693
III-HCl	1,928	2,563	4,880	4,920	5,780	0,513
I-H ₂ SO ₄	0,398	5,363	3,104	10,296	1,758	1,073
II-H ₂ SO ₄	0,438	3,463	4,852	6,648	4,439	0,693
III-H ₂ SO ₄	1,988	2,563	4,880	4,920	5,780	0,513
I-NaOH	1,627	0,644	3,104	10,296	1,758	1,073
II-NaOH	1,645	0,416	4,852	6,648	4,439	0,693
III-NaOH	2,893	0,308	4,880	4,920	5,780	0,513
I-KOH	0,945	0,515	3,104	10,296	1,758	1,073
II-KOH	1,038	0,332	4,852	6,648	4,439	0,693
III-KOH	2,214	0,246	4,880	4,920	5,780	0,513
I-NaCl	1,093	0,257	3,104	10,296	1,758	1,073
II-NaCl	3,054	0,166	4,852	6,648	4,439	0,693
III-NaCl	3,507	0,123	4,880	4,920	5,780	0,513
I-KCl	0,607	0,644	3,104	10,296	1,758	1,073
II-KCl	0,615	0,416	4,852	6,648	4,439	0,693
III-KCl	2,813	0,308	4,880	4,920	5,780	0,513
I-Na ₂ SO ₄	0,331	0,129	3,104	10,296	1,758	1,073
II-Na ₂ SO ₄	0,337	0,083	4,852	6,648	4,439	0,693
III-Na ₂ SO ₄	0,819	0,062	4,880	4,920	5,780	0,513

М.А. Цветнов (Дальневосточный федеральный университет, доцент, кандидат хим. наук):

В тезисах представлены результаты по сорбции соляной, серной кислот, гидроксидов и хлоридов натрия и калия и сульфата натрия на слоях композиционного материала с привитыми макромолекулярными этанолзамещенными циклическими аминами. Получены соотношения, описывающие содержание электролитов в полимерном и углеродном слоях нового материала. Проведена сорбция паров воды и бензола на материале, насыщенном электролитами, также найдены соотношения для содержания воды и бензола в полимерном и углеродном слоях.

Привлекает внимание, что согласно табл. 1 показатели сорбции паров воды и бензола слоями, насыщенными электролитами, практически не зависят от

природы электролита. Точно так же, в некоторых случаях для сорбции электролита полимерным слоем показатели сорбции одинаковы для разных электролитов. Это несомненно интересно (если только не является пропущенной опечаткой) и требует дальнейших исследований и объяснения.

Исправленный вариант, предоставленный авторами Шабановым М.П., Цивадзе А.Ю., Фридманом А.Я., Морозовой Е.М., Новиковым А.К., Поляковой И.Я., Горбуновым А.М.:

Проведена сорбция соляной и серной кислот, гидроксидов и хлоридов натрия и калия, а также сульфата натрия (далее X) из 1М, 2М, 3М, 4М растворов в слое макромолекулярных этанолзамещенных циклических аминов, привитых через эфирные группы к полиароматическими углеродным группировками (массовое содержание углерода 52, 69 и 77% и мольное содержание аминогрупп полимера 4,29, 2,77, 2,05 ммоль/г, далее I, II и III соответственно). Слои сформированы на поверхности ПВХ-материалов. В слоях частицы углерода окружены сетками, которые формируют внешние поры слоя и внутренние поры в полимере вокруг частиц углерода. Установлено, что содержание X в слоях после удаления воды соответствует предельному значению. Методами ИК-спектроскопии установлено, что в полимере катионы и анионы связаны в комплексы с участием аминогрупп и атомов кислорода из этанольных групп. Сорбция в углерод приводит к изменениям состояния кумулированных и ароматических групп, а также скелета пор, что связано с образованием комплексов переноса заряда. Зависимость содержания X от массовой доли угля не подчиняется правилу аддитивности. Поскольку X связан в полимере в комплексы, то в условиях сорбционного насыщения содержание X в полимере пропорционально числу атомов азота (N_A): $C_{x(n)} = \alpha_X N_A$, где α_X – среднее число X, приходящихся на одну аминогруппу, содержание X в углероде $C_{x(y)} = C_x - \alpha_X N_A$ меньше величины P_y – предельной сорбционной емкости углерода. Зависимость описывается уравнением $K_{расп} \alpha_X N_A = [P_y \omega - (C - \alpha_X N_A)](C - \alpha_X N_A)$, где $K_{расп}$ – константа распределения X между полимером и углеродом. Была исследована сорбция паров бензола и воды в слое, содержащие X. При определении их содержания в полимере и углероде принимали во внимание что циклические структуры полимера связывают молекулы бензола в комплексы «хозяин- гость», а молекулы воды связываются с катионами и анионами,

содержание бензола и воды в углероде и полимере описываются следующим образом: $C_{\text{бенз(п)}} = \alpha_{\text{бенз}} N_A$, и $C_{\text{вод(п)}} = \alpha_{\text{вод}} N_A$, $C_{\text{бенз(у)}} = C_{\text{бенз}} - \alpha_{\text{бенз}} N_A$ и $C_{\text{вод(у)}} = C_{\text{вод}} - \alpha_{\text{вод}} N_A$. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели сорбции в I, II, III.

Слой	$C_{x(y)}$	$C_{x(п)}$	$C_{\text{бенз(у)}}$	$C_{\text{бенз(п)}}$	$C_{\text{вод(у)}}$	$C_{\text{вод(п)}}$
I-HCl	1,128	5,363	2,865	6,435	1,358	7,722
II-HCl	1,008	3,463	8,345	4,155	4,984	4,986
III-HCl	1,928	2,563	9,525	3,075	13,340	3,690
I-H ₂ SO ₄	0,398	5,363	4,352	5,148	5,493	5,577
II-H ₂ SO ₄	0,438	3,463	8,676	3,324	14,319	3,601
III-H ₂ SO ₄	1,988	2,563	9,040	2,460	17,395	2,665
I-NaOH	1,627	0,644	0,733	9,867	3,723	9,867
II-NaOH	1,645	0,416	5,129	6,371	5,359	6,371
III-NaOH	2,893	0,308	5,685	4,715	6,445	4,715
I-KOH	0,945	0,515	3,381	4,719	2,814	6,006
II-KOH	1,038	0,332	7,753	3,047	6,062	3,878
III-KOH	2,214	0,246	9,745	2,255	6,830	2,870
I-NaCl	1,093	0,257	1,308	3,432	9,761	21,450
II-NaCl	3,054	0,166	1,704	2,216	16,720	13,850
III-NaCl	3,507	0,123	2,600	1,640	30,667	10,250
I-KCl	0,607	0,644	0,498	3,432	13,134	20,592
II-KCl	0,615	0,416	0,804	2,216	25,783	13,296
III-KCl	2,813	0,308	1,980	1,640	23,717	9,840
I-Na ₂ SO ₄	0,331	0,129	1,495	2,145	5,015	25,740
II-Na ₂ SO ₄	0,337	0,083	1,785	1,385	8,409	16,620
III-Na ₂ SO ₄	0,819	0,062	2,225	1,025	10,983	12,300

**СЛОИ АКТИВНОГО УГЛЕРОДА С ПРИВИТЫМИ
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ N-ЭТАНОЛЗАМЕЩЕННЫМИ
ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ НА ПВХ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАК СОРБЦИОННО
АКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ**

Шабанов М.П., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Явич А.А., Титова В.Н.,
Новиков А.К., Полякова И.Я.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН), Ленинский проспект, 31, к.4, Москва, 119071,*

E-mail: sha444@yandex.ru

Измерены потенциалы слоев из микрочастиц углерода с привитыми этанолзамещенными циклическими аминами с сорбированными соляной и серной кислотами, гидроксидами и хлоридами натрия и калия, а также сульфатом натрия (далее X) в 1М, 2М, 3М, 4М растворах (далее X). Слои сформированы на ПВХ-материале. Состав слоев и значения потенциалов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Потенциалы для I, II, III с X.

Слой	$C_{x(y)}$	$C_{x(n)}$	Потенциал, мВ			
			1М	2М	3М	4М
I-HCl	1,128	5,363	-495	-512	-531	-553
II-HCl	1,008	3,463	-475	-500	-529	-559
III-HCl	1,928	2,563	-498	-522	-544	-566
I-H ₂ SO ₄	0,398	5,363	-547	-554	-563	-566
II-H ₂ SO ₄	0,438	3,463	-558	-569	-573	-577
III-H ₂ SO ₄	1,988	2,563	-555	-566	-574	-578
I-NaOH	1,627	0,644	-61	-83	-91	-92
II-NaOH	1,645	0,416	-93	-109	-115	-116
III-NaOH	2,893	0,308	-83	-97	-99	-99
I-KOH	0,945	0,515	-139	-144	-145	-141
II-KOH	1,038	0,332	-190	-183	-177	-171
III-KOH	2,214	0,246	-160	-158	-156	-150
I-NaCl	1,093	0,257	-185	-195	-202	-210
II-NaCl	3,054	0,166	-205	-214	-220	-224
III-NaCl	3,507	0,123	-206	-216	-220	-223
I-KCl	0,607	0,644	-150	-163	-173	-179
II-KCl	0,615	0,416	-173	-183	-193	-200
III-KCl	2,813	0,308	-163	-173	-181	-188
I-Na ₂ SO ₄	0,331	0,129	-178 (0,5М)	-188 (1,5М)	-194 (2,5М)	-
II-Na ₂ SO ₄	0,337	0,083	-182 (0,5М)	-197 (1,5М)	-204 (2,5М)	-
III-Na ₂ SO ₄	0,819	0,062	-188 (0,5М)	-203(1,5М)	-210 (2,5М)	-

Видно, что во всех случаях слои заряжены отрицательно. Это указывает на избыточное содержание анионов относительно катионов в углероде. Установлено, что потенциалы зависят от состава слоя и активности анионов согласно уравнению $E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg(a_x \cdot f)$, где n – заряд аниона, a_x – активность аниона, $f = \frac{1+K_{x(y)}C_{x(y)}}{1+K_{x(n)}/C_{x(n)}}$. Она характеризует работу перемещения аниона из раствора в углерод через полимер. Такие зависимости характерны для сорбционных углеродных электродов, обратимых относительно анионов.

По характеристике слои перспективны для использования в электрохимических накопителях энергии.

М.А. Цветнов (Дальневосточный федеральный университет, доцент, кандидат хим. наук):

В сообщении приведены значения измеренных потенциалов слоев углерода композиционного материала с привитыми макромолекулярными этанолзамещенными циклическими аминами, предварительно сорбционно-насыщенными соляной, серной кислотами, гидроксидами и хлоридами натрия и калия и сульфатом натрия. Установлено соотношение зависимости потенциала от состава слоя и активности анионов. Показано, что работа углеродных слоев характерна для сорбционных углеродных электродов, обратимых относительно анионов.

Вместе с тем, в предложенном соотношении не раскрыт смысл коэффициентов $K_{X(y)}$ и $K_{X(n)}$, которые важны для интерпретации концентрационной зависимости полученных значений потенциалов.

Исправленный вариант, предоставленный авторами Шабановым М.П., Цивадзе А.Ю., Фридманом А.Я., Явичем А.А., Титовой В.Н., Новиковым А.К., Поляковой И.Я.:

Измерены потенциалы слоев из микрочастиц углерода с привитыми этанолзамещенными циклическими аминами с сорбированными соляной и серной кислотами, гидроксидами и хлоридами натрия и калия, а также сульфатом натрия (далее X) в 1М, 2М, 3М, 4М растворах (далее X). Слои сформированы на ПВХ-материале.

Установлено, что во всех случаях слои заряжены отрицательно. Это указывает на избыточное содержание анионов относительно катионов в углероде. Зависимости потенциалов для каждого слоя зависят от активности

анионов описываются уравнением для пористых электродов с нелинейной диффузией [1]. В нашем случае $E=E^0-0,059/n \cdot \lg[a_x \cdot (1+K_1C_x)/(1+K_2/C_x)]$, где n – заряд аниона, a_x – активность аниона, K_1 , K_2 - константы, характеризующие равновесие обмена между углеродом и полимером и между полимером и раствором соответственно.

Состав слоев, значения потенциалов и константы приведены в табл. 1.

Таблица 1. Потенциалы для I, II, III с X.

Слой	$C_{x(y)}$	$C_{x(n)}$	Потенциал, мВ				K1	K2
			1М	2М	3М	4М		
I-HCl	1,128	5,363	-495	-512	-531	-553	0,45	0,84
II-HCl	1,008	3,463	-475	-500	-529	-559	1,2	1,71
III-HCl	1,928	2,563	-498	-522	-544	-566	0,45	0,27
I-H ₂ SO ₄	0,398	5,363	-547	-554	-563	-566	13	22,71
II-H ₂ SO ₄	0,438	3,463	-558	-569	-573	-577	27	46,29
III-H ₂ SO ₄	1,988	2,563	-555	-566	-574	-578	6,4	9,21
I-NaOH	1,627	0,644	-61	-83	-91	-92	0,58	0,48
II-NaOH	1,645	0,416	-93	-109	-115	-116	2,2	3,66
III-NaOH	2,893	0,308	-83	-97	-99	-99	2,1	2,72
I-NaCl	1,093	0,257	-185	-195	-202	-210	1,3	1,90
II-NaCl	3,054	0,166	-205	-214	-220	-224	7,7	12,52
III-NaCl	3,507	0,123	-206	-216	-220	-223	24	35,19
I-KCl	0,607	0,644	-150	-163	-173	-179	13	40,01
II-KCl	0,615	0,416	-173	-183	-193	-200	12	19,83
III-KCl	2,813	0,308	-163	-173	-181	-188	15	21,79
I-Na ₂ SO ₄	0,331	0,129	-178 (0,5M)	-188 (1,5M)	-194 (2,5M)	-	0,74	0,81
II-Na ₂ SO ₄	0,337	0,083	-182 (0,5M)	-197 (1,5M)	-204 (2,5M)	-	0,9	1,14
III-Na ₂ SO ₄	0,819	0,062	-188 (0,5M)	-203 (1,5M)	-210 (2,5M)	-	1,3	1,90

По характеристике слои перспективны для использования в электрохимических накопителях энергии.

Литература.

1. P. M. Biesheuvel, Y. Fu Bazant, M. Z. Bazant. Electrochemistry and capacitive charging of porous electrodes in asymmetric multicomponent electrolytes // Russian Journal of Electrochemistry, 2012. V. 48. I. 6. PP 580-592.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОЛИ МАГНИТОАКТИВАЦИИ
НА РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ КЛИНОПТИЛОЛИТА**

Ходосова Н.А., Анисимов М.В., Бельчинская Л.И., Новикова Л.А.,
Жужукин К.В.

*ФГБОУ Воронежский государственный лесотехнический университет
им. Г.Ф. Морозова 394613, Россия, г. Воронеж, Тимирязева, 8. e-mail:
chem@vqlta.vrn.ru*

Предварительная активация является определяющей в повышении сорбционной способности минеральных сорбентов. Активность сорбционных центров меняется под воздействием химических реагентов – кислот, щелочей, солей, органических соединений или же физических воздействий – температурного, электромагнитных полей сверхвысоких частот и слабого импульсного магнитного поля и т.д. Немаловажным при анализе сорбции является изучение размера частиц сорбентов. Размеры частиц, стабильность размеров во времени и поведение в растворителях играют большую роль при протекании адсорбционных процессов за счет обеспечения лучшего доступа молекул сорбата к объемам пор и активных центров природных минералов. Цель работы состояла в исследовании влияния воздействия электромагнитных полей сверхвысоких частот (ЭМП СВЧ) и слабого импульсного поля (СИМП) на размеры частиц клиноптилолита и их стабильность.

Особенностью определения частиц размером меньше 10 мкм является использование аппаратно-программных методов расчета размеров частиц, например, использование метода распределения Гаусса в случае стремления частиц к укрупнению и структурированию. Программное обеспечение установки в первую очередь старается определить возможность изменения размера частиц исследуемого вещества и описать эти изменения согласно распределению Гаусса.

Результаты исследований размеров частиц клиноптилолита после обработки в электромагнитных полях представлены в таблице 1.

Таблица 1. Распределение по размерам частиц природного и активированного клиноптилолита

Образец	Распределение по размерам, мкм				
	10 % ≤ мкм	16 % ≤ мкм	50 % ≤ мкм	84 % ≤ мкм	90 % ≤ мкм
Натуральный цеолит	0,0973	0,1357	0,2749	1,748	2,300
Цеолит ЭМП СВЧ	0,1118	0,1705	0,5416	2,613	4,420
Цеолит СИМП	0,1531	0,1812	0,5826	2,477	5,779

Полученные данные свидетельствуют об увеличении размеров частиц клиноптилолита под действием слабого импульсного магнитного поля для каждого из приведенных вероятных размеров в большей степени, чем при активации в ЭМП СВЧ (рис. 1 и 2).

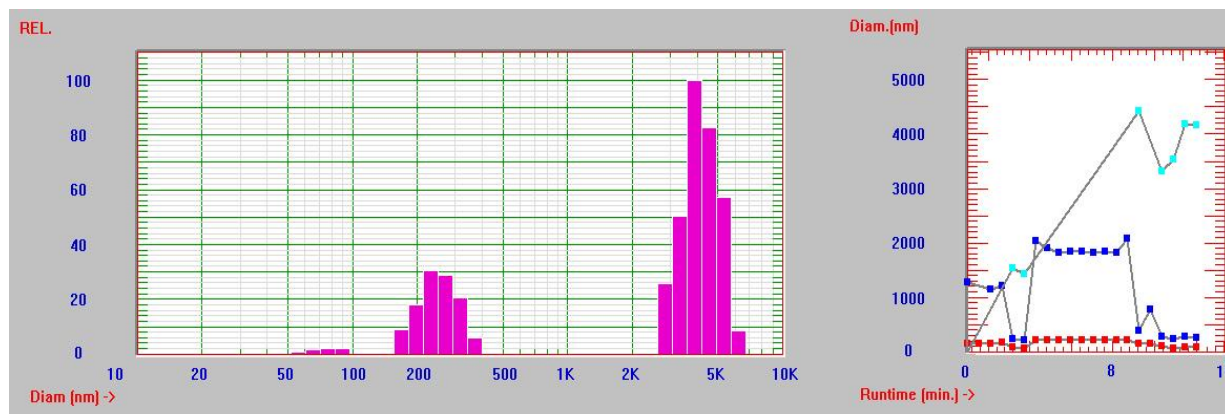


Рис. 1. Вероятные распределения размеров частиц клиноптилолита, активированного в ЭМП СВЧ и их стабильность во времени.

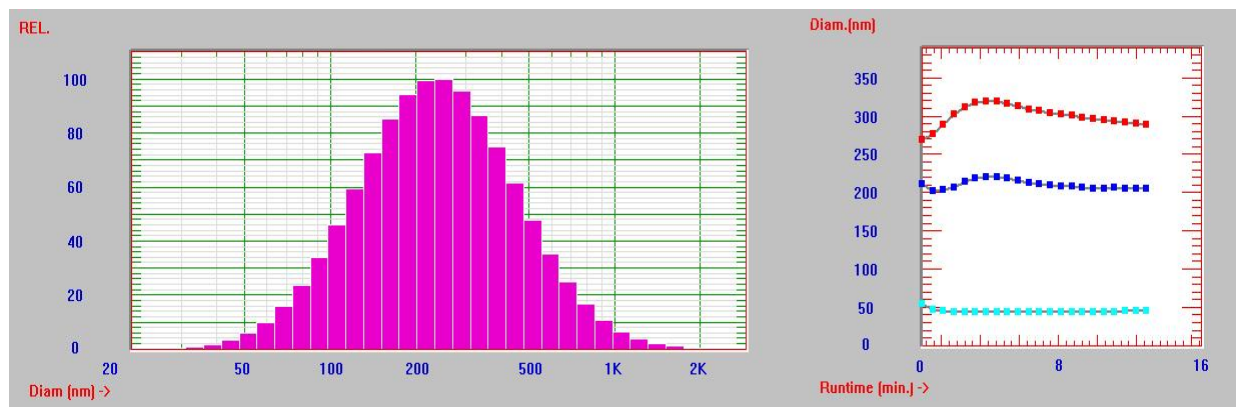


Рис. 2. Вероятные распределения размеров частиц клиноптилолита, активированного в СИМП и их стабильность во времени

Вероятно, это может указывать на более интенсивное взаимодействие разрозненных молекул цеолита между собой за счет их структурирования и появления новых активных центров на поверхности минерала.

В работе проведен расчет распределения размеров для частиц клиноптилолита менее 10 мкм, активированного электромагнитными полями (табл.2).

Таблица 2 – Распределение размеров частиц менее 10 мкм клиноптилолита, активированного различными электромагнитными полями

Параметр/ сорбент	Натуральный цеолит	Цеолит ЭМП СВЧ	Цеолит СИМП
Средний диаметр, нм	741,4	848,5	289,5
Возможные преобладающие средние диаметры (нм), процент содержания (%)	195,3 (24,6) 3080,3 (75,4)	78,6 (1,6) 247,2 (23,1) 4155,9 (75,3)	13,6 (0,8) 232,4 (99,2)
Процент ошибки при распределении Гауса, %	47,51	64,35	0,36
Процент ошибки определения, %	1,43	1,08	4,11

Примечание: ячейки результатов выполненного метода расчета выделены заливкой.

При активации клиноптилолита в слабых импульсных магнитных полях для всех результатов экспериментов выполнялись условия для расчетов нормального распределения Гаусса. Данный эффект говорит о стремлении клиноптилолита, обработанного в СИМП, к укрупнению размеров частиц, аналогичные явления наблюдались и для частиц более крупных размеров. При этом обработка цеолита в ЭМП СВЧ приводит к частичному диспергированию частиц, что хорошо видно из таблицы 2, за счет появления более мелких структур.

В работе определена стабильность во времени частиц менее 10 мкм. Анализируя полученные данные, можно выделить две основные группы частиц, для которых на начальном этапе заметна тенденция к укрупнению размеров с последующей стабилизацией размеров. В большей степени это проявляется для крупных частиц. В образцах клиноптилолита, активированного в ЭМП СВЧ, отмечается наличие трех основных групп размеров частиц, при этом для самой малой из них характерна наибольшая стабильность во времени, тогда как средняя имеет ступенчатые колебания устойчивости, а наибольшая – общую тенденцию к возрастанию размера частиц.

Таким образом, найденные закономерности позволяют рассматривать электромагнитные поля в качестве селективных регуляторов размера частиц алюмосиликатов (на примере клиноптилолита): обработка СИМП приводит к снижению степени дисперсности частиц, обработка ЭМП – к её повышению.

А.И. Везенцев (Д.т.н., профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии, Белгородского государственного национального исследовательского университета): Исследование коллоидно - химических характеристик дисперсных систем и порошкообразных материалов является современной и актуальной задачей.

В работе рассмотрено влияние электромагнитных полей сверхвысоких частот (ЭМП) и слабого импульсного магнитного поля (СИМП) на гранулометрический состав клиноптилолита.

Знания о распределении частиц по размерам являются исключительно важным показателем любого материала в порошкообразном виде. Данная работа направлена на исследование гранулометрического состава клиноптилолита, как представитель класса алюмосиликатов под воздействием электромагнитных полей. Авторами установлена закономерность, позволяющая рассматривать электромагнитные поля в качестве селективных регуляторов размера частиц клиноптилолита: обработка СИМП приводит к снижению степени дисперсности частиц, обработка ЭМП - к её повышению.

Представленную статью рекомендую к опубликованию в материалах Всероссийского интернет-симпозиума «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов».

СОРБЦИЯ КАТИОННЫХ ПАВ БЕНТОНИТОМ

Стрельцова Е.А., Джига А.М.

*Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра
физической и коллоидной химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина
E-mail: annadjuga@gmail.com*

При возрастающем потреблении поверхностно-активных веществ (ПАВ) в составе композиций на производственные и хозяйственно-бытовые нужды происходит загрязнение ими сточных вод. Особую опасность, с экологической точки зрения, представляют биологически жесткие катионные ПАВ, а именно соли алкиламмония, в том числе АНП (смесь моноалкиламмоний хлоридов), предельно допустимая концентрация, которых составляет $\leq 0,05$ мг/дм³. В связи с этим возникает необходимость в совершенствовании существующих методов очистки сточных вод от ПАВ. Особого внимания заслуживает сорбционный метод, который отличается простотой, экономичностью, большой продуктивностью. Несмотря на то, что последнее время много исследований было посвящено сорбционным методам очистки сточных вод и техногенных растворов загрязненных ПАВ, актуальной остается проблема выбора сорбента, который обеспечивал бы высокую степень очистки. Bentonитовые глины – природные сорбенты, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, а также низкой стоимости и высокой поглощательной способности находят широкое применение в качестве сорбентов различных веществ.

Изучение сорбционной способности бентонита Асканского (Бент(А), Грузия)) месторождения по отношению к катионным ПАВ проводили с помощью изотерм и кинетических кривых сорбции.

Исследования химического состава сорбента (таблица), показали, что бентонит Асканского месторождения характеризуется большим содержанием оксида кальция (2,07%) и низким содержанием оксида натрия (0,65 %). Значения рН суспензии для Бент(А) составляет 7,86.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что Асканский бентонит является полифазным минералом, в состав которого входит более 70% фазы монтмориллонита (Монт) структуры 2:1 и примеси. Особенности структуры монтмориллонита, а именно, его полифазность, наличие одинаковых

спектральных характеристик фазы Монт, относящихся к октаэдрическим (Al-O) и тетраэдрическим (Si-O) сеткам фазы Монт подтверждают ИК исследования.

Таблица

**Химический состав бентонита Асканского месторождения
(в перерасчете на оксиды, масс.%)**

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	pH _c
Бент(А)	51,00	16,86	3,29	0,25	2,64	2,07	0,65	0,50	7,86

Поскольку сорбционная способность бентонитов зависит не только от выше перечисленных характеристик, но и от степени диспергирования, представлялось целесообразным оценить удельную поверхность ($S_{уд}$), которая для Бент(А) составляет 425 м²/г.

Проведенные исследования, направленные на выбор рационального расхода сорбента, определяющего скорость сорбции и глубину очистки воды, показали, что при расходе бентонита от 0,4 до 0,8 г/дм³ степень сорбции АНП непрерывно возрастает независимо от времени сорбции (рисунок). Максимальное значение степени сорбции АНП (98%) достигается через 10 мин контакта фаз при расходе сорбента 0,8 г/дм³. Приведенному значению степени сорбции АНП отвечает остаточная концентрация АНП в растворе 1,0 мг/дм³. Таким образом, при извлечении АНП с использованием бентонита Асканского месторождения можно в очищаемых растворах снизить их содержание до требований, предъявляемых к сточным водам направляемым на биологическую очистку. Время установления сорбционного равновесия наступает уже через 10 минут встряхивания (рисунок).

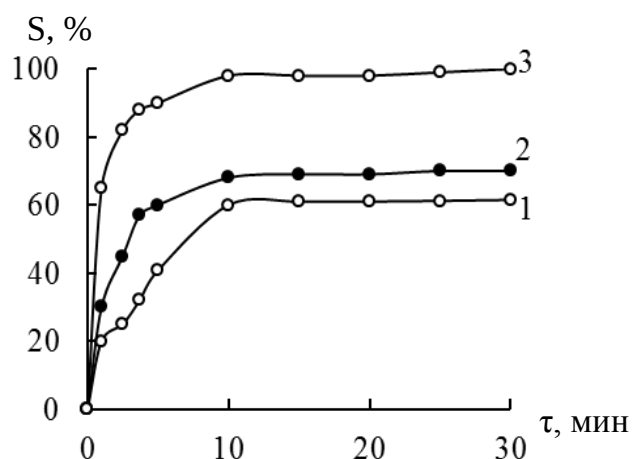


Рис. Кинетика сорбции АНП бентонитом.

Расход сорбента г/дм³: 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 0,8. T = 293K, pH = 7,86.

Анализ экспериментальных кинетических кривых, проведенный для установления целесообразности и эффективности применения Бент(А) для извлечения АНП проводили, используя несколько кинетических моделей, а именно, псевдопервого порядка, и псевдовторого порядка, а также диффузионных моделей внешней диффузии, Вебера-Мориса и Еловича [1-3].

Установлено, что кинетика сорбции АНП бентонитом хорошо описывается уравнением псевдовторого порядка: теоретически рассчитанные значения $A_{\text{равн}}$ близки к экспериментально найденным; высокий коэффициент аппроксимации ($R^2 > 0,9$); низкие значения общей средней ошибки ($\leq 7,2\%$). В свою очередь исследования диффузионных моделей Бойда, Вебера-Мориса и Еловича показали, что процесс сорбции АНП природным бентонитом на начальном этапе лимитируется внешней диффузией, однако, при дальнейшем процессе сорбции влияние внешней диффузии уменьшается, а внутренней, наоборот, увеличивается. Таким образом, можно сделать вывод о том, что процесс сорбции АНП природным бентонитом Асканского месторождения протекает в смешанно-диффузионной области, т.е. контролируется как внутренней, так и внешней диффузией, что обусловлено слоистой природой сорбента.

Литература

1. Sparks D. L. Kinetics of Soil Chemical Processes. New York: Academic Press, 1989. 210 p.
2. Запольський А. К., Мішкова-Клименко Н. А., Астрелін І. М., Брик М. Т. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. К.: Лібра, 2000. 552 с.
3. Weber Jr W. J., Morris J. C. Kinetics of adsorption Sanitary Engineering Division, 1963. No 89. P. 31-60.

А.И. Везенцев (Д.т.н., профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии, Белгородского государственного национального исследовательского университета): Представленные на рецензию материалы доклада содержат 3 страницы печатного текста, 3 наименования литературы.

Исследование кинетических характеристик адсорбентов является важной задачей при их использовании для очистки воды.

В работе представлены результаты исследования вещественного состава (оксидного, минералогического) и сорбированных характеристик бентонитовой глины Асканского месторождения (Грузия) по отношению к катионным поверхностно -активным веществам.

Бентонитовые глины являются перспективными средствами для очистки воды.

Указанные материалы могут быть использованы как адсорбенты для очистки воды от таких веществ, как катионногенные поверхностно - активные вещества. Данная работа направлена на решение актуальной проблемы в защите окружающей среды. Авторами исследованы кинетические характеристики процесса сорбции катионных ПАВ слоистыми минералами на примере бентонитовой глины Асканского месторождения.

Представленную статью доклада рекомендую к опубликованию в материалах Всероссийского интернет-симпозиума «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов».

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции ЭОЗИНА Н НА ДИАТОМИТЕ

Убаськина Ю.А.¹, Алехина М.Б.²

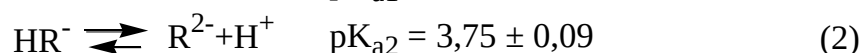
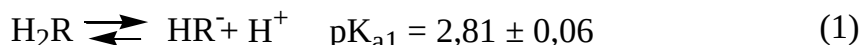
¹ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
107076, г. Москва, Богородский Вал, д.3

baseou@yandex.ru

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., 9

mbalekhina@yandex.ru

Диатомит является универсальным адсорбентом для тонкой очистки воды. Как правило, тонкая очистка воды востребована предприятиями городских коммунальных служб, занимающихся водоснабжением и канализацией. Это заключительная стадия очистки воды перед спуском ее в водоёмы или подачи свежей воды потребителю. Диатомит может применяться для тонкой очистки воды в виде порошка (при статической адсорбции, например, в аэротенках) и в виде гранул (при динамической адсорбции, например, в промышленных фильтрах). Применение порошка диатомита в качестве адсорбента для тонкой очистки воды особенно востребовано при высокой концентрации в очищаемой воде хорошо растворимых органических соединений. Ранее нами была рассмотрена адсорбция на диатомите катионного органического соединения – тиазинового красителя метиленового синего [1]. В данной работе целью исследования стала адсорбция на диатомите анионного органического соединения. В качестве такого соединения был выбран ксантовый краситель эозин Н (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина динатриевая соль). Эозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) – галогенпроизводное флуоресцеина, слабая органическая кислота со следующими значениями pK_a [2]:



где R – 2-(2,4,5,7-тетрабром-6-оксидо-3-оксо-3Н-ксантол-9-ил) бензоат (анион 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина)

Для исследования адсорбции эозина Н на диатомите во всем диапазоне pH использовали буферные растворы с pH 4,01; 6,86; 9,18. При более низких значениях pH (pH<2) эозин Н нерастворим. Кроме того, как отмечено в работе [3], в сильноокислых растворах диссоциация эозина может быть подавлена ионами водорода, так что адсорбция не происходит. В качестве адсорбента в исследовании применяли диатомит Инзенского месторождения.

Было обнаружено, что при значении рН 4,81 величина адсорбции эозина Н на диатомите более высокая ($6,8 \pm 0,8$ мг/г диатомита), чем при значениях рН 6,86 ($1,0 \pm 0,1$ мг/г диатомита) и 9,18 ($0,7 \pm 0,1$ мг/г диатомита). Это согласуется с данными, полученными в работе [4] на гранулированном хитозане (максимум адсорбции при рН 4,0) и в работе [5] на растительном сырье (максимум адсорбции при рН 3,0).

При значениях рН в диапазоне 2-4 наибольшее значение адсорбции эозина Н на диатомите достигается в отсутствие конкуренции с OH^- и ацетат-анионами буферного раствора (pK_a уксусной кислоты $4,76 > \text{pK}_a$ эозина, см. уравнения (1), (2) за счет электростатического взаимодействия аниона 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина с положительно заряженной протонированной поверхностью кремнезема диатомита. При более высоких значениях рН величина адсорбции снижается вследствие высокой конкуренции с гидроксид-анионами и отрицательного заряда поверхности диатомита: ранее нами было экспериментально обнаружено, что поверхностная плотность заряда диатомита Инзенского месторождения при рН 13,2 составляет $-0,122 \text{ Кл/м}^2$ [6].

В целом, изменение величины адсорбции эозина Н на диатомите в диапазоне рН 2-14 может быть описано степенной функцией с $R^2=0,96$, $s=0,52$:

$$\Gamma = 334 \times \text{pH}^{-2,9} \quad (3)$$

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что адсорбция анионов органических соединений из растворов максимальна при небольших значениях рН, когда заряд поверхности диатомита положителен. Можно также предположить, что адсорбция анионов органических соединений из растворов происходит в две стадии: сначала происходит протонирование поверхности диатомита за счет протонов из растворов с рН 1-5, затем к положительно заряженной поверхности притягиваются анионы органических соединений. Для подтверждения этого предположения была рассмотрена зависимость между изменением поверхностной плотности заряда диатомита от значений рН раствора и адсорбцией из раствора аниона 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина диатомитом при тех же значениях рН.

Было обнаружено, что с понижением поверхностной плотности заряда диатомита адсорбция анионов 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина на поверхности

диатомита снижается ($r=0,99\pm0,03$, $p<0,001$, $N=9$). Ранее было установлено [6], что такая же закономерность наблюдается для аниона 4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфоната (метилового оранжевого): ($r=0,65\pm0,03$, $0,02<p<0,05$, $N=12$).

Можно сделать вывод, что в результате протонирования поверхности диатомита увеличивается её положительный заряд, а, следовательно, и величина адсорбции анионов органических соединений.

Список литературы

1. Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. Адсорбция метиленового синего на Инзенском диатомите. В книге: Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". – Москва, 2018. – С. 683-684.
2. Мчедлов-Петросян Н. О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы? // Вісник Харківського національного університету. – 2004. – № 626. – Хімія. – Вип. 11 (34). – С. 221-312.
3. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. Том 1. Теоретическая часть. Перевод с англ. Под ред. Лурье Ю. Ю. М.: ГХИ, 1950 г. – С. 133.
4. Chatterjee S. et al. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads //Journal of colloid and interface science. – 2005. – Т. 288. – №. 1. – С. 30-35.
5. Ugbe F. A., Ikudayisi V. A. The kinetics of eosin yellow removal from aqueous solution using pineapple peels. Edorium J //Waste Manag. – 2017. – Т. 2. – С. 5-11.
6. Убаськина Ю.А., Коростелева Ю.А. Адсорбция катионов и анионов органических соединений на поверхности диатомита // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – №10. – С.172–178.

А.И. Везенцев (Д.т.н., профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии, Белгородского государственного национального исследовательского университета): Исследование сорбционной способности материалов в зависимости от условий эксплуатации является современной и актуальной задачей.

В работе рассмотрено влияние значения pH водной среды на адсорбцию 2,4,5,7- тетрабромфлуоресцеина динатриевой соли на диатомите Инзенского месторождения.

Диатомит является универсальным адсорбентом для тонкой очистки воды. Данный материал может быть использован в порошкообразном виде в

процессе статической адсорбции, или в виде гранул в динамической технологии фильтрации. Адсорбция органических соединений, особенно диссоциирующих в воде на ионы, сильно зависит от значения рН среды. Авторами установлены зависимости адсорбции красителя эозина Н на исследуемом диатомите. Также авторами определена математическая функция, описывающая адсорбцию эозина Н на диатомите Инзенского месторождения.

Представленную статью доклада рекомендую к опубликованию в материалах Всероссийского интернет-симпозиума «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов».

ALUMINOSILICATE GEL FOR OBTAINING NaX ZEOLITE

Dolaberidze N.M., Tsitsishvili V.G., Mirdzveli N.A., Nijaradze M.O., Amiridze Z.S.
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry at Javakhishvili Tbilisi
State University, 31 A.Politkovskaia str., 0186 Tbilisi, Georgia,
n_dolaberidze@yahoo.com*

The creation of aluminosilicate gel based on cheap readily available mineral raw materials is of great importance for the production of synthetic zeolites, widely used in industry [1]. The aim of our study was the formation of an aluminosilicate gel based on a phillipsite-containing rock, its subsequent crystallization to obtain the final product - zeolite NaX.

In the experiment, we used the phillipsite-containing rock of the Akhaltsikhe deposit, South Georgia [2], with a chemical composition $(\text{Na}_{1.36(3)}\text{K}_{0.70(2)}\text{Ca}_{0.70(3)}\text{Mg}_{0.32(1)}[\text{Me}]_{0.10(1)})(\text{Al}_{4.2}\text{Si}_{11.5}\text{O}_{32})\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Me = Fe, Cu, Zn, etc). Samples was ground in a planetary mill, washed, dried and treated with hydrochloric acid. Suspensions were prepared with different ratios of solid phase and water. To form a zeolite crystal lattice, a 10% solution of sodium hydroxide was used. According to chemical analysis, an alkaline aluminosilicate gel has the following molar ratio of components

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.8; \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12.1; \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3.2; \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 44.$$

The maturation process is important for the formation of the gel. By changing the aging time at room temperature, the sizes of the obtained crystallites can be varied. We have installed optimal conditions the preparation and processing of aluminosilicate gel.

The process of hydrothermal transformation of aluminosilicate gel was carried out in a water bath at a temperature of 98-100°C, each stage of the process was controlled by measuring the adsorption characteristics. A change in the sorption capacity of the crystallized solid phase indicates a difference in the crystallization rate at different stages. In the first induction period, the formation of crystallization centers occurs, then the intensive structuring of the crystalline phase begins, the process speed increases, and the adsorption capacity reaches a maximum value of 13.2 ± 0.1 mmol / g.

X-ray diffraction pattern and infrared spectrum of the obtained product indicates the formation of the structure of the zeolite NaX.

The N₂ adsorption-desorption plot at 77 K for the prepared zeolite up to relative pressure $p/p_0 \sim 0.92$ corresponds to typical Langmuir isotherm attributed to the filling of micropores. The specific surface area calculated by the Brunauer-Emmett-Teller method is 589 m²/g, the total pore volume is 0.578 cm³/g, the volume of micropores with a diameter of less than 8 Å is 0.301 cm³/g. Type H₁ narrow hysteresis loop, corresponding to the filling of well defined cylindrical channels, is observed at high relative pressures (from 0.925 to 0.999). Average channel diameter calculated from desorption isotherm by the Barrett-Joyner-Halenda method is 55 nm, and a specific volume of channels is 0.277 cm³/g, constituting ~48% of the total adsorption capacity of the zeolite.

SEM images show, that more than 95% of NaX crystallites have octahedral habit and uniform size of 2 – 7 µm. In the process of crystallization, a small amount (<2-3wt.%) of spherical or ellipsoidal nano (0.1 – 0.25 µm) crystallites is also formed, long crystallization results in micrometric crystals combined into honeycomb-like structure through nanocrystal bridges.

The authors express their gratitude to the Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia for financing the FR-18-2600 project, within the framework of which this study was carried out.

References

1. Dolaberidze, N.M., Tsitsishvili, V.G., Mirdzveli, N.A. and Nijaradze, M.O. (2017). Synthesis of LTA type zeolites from Georgian clinoptilolite. Chemistry, Physics and Technology of Surface (Ukraine), 8: 346-350.
2. Tsitsishvili, V., Dolaberidze, N., Alelishvili, M., Tsintskaladze, G., Sturua, G., Chipashvili, D., Nijaradze, M. and Khazaradze, N. (1998). Adsorption and thermal properties of zeolitic rocks from newly investigated deposit plots in Georgia. Georgian Eng. News, 2(6): 61-65.

А.И. Везенцев (Д.т.н., профессор кафедры общей химии Института фармации, химии и биологии, Белгородского государственного национального исследовательского университета): Синтез и исследование синтетических цеолитов являются современной и актуальной задачей.

В работе представлены результаты исследования адсорбированной способности, морфологических и текстурных характеристик цеолита,

синтезированного из доступных алюмосиликатных минералов (филлипситсодержащая горная порода).

Цеолит NaX является объектом исследования многих научных сотрудников по всему миру. Авторами определена сорбционная емкость полученного цеолита (без указания к какому веществу). Методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и инфракрасной спектрофотометрии изучены структурные характеристики синтезированного цеолита. С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота исследовали текстурные характеристики продукта, используя при этом различные математические модели (модель Брунауэра-Эммета-Теллера для определения площади удельной поверхности и суммарного объема пор, модель Баррета-Джойнера-Халенды для определения распределения мезо- и макропор по размерам). Также приведены результаты исследования сканирующей электронной микроскопии.

Представленную статью рекомендую к опубликованию в материалах Всероссийского интернет-симпозиума «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов».

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА(II) И ХРОМА(III)
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ**

Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Гусев А.Ф.

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

e-mail: olga_pomazkina@mail.ru

Соединения тяжелых металлов относят к токсичным загрязнениям, оказывающими негативное воздействие на окружающую среду. Ионы тяжелых металлов попадают в водные объекты со сточными водами различных отраслей промышленности таких как металлургическая, химическая, оборонная и др. Использование передовых методов очистки сточных вод позволяет существенным образом снижать содержание токсичных загрязнений до требуемых норм качества воды. К таковым можно отнести адсорбционные технологии с использованием природных и модифицированных алюмосиликатов [1-3].

При модифицировании использовали природные алюмосиликаты Холинского месторождения. В экспериментах использовали предварительно отсеянную на сите фракцию алюмосиликата размером 1,0 мм [4, 5]. Модификацию алюмосиликатов HCl осуществляли в соответствии с методикой: 10 г высушенных до постоянной массы при температуре 120-150 °С алюмосиликатов перемешивали 24 ч. с 200 мл 12 %-ного раствора HCl в воде. Затем суспензию фильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученные модифицированные алюмосиликаты сушили до постоянной массы и анализировали на содержание основных элементов.

По полученным экспериментальным данным исследована адсорбция ионов цинка(II) и хрома(III) алюмосиликатами, модифицированными HCl. Адсорбционное равновесие, отвечающее постоянству составу концентраций ионов металлов в системе адсорбат-алюмосиликат, составило 90 минут. Получены изотермы адсорбции. Изучив влияние температуры на адсорбируемость ионов тяжелых металлов алюмосиликатами, модифицированными HCl, установлено, что с повышением температуры адсорбируемость ионов цинка(II) увеличивается, а адсорбируемость ионов

хрома(III) снижается. При адсорбции ионов цинка (II) имеет место активированная адсорбция [4].

Получены изостеры адсорбции цинка(II) и хрома(III). Рассчитаны дифференциальные теплоты адсорбции. Адсорбция ионов цинка(II) сопровождается в начальный момент снижением и далее вновь увеличением дифференциальной теплоты адсорбции. При адсорбции ионов хрома(III) наблюдается снижением дифференциальной теплоты адсорбции от 36,9 до 26,8 кДж/моль. Такое падение возникает за счет взаимодействия между адсорбированными ионами хрома(III) с активными центрами исследуемых сорбентов[5].

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 18-08-00718.

Библиографический список

1. Челищев Н. Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионнообменные 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. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 285.
5. Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов.. 2017. Т. 53. № 6. С 596.
6. Физическая химия адсорбционных явлений. / А.Ю. Цивадзе, А.И. Русанов, А.А. Фомкин и др. М.: Граница, 2011. 304 с.

Дударев В.И.(профессор Иркутского национального исследовательского технического университета, доктор тех.наук):

Материалы «Исследование адсорбции ионов цинка(II)и хрома(III) модифицированными алюмосиликатами» (авторы О.И. Помазкина, Е.Г. Филатова, Ю.Н. Пожидаев, А.Ф. Гусев) представляют адсорбционную технологию с использованием природных и модифицированных алюмосиликатов.

Об актуальности работы свидетельствует возможность существенным образом снижать содержание токсичных загрязнений до требуемых норм качества воды. Научную ценность представляют изостеры адсорбции цинка(II) и хрома(III). Рассчитаны дифференциальные теплоты адсорбции. Показано, что

адсорбция ионов цинка(II) сопровождается в начальный момент снижением и далее вновь увеличением дифференциальной теплоты адсорбции. При адсорбции ионов хрома(III) наблюдается снижением дифференциальной теплоты адсорбции от 36,9 до 26,8 кДж/моль. Предложено объяснение наблюдаемых явлений, например, что падение возникает за счет взаимодействия между адсорбированными ионами хрома(III) с активными центрами исследуемых сорбентов.

В.И. Зеленцов (в.н.с. Института Прикладной физики Академии наук Молдовы): Изучена адсорбция ионов тяжелых металлов (ИТМ) цинка и хрома(III) модифицированными алюмосиликатами. Описана методика модифицирования, условия адсорбции ионов, сняты изотермы и построены изостеры адсорбции. Исследована зависимость адсорбции ионов от температуры раствора, рассчитаны дифференциальные теплоты адсорбции. Показано, что адсорбция цинка увеличивается с увеличением температуры, в то время как для ионов хрома адсорбция падает. Дано объяснение этим изменениям. Представленный материал интересен и может быть полезен для специалистов, работающих в области адсорбции.

В качестве замечания могу отметить, что отсутствие в тезисах численных (количественных) данных адсорбционных емкостей модифицированных алюмосиликатов по отношению к цинку и хрому затрудняет сравнение и оценку их адсорбционной способности.

**ФОРМИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОЙ НАНОФАЗЫ В МЕЗОПОРИСТЫХ
МЕТАЛЛОСИЛИКАТАХ ТИПА M41S**

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

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

Беларусь, Минск, ул. Сурганова 9/1 220072

e-mail: tatyana.fk@gmail.com

Основу многих гетерогенных систем в современном катализе, а также в молекулярно-ситовом разделении газов, очистке, выделении и хранении компонентов жидких и газовых сред составляют упорядоченные микропористые и мезопористые неорганические материалы [1-5]. Цеолиты как кристаллические микропористые молекулярные сита, наряду с их общепризнанными молекулярно-ситовыми свойствами, долгое время были известны лишь как кислотные катализаторы в газофазных реакциях. Лишь после реализации изоморфного замещения кремния и алюминия d-элементами у цеолитов были обнаружены окислительно-восстановительные свойства [3]. Авторы [6], изучив структуру, термостабильность и адсорбционные свойства титаносодержащих каркасных цеолитов типа Y, L, эрионита и морденита в K^+ -, Na^+ -, NH_4^{4+} - и H^+ -формах, полученных путем их адсорбционного насыщения парами $TiCl_4$ с последующим восстановлением титана водородом, обнаружили, что образцы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления и полимеризации. Сложное модифицирование цеолитов приводило к их аморфизации, очень сильной для декатионированных образцов, но мало заметной для K^+ - и Na^+ -форм и особенно для высококремнеземного морденита. Локализация d-металлов и их комплексов в цеолитах, компенсирующая анионный заряд каркаса, происходила в больших полостях цеолита [7].

Данная работа посвящена разработке низкотемпературного синтеза мезопористых силикатов, содержащих d-металлы и обладающих свойствами мезопористых молекулярных сит класса M41S. Исходя из задачи, адсорбционный метод исследования был выбран как наиболее информативный среди иных методов изучения текстуры, изменяющейся посредством заполнения пустот, выравнивания заряда поверхности, стабилизации структурных единиц и т.д.

Однако систематические исследования показывают, что, помимо Ti, существует целый ряд элементов, таких как В, Ga, Fe, Co, Mo, Zr, Zn, не подчиняющихся этому правилу [7]. Число отражений на дифрактограммах полученных образцов оксида кремния(IV), доказывающих наличие мезопористого молекулярного сита МСМ-48, невелико. Анализ дифрактограмм, измеренных в области малых брэгговских углов, дает возможность по наиболее интенсивному рефлексу $d_{211} = 3,31$ нм (50-511 в картотеке ASTM) идентифицировать мезопористое молекулярное сито МСМ-48 с кубической пористой структурой в образцах с низким и средним (до 25%) содержанием металла. При таких концентрациях металла геометрические параметры, по-видимому, менее важны, чем факторы, относящиеся к условиям кристаллизации гидроксидов металлов. По этим причинам непросто сформулировать критерии, предсказывающие способность элемента внедряться в анионный каркас оксида кремния(IV).

Таблица. Адсорбционные и текстурные параметры ванадосиликатов

ASAP 001-	V/Si	pH	$A_{БЭТ},$ м ² /г	$A_{ext},$ м ² /г	$V_{sp},$ см ³ /г	$V_{BJH des},$ см ³ /г	D, нм	$D_{BJH},$ нм
714	10/90	3	950	1094	0,794	0,763	3,3	3,5
715	10/90	5	849	946	0,685	0,636	3,2	3,5
716	10/90	8	857	923	0,790	0,814	3,7	3,9
717	10/90	10	842	857	0,718	0,706	3,4	3,5
722	15/85	3	1142	1657	0,761	0,474	2,7	3,9
723	15/85	5	857	841	0,527	0,261	2,5	6,4
724	15/85	8	744	907	0,493	0,329	2,7	5,4
725	15/85	10	761	963	0,496	0,279	2,6	5,0
730	25/75	3	1039	1250	0,895	0,910	3,4	3,5
731	25/75	5	579	596	0,432	0,296	3,0	4,9
732	25/75	8	21	24	0,0258	0,0319	4,9	6,8
733	25/75	10	59	56	0,131	0,134	8,9	11,8

Наши результаты доказывают, что при низких температурах из водных смесей в кислой среде можно синтезировать хромо-, ванадо- и

цирконосиликаты, в большей или меньшей степени близкие по адсорбционным и структурным свойствам к мезопористым молекулярным ситам. Увеличение рН равносильно росту содержания металла и сопровождается аморфизацией и разупорядочением надмолекулярной решетки МСМ-48 с единой геометрией и дальним порядком.

Рощина Т.М. (профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор хим. наук):

Для создания новых материалов весьма перспективны кремнеземы с высокоупорядоченным строением мезопор, в том числе типа мезопористых молекулярных сит класса M41S. Известно, что такие материалы обладают молекулярно-ситовыми свойствами и могут быть использованы в качестве катализаторов и сорбентов, элементов химических сенсоров, оптических и электронных устройств.

Авторами выполнено детальное исследование хромо-, ванадо- и цирконосиликатов, приготовленных в широкой области рН (от 3 до 10) и в большей или меньшей мере близких по адсорбционным и структурным свойствам к мезопористым молекулярным ситам. В качестве основного метода исследования использован высокоинформативный метод низкотемпературной адсорбции азота. В дополнение в работе приводятся данные рентгеноструктурного анализа образцов, что весьма важно для интерпретации полученных результатов.

Небольшое **замечание**. Не стоит в таблице приводить три значащих цифры для объема пор, например, 0,794 и 0,763.

Ответ Кузнецовой Т.Ф.

Таблица. Адсорбционные и текстурные параметры ванадосиликатов

ASAP 001-	V/Si	pH	A _{БЭТ} , м ² /г	A _{ext} , м ² /г	V _{сп} , см ³ /г	V _{ВЛН} , см ³ /г	D, нм	D _{ВЛН} , нм
714	10/90	3	950	1094	0,79	0,76	3,3	3,5
715	10/90	5	849	946	0,68	0,64	3,2	3,5
716	10/90	8	857	923	0,79	0,81	3,7	3,9
717	10/90	10	842	857	0,72	0,71	3,4	3,5
722	15/85	3	1142	1657	0,76	0,47	2,7	3,9
723	15/85	5	857	841	0,53	0,26	2,5	6,4
724	15/85	8	744	907	0,493	0,33	2,7	5,4
725	15/85	10	761	963	0,50	0,28	2,6	5,0
730	25/75	3	1039	1250	0,90	0,91	3,4	3,5
731	25/75	5	579	596	0,43	0,30	3,0	4,9
732	25/75	8	21	24	0,03	0,03	4,9	6,8
733	25/75	10	59	56	0,13	0,13	8,9	11,8

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА ПОСРЕДСТВОМ БИТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА

Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И., Опанасенко О.Н.,

Жигалова О.Л., Лукша О.В., Саука Ю.Д.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

Беларусь, Минск, ул. Сурганова 9/1 220072

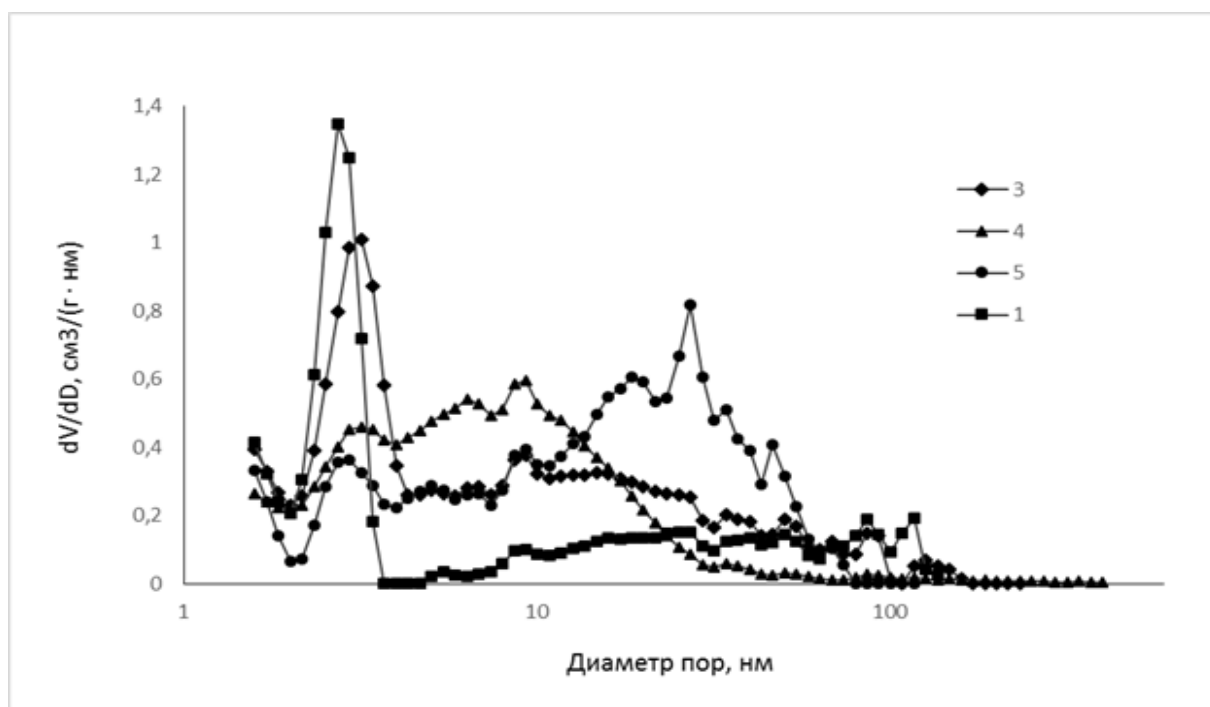
e-mail: tatyana.fk@gmail.com

Известно, что матричный синтез кремнезема на органическом веществе-«госте» катионной природы, в качестве которого обычно выступают гидроксиды тетраметиламмония, гексадецилтриметиламмония или цетилпиридиния и др., приводит к получению мезопористых материалов класса M41S, объединяющих силикаты с гексагональной упаковкой цилиндрических пор типа MCM-41 и SBA-15 или с кубической – MCM-48 и пластинчатой упаковкой – MCM-50 и т.д. Эти материалы демонстрируют узкие распределения пор по размерам, аналогичные классическим кристаллическим микропористым молекулярным ситам, но с преобладающим размером пор в мезомасштабе, от 2 до 50 нм [1].

Высоко стабильные мезопористые силикатные материалы SBA-типа с утолщенными стенками пор, содержащими микропоры, получают в кислой среде ($\text{pH} \approx 2-5$), используя в роли матрицы неионные триблоксополимеры или полимеры с длинными полиэтиленоксидными цепями (Pluronic F127, F108, F98, смеси Pluronic P123 и Pluronic F127 и др. [2].

Настоящая работа посвящена изучению пространственного соответствия структурных разновидностей «гостя» порам и пустотам, формируемым в геле-«хозяине». Сочетание основных механизмов золь-гель технологии и химии поверхностно-активных веществ позволяет находить новые «ниши» для исследований в данной области, калибруя размер и распределение пор по размеру, а также детализируя форму пор, сорбционные и капиллярно-конденсационные свойства в зависимости от природы матрицы. Матрицей в работе служила смесь неионного и катионного поверхностно-активных веществ. Эффект подобной смеси был показан нами ранее [3]. Ее дополнительным преимуществом, помимо нетоксичности, биораз-лагаемости и малой стоимости, является возможность синтеза термо- и гидростабильных материалов с

достаточно толстыми стенками пор, малым размером частиц, высокой удельной поверхностью и минимальными проблемами массопереноса при адсорбции и



диффузии.

Рис. NLDFT-распределение пор по размеру, рассчитанное из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами SiO_2 , полученными при молярном соотношении Tween-80 / Stabiram: 1 – 0; 3 – 0.5/0.5; 4 – 0.8/0.2; 5 – ∞ .

Таким образом изотермические данные поверхностного натяжения растворов смеси поверхностно-активных веществ и низкотемпературной сорбции азота многомерным пористым кремнеземом, полученным путем матричного синтеза, доказывают комплементарность его свойств и свойств мицелл ПАВ. Измеренные изотермы газовой сорбции относятся к типу IV, присущему мезопористым адсорбентам. Удельная поверхность, по БЭТ, составляет 600-800 $\text{m}^2/\text{г}$, а объем пор, по Гурвичу, 0,7-1,0 $\text{cm}^3/\text{г}$. С увеличением молярной доли неионного компонента значения данных величин уменьшаются, упорядоченная текстура SiO_2 , характерная для мезопористого молекулярного сита MCM-48, разрушается, межплоскостное расстояние d211 становится $< 3,31$ нм, и NLDFT-распределение из мономодального трансформируется в полимодальное.

Литература:

1. Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1990, vol. 63, no. 4, pp. 988-992.
2. Fulvio P. F., Pikus S., Jaroniec M. Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 287, no. 2, pp. 717-720.
3. Kuznetsova T. F., Rat'ko A. I. Peculiarities of tetrachloromethane vapor sorption by mesoporous γ -Al₂O₃ templated at different stages of sol-gel process. *Colloid Journal*, 2004, vol. 66, no. 6, pp. 709–713.

Рощина Т.М. (профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор хим. наук):

Авторы основное внимание уделяют результатам исследования с помощью низкотемпературной адсорбции азота влияния состава смесей неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ (Tween-80 и Stabiram) на параметры пористой структуры образцов синтезированных мезопористых кремнеземов. К важным преимуществам подобных смесей, как отмечено в работе, относятся отсутствие токсичности, биоразлагаемость и малая стоимость, а также возможность синтеза механически прочных, термо- и гидростабильных материалов с небольшим размером частиц, высокой удельной поверхностью и минимальными проблемами массопереноса. Это определяет практическую ценность работы. Отмечу и теоретическую значимость работы, поскольку приготовленные и охарактеризованные образцы можно использовать в качестве модельных при исследовании механизмов адсорбции, капиллярной конденсации и межмолекулярных взаимодействий на мезопористых поверхностях.

**ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СИЛИКАГЕЛЯХ.
АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА**

Рощина Т.М. *, Шония Н.К. *, Тегина О.Я. *, Ткаченко О.П. **, Кустов Л.М. **,

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

** *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
e-mail: 2474747@mail.ru; natalyashonija@gmail.com*

Практическое применение материалов с химически модифицированной поверхностью определяется её физико-химическими свойствами, поэтому актуальным является изучение адсорбционных равновесий с их участием [1].

В работе обобщены известные [2, 3] и новые данные по исследованию силикагеля (обозначение SG; по адсорбции N₂: S_{уд} = 297 м²/г, объем пор $\underline{V}$ = 1.2 мл/г, эффективный диаметр пор d = 13 нм) и химически модифицированных кремнеземов (ХМК) на его основе. Для образцов с привитыми монофункциональным силаном состава ClSi(CH₃)₂(CH₂)₂(n-C₆F₁₃) (SG-F, концентрация привитых групп $N = 1.3 \text{ нм}^{-2}$) и трифункциональными силанами состава Cl₃Si(CH₂)₂(n-C₆F₁₃) (SG-F(III), $N = 2.1 \text{ нм}^{-2}$) и Cl₃Si(CH₂)₂(iso-C₃F₇) (SG-isoF(III), $N = 2.7 \text{ нм}^{-2}$) наблюдается снижение величин S_{уд} на ≈ 20%, $\underline{V}$ до ≈ 40%, d на ≈ 1 нм по сравнению с SG. Связь строения привитого слоя со свойствами поверхности ХМК изучалась на основе данных по адсорбции бензола – традиционного адсорбционного зонда.

Химическое модифицирование силикагеля приводит к замещению и/или экранированию свободных силанолов. При этом в ИК-спектрах ХМК отсутствуют полосы поглощения (п.п.) 3740–3750 см⁻¹, типичные для спектра исходного SG, а в диапазоне 3690–3400 см⁻¹ наблюдаются п.п., относящиеся к колебаниям возмущенных водородной связью ОН-групп, как например, в спектре образца SG-F. В спектре SG-F наблюдаются п.п. при 2963 и 2907 см⁻¹, характеризующие колебания С-Н связи в привитых группах. При адсорбции бензола отсутствуют заметные изменения, что отличается от данных для ХМК на других носителях [4]. Однако из разностных спектров после и до адсорбции

следует, что на поверхности SG-F присутствуют гидроксильные группы, которые могут взаимодействовать с бензолом.

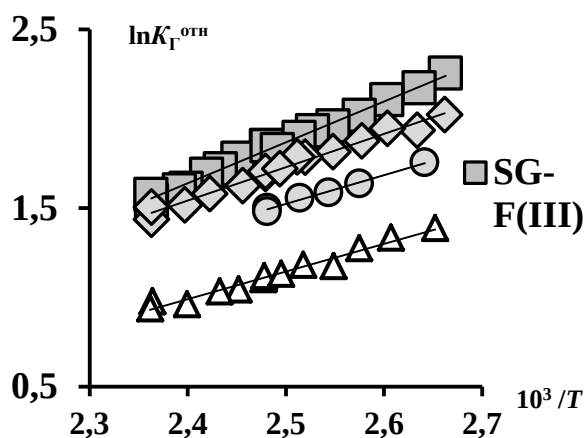


Рис. 1. Зависимости $\ln K_F^{\text{OTH}}$ ($K_F^{\text{OTH}} = K_F(\text{бензол})/K_F(\text{гексан})$) от обратной температуры (по данным ГХ)

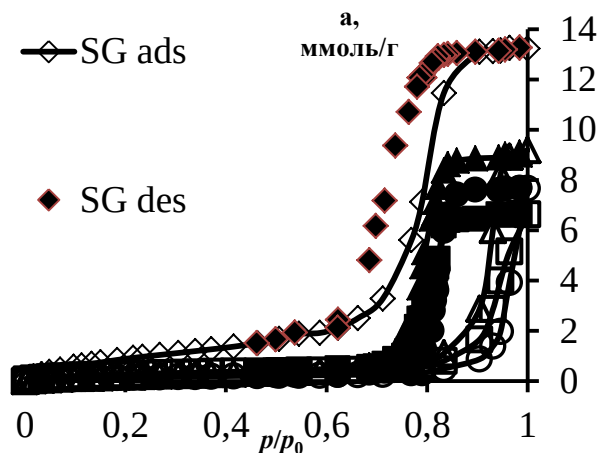


Рис. 2. Полные изотермы адсорбции-десорбции бензола при 298 К

Константы Генри K_F бензола, определенные методом газовой хроматографии (ГХ), снижаются после модифицирования в ряду $\text{SG} > \text{SG-F(III)} > \text{SG-F} \geq \text{SG-isoF(III)}$. Аналогично меняются и величины адсорбции бензола a , полученные статическим методом при 298 К. С целью оценки вклада специфических взаимодействий в адсорбцию на ХМК проведен анализ данных для двух известных молекул сравнения – бензола и гексана. Тенденции в изменении величин K_F и a от образца к образцу для гексана [3] и бензола одинаковы. При этом K_F^{OTH} , отношения K_F бензола и гексана, располагаются в ряду $\text{SG-F(III)} > \text{SG} > \text{SG-isoF(III)} > \text{SG-F}$ (рис. 1). В том же порядке изменяется наклон температурных зависимостей $\ln K_F^{\text{OTH}}$, определяющий разности теплот адсорбции этих молекул. Отношения величин адсорбции бензола и гексана α при $p/p_0 = 0.2$ и 298 К: на SG-F(III) $\alpha = 2.6$, на SG-isoF(III) $\alpha = 2.4$, а на SG-F $\alpha = 1.9$. В отличие от ХМК с монофункциональным модификатором SG-F на SG-F(III) и SG-isoF(III) существуют дополнительные адсорбционные центры в модифицирующем слое, в основном, это доступные для адсорбции гидроксильные группы, образовавшиеся в результате гидролиза при модифицировании трихлорсиланом [1]. Разветвленное строение и высокая концентрация привитых групп на SG-isoF(III) обеспечивают лучшее, чем у

SG-F(III), экранирование этих центров, что снижает K_{Γ} и α углеводородов, а также $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ и α , но к наименьшим значениям $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ и α приводит наличие двух метильных групп на SG-F.

Однако теплоты адсорбции q бензола, как и других углеводородов, на силикагеле с линейным трифункциональным силаном превосходят на 3-7 кДж/моль величины, полученные на исходном SG (таблица). Падение K_{Γ} на SG-F(III) обусловлено снижением энтропии адсорбции и, вероятно, более высокой степенью структурированности привитых слоев на SG-F(III).

Теплоты q (кДж/моль) и стандартные энтропии адсорбции ΔS (Дж/моль·К)

	SG		SG-F(III)		SG-F		SG-isoF(III)	
Адсорбат	q	$-\Delta S^{\circ}$	q	$-\Delta S^{\circ}$	q	$-\Delta S^{\circ}$	q	$-\Delta S^{\circ}$
Октан	38	124	41	136	33	118	35	127
Бензол	45	135	52	155	40	134	45	145
Толуол	51	144	56	160	45	140	49	152
Этилбензол	57	154	60	165	47	143	52	157

В связи с уменьшением объема пор петли капиллярно-конденсационного гистерезиса бензола на изотермах для ХМК располагаются ниже, чем на SG, но, в противоположность данным для азота [3], смещаются в область более высоких, по сравнению с SG, величин p/p_0 (рис. 2), что связано с существенным снижением поверхностной энергии и смачиваемости фторсодержащих покрытий бензолом. Действительно, краевой углы смачивания, измеренный для бензола на кремниевой пластинке, модифицированной перфторгексилсиланом, $\approx 57^{\circ}$.

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

Литература

1. *Химия привитых поверхностных соединений.* / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003.
2. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Таякина О.Я. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2014. Т. 50. № 3. С. 254.
3. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 4. С. 354.
4. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О. Я. и др. // Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 1. С. 123.

Ларин А.В. (доктор хим. наук. ИФХЭ РАН): Хотелось бы отметить доклад 59: Полифторалкильные покрытия на силикагелях. Адсорбция бензола. Т.М. Рощина, Н.К. Шония, О.Я. Тегина, О.П. Ткаченко, Л.М. Кустов. Работа выполнена на высоком уровне и заслуживает высокой оценки.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБИРУЮЩИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ ОСУШКИ ГАЗОВЫХ СРЕД

Соловей В.Н., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)*

190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

samonin@lti-gti.ru

Поддержание влажности воздуха на заданном уровне является одной из важных задач обеспечения длительной работы различных систем, например, электронно-оптические приборов или систем жизнеобеспечения. Для таких целей достаточно часто используется высокопористый материал – силикагель. Использование силикагеля в промышленно-получаемом виде осложнено неравномерностью распределения в сложных конструкциях, вызывающей пристеночный эффект и истиранием материала из-за невысокой износостойкости и, как следствие, пылением.

Для улучшения сорбционных и прочностных показателей сорбентов в настоящее время используют, так называемые, гибридные материалы, полученные за счет взаимодействия компонентов с различной химической природой, формирующих определенную структуру, отличающуюся от структур исходных реагентов, но часто наследующую определенные свойства и функции исходных структур. К таким материалам можно отнести композиционные сорбционно-активные материалы, выполненные в виде блоков различной конфигурации, состоящих из матрицы, выполняющей роль связующего компонента материала, определяющей прочность адсорбента как единого целого при воздействии механических, аэродинамических и других нагрузок, в качестве которой в большинстве случаев используют полимерные вещества, и наполнителя – материала, обладающего высокой сорбционной активностью.

В работе получение высокопрочного блочного сорбирующего изделия осуществлялось в виде закрепленной в обечайке адсорбера шихты отечественного промышленного крупного силикагеля мелкопористого

гранулированного (КСМГ) и органического полимерного связующего – поливинилового спирта (ПВС).

В динамических условиях работы проточного адсорбера исследованы сорбционные свойства полученных изделий в циклических процессах сорбции при повышенных значениях относительной влажности осушаемого воздуха (90 %) и термической десорбции (180 °С) в течение 40 циклов работы. Применение композиционных сорбирующих изделий на основе силикагеля и поливинилового спирта обеспечивает время защитного действия изделия в среднем в 1,2 раза больше, чем у насыпной шихты силикагеля, а полимерная матрица позволяет более длительное время сохранять сорбционные характеристики материала при многоцикловой работе блочного изделия по сравнению с насыпной шихтой силикагеля.

Показано, что в результате влияния различных факторов таких, как количество циклов осушки воздуха и термической регенерации, а также вследствие присутствия масла на активной поверхности промышленно выпускаемого силикагеля марки КСМГ, происходит снижение сорбционной активности силикагеля по парам воды при многоцикловом его использовании, как в виде блочного сорбирующего изделия, так и насыпной шихты. Экстракцией масла из образцов силикагеля с использованием тетрахлорметана и гексана с последующим анализом экстрагента хроматографическим, спектрофотометрическим и ИК-спектроскопическим методами установлено, что содержание масел в силикагелях варьируется в диапазоне (0,08 – 2,1) мг/г.

В рамках проведенных комплексных исследований определены прочностные характеристики разработанных материалов в различных условиях их работы. Блочное изделие сохранило свою целостность при следующих испытаниях: выдержка при низких (–76 °С) и высоких температурах (180 °С), циклическая работа в режиме сорбция – терморегенерация (40 циклов), вибронагрузка (10 Гц) и перепад давления ($\Delta P = 0,4$ МПа), что служит высокими показателями эксплуатационной надежности разработанных композиционных сорбирующих изделий.

В.М. Мухин, начальник лаборатории активных углей АО «ЭНПО «Неорганика», профессор, доктор техн. наук: Представленная на рецензию статья актуальна тем, что в настоящее время создано не так уж много

материалов, которые, с одной стороны, с успехом использовались бы в производстве и технике, а, с другой стороны, повышали бы продукции износостойкость и прочность.

В настоящее время имеет тенденция к использованию так называемых гибридных материалов, получаемых за счёт взаимодействия компонентов с различной химической природой, формирующих определённую структуру, отличную от структур исходных реагентов, но сохраняющую при этом определённые свойства и функции исходных структур.

Авторы работы получили высокопрочное блочное сорбирующее изделие путём закрепления в обечайки адсорбера шихты отечественного промышленного крупного силикагеля мелкопористого гранулированного и органического полимерного связующего. Динамическая характеристика полученного изделия - время защитного действия - в среднем в 1,2 раза больше, чем у насыпной шихты силикагеля, а полимерная матрица позволяет более длительное время сохранять сорбционные характеристики материала при многоцикловой работе блочного изделия.

Также авторами работы были проведены испытания полученного блочного изделия при крайних температурных и нагрузочных условиях - результаты подтвердили эксплуатационную надёжность разработанных композиционных сорбирующих изделий.

Рекомендую рассмотренную статью к публикации в сборнике трудов Конференции.

АДСОРБЦИЯ НИТРОФЕНОЛА НА КСЕРОГЕЛЯХ TiO_2 И Ag-TiO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Шалыгина Е.С.*, Михаленко И.И.*, Горбунов А.М.**

* Российский университет дружбы народов (RUDN-University), Москва

**Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва

mikhalenko_ii@pfur.ru

Допирование диоксида титана катионами и наночастицами благородных металлов повышает фотокаталитическую активность в деградации поллютантов, однако сорбционные свойства фотоактивированного TiO_2 изучены мало.

Образцы TiO_2 и Ag-TiO_2 были получены из органогелей, синтезированных из алкоксидов титана $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (ACROS Organics) в присутствии триэтиленгликоля и алифатического низкомолекулярного спирта.

Целью работы было выяснение влияния титансодержащего прекурсора (этоксид, изопропоксид, бутоксид Ti), введения серебра и предварительного УФ облучения сорбента на адсорбцию 4-нитрофенола из кислого (HCl), щелочного (NaOH) и нейтрального раствора. Были сопоставлены степень извлечения и гиббсовская адсорбция вещества, рассчитанные из спектров поглощения 4НФ.

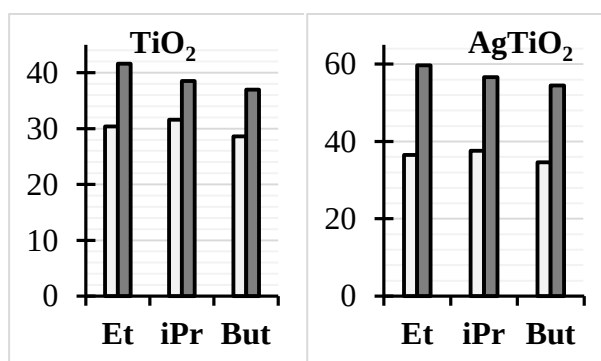


Рис.1. Степень извлечения $\beta\%$ 4-нитрофенола при $\text{pH} \sim 7$ без и с УФ облучением (светлые и темные)

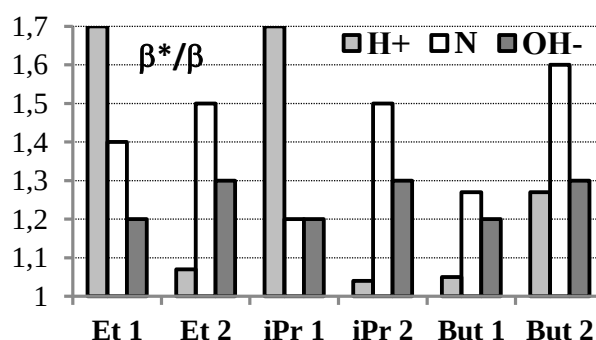


Рис.2. Изменение β при УФ облучении образцов TiO_2 (1) AgTiO_2 (2) длительностью 10 минут.

На адсорбцию 4НФ тип прекурсора влияет мало (рис.1) и есть активирующий эффект УФ облучения – рост β до 1,7 (рис.2). Присутствие серебра усиливает этот эффект в условиях нейтральной и щелочной среды. Сорбенты до и после адсорбции исследовались методом ИК-спектроскопии.

Рощина Т.М. (Профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор хим. наук):

Минеральные оксиды, в том числе TiO_2 , который относят к биоинертным веществам, являются не только эффективными адсорбентами в первоначальном виде, но и способны радикально менять свои физико-химические свойства в результате модифицирования, что способствует развитию методов направленного синтеза материалов на их основе. При этом крайне мало публикаций посвящено изучению влияния титансодержащего прекурсора (этоксид, изопропоксид, бутоксид Ti), введения серебра и предварительного УФ облучения сорбента на адсорбцию 4-нитрофенола (4НФ) из кислого, нейтрального и щелочного растворов.

В работе обнаружено положительное влияние как УФ облучения, так и введения Ag (серия образцов Ag-TiO_2) на степень извлечения 4НФ. Полученные результаты, можно отнести к важным, имеющим существенное значение, как для развития фундаментальных аспектов адсорбции, так и в практическом плане.

По тексту работы может быть сделано следующее **замечание**:

Целесообразно добавить в текст тезисов или в подписи рис. 1 и 2 все использованные обозначения, например, **Et**, **H⁺** и т.д. Напомню, что предложенный Оргкомитетом объем тезисов 2-3 страницы.

Пьянова Л.Г. Зав.лабораторией синтеза функциональных углеродных материалов Центра новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал):

Целью данной работы является изучение влияния титансодержащего прекурсора (этоксид, изопропоксид, бутоксид TiO , введения серебра и сорбента, предварительно облученного УФ, на адсорбцию 4-нитрофенола из растворов с различным рН. В работе указан способ получения образцов ксерогелей, полученных из разных прекурсоров. Описана адсорбция 4-нитрофенола на указанных ксерогелях. При ознакомлении с работой возник ряд вопросов:

1. Актуальность данного исследования.
2. Почему в качестве добавки выбрано серебро?
3. Установлено, что степень извлечения 4-нитрофенола в присутствии серебра на ксерогелях повышается в условиях нейтральной и щелочной среды. Объясните, почему?
4. Не приведены результаты исследования сорбентов до и после адсорбции методом ИК-спектроскопии.
5. Отсутствует заключение к работе.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ
Cu-BTC**

Князева М.К., Соловцова О.В., Пулин А.Л., Школин А.В., Хозина Е.В.,
Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю.

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

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) представляют собой координационные соединения, состоящие из ионов или кластеров различных металлов, связанных органическими лигандами [1]. МОКС обладают адсорбционными свойствами, определяемыми наличием регулярной нанопористой структурой с высокой характеристической энергией адсорбции и развитой удельной поверхностью, что является важным фактором для адсорбционных технологий хранения, транспортировки и разделения газов [2]. С каждым годом интерес в современной энергетике к МОКС и композитным материалам на их основе только возрастает [3]. Однако, чтобы получить металл-органические каркасные структуры с прогнозируемыми эффективными и стабильными адсорбционными характеристиками, необходимо изучить влияние условий синтеза на формирование пористой структуры МОКС. В первую очередь, среди условий реакции, оказывающих решающее влияние на структуру и свойства МОКС следует отметить растворимость исходных веществ, время синтеза и температуру активации (регенерации), направленной на удаление растворителя из конечного продукта.

Проведено исследование взаимосвязи температуры активации металл-органического каркасного соединения Cu-BTC и параметров его пористой структуры. Cu-BTC синтезировали сольвотермальным способом с применением в качестве исходных веществ соли меди (гемипентагидрат нитрата меди (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и органического растворителя (N,N'-диметилформаида). Синтез проводился при температуре 110°C в течение 24 ч до образования твердого осадка, который многократно промывали N,N'-диметилформаидом и отделяли от маточного раствора методом вакуумного фильтрования. Образец сушили при комнатной

температуре в течение 24 ч, а затем в сушильном шкафу в течение 3–4 часов. Термовакuumную активацию проводили при температурах 110°C; 150°C; 200°C; 250 °C.

Пористая структура полученных образцов исследовалась с помощью специализированного анализатора Autosorb iQ (Quantachrome Instr. США). Структурно-энергетические характеристики полученных МОКС определяли по изотермам адсорбции стандартного пара азота при 77 К (таблица 1). Для оценки удельной поверхности $S_{БЭТ}$ использовали подход, описанный, например, [4], а для анализа микропористой структуры – теорию объемного заполнения микропор [5].

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики образцов МОКС Cu-BTC активированных при разных температурах.

Температура активации, °C	W_0 , см ³ /г	E , кДж/моль	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	a_0 , ммоль/г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_s , см ³ /г
110	0.32	10.5	31.7	0.38	9.3	750	0.33
150	0.48	11.4	34.6	0.35	13.9	1120	0.49
200	0.65	17.8	54.0	0.22	18.8	1650	0.73
250	0.002	3.9	12.2	0.98	0.05	4	0.006

где W_0 – удельный объем микропор, E – характеристическая энергия адсорбции азота, E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции бензола, x_0 – средняя эффективная полуширина микропор, $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности, a_0 – предельная величина адсорбции в микропорах, W_s – суммарный объем пор.

Как следует из таблицы 1, значения удельного объема микропор, характеристической энергии адсорбции и удельной площади поверхности структуры Cu-BTC увеличиваются с ростом температуры регенерации образцов от 110 до 200°C. Значения средней эффективной полуширины микропор x_0 постепенно уменьшаются с ростом температуры регенерации образцов от 110 до 200°C. При температуре 250°C значения структурно-энергетических характеристик резко падают, что отражает эффект деградации пористой структуры адсорбента Cu-BTC в связи с термической нестабильностью образца.

Таким образом установлено, что наиболее высокие показатели пористой структуры МОКС Cu-BTC: $S_{БЭТ}=1650 \text{ м}^2/\text{г}$ и $W_0=0.65 \text{ см}^3/\text{г}$, достигаются термовакuumной активацией при температуре 200°C. Температура регенерации МОКС образцов на стадии термовакuumной активации влияет на значения структурно-энергетических характеристик, что позволяет получать эффективные адсорбционные материалы Cu-BTC с различной полушириной и удельным объемом микропор.

Список литературы:

1. Hoskins B. F., Robson R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111, № 15. P. 5962.
2. Zhao D., Yuan D., Zhou H.-C. // Energy Environ. Sci. 2008. V.1. P.222.
3. Соловцова О.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Князева М.К., Пулин А.Л., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Том 55, № 5, с. 471
4. Кельцев Н. В. // Основы адсорбционной техники. – М.: Химия. 1976. 512 с.
5. Дубинин М.М. // Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972, 127 с.

По мнению Алехиной М.Б. (профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор хим. наук), необходимо использовать единую аббревиатуру для металл-органических соединений. Работа представляет интерес и может быть представлена в Сборнике.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ МОФ НА ИХ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Школин А.В.,

Хозина Е.В., Фомкин А.А.

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

119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп 4. o.solovtsova@phych.ac.ru

Необходимой стадией производства эффективных адсорбентов на основе металл-органических каркасных структур (МОФ), представляющих собой кристаллические порошки, является увеличение их насыпной плотности – компактирование.

В работе исследовалось влияние условий компактирования МОФ структур, на примере Cu-BTC, Al-BTC и Zr-BDC, на их эксплуатационные свойства при использовании в качестве адсорбентов: пористая структура, прочность, и насыпная плотность. Выбранные образцы МОФ отличаются устойчивостью к тепловым воздействиям и стабильны во времени [1]. Компактирование порошков МОФ, а также их смесей с раствором поливинилового спирта (ПВС) в качестве связующего, проводили в диапазоне давлений 80–240 МПа с использованием гидравлического пресса ПГМ-500МГ4. Структурно-энергетические характеристики исследуемых МОФ (Табл. 1) определяли по изотерме стандартного пара азота при 77 К на анализаторе пористой структуры Quantachrome IQ с использованием уравнений Дубинина-Радushкевича (W_0 , E_0 , x_0 , a_0 , E), БЭТ ($S_{БЭТ}$), Киселева (W_s , S_{me} , W_{me}).

Таблица. 1. Структурно-энергетические параметры исходных порошков МОФ

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	a_0 , ммоль/г	E , кДж/моль	$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_s , см ³ /г	S_{me} , м ² /г	W_{me} , см ³ /г
Cu-BTC	0.45	38.93	0.31	13.05	12.85	1076	0.48	14	0.03
Zr-BDC	0.45	18.82	0.64	12.91	6.21	1038	0.83	94.4	0.38
Al-BTC	0.55	15.60	0.77	15.72	5.15	1590	1.24	486	0.69

W_0 – удельный объем микропор, см³/г; E_0 , - характеристическая энергия адсорбции пересчитанная на бензол, кДж/моль; x_0 , - полуширина микропор, нм; a_0 - предельная адсорбция, ммоль/г; E - характеристическая энергия адсорбции по азоту, кДж/моль; W_s - полный объем пор, S_{me} , - удельная площадь поверхности мезопор, W_{me} - удельный объем мезопор: $W_{me} = W_s - W_0$.

Обнаружено, что формование исследуемых МОФ ожидаемо приводит к увеличению их насыпной плотности от значений в диапазоне 0.3–0.5 см³/г до 0.8–1.1 см³/г, что, несомненно, должно увеличить эффективность адсорбционной системы на их основе. Однако, процесс формования МОФ неизбежно влияет на их пористую структуру, приводя к ее деградации [3, 4], что подтверждается изменением площади поверхности по БЭТ формованных МОФ при увеличении давления формования (Рис. 1).

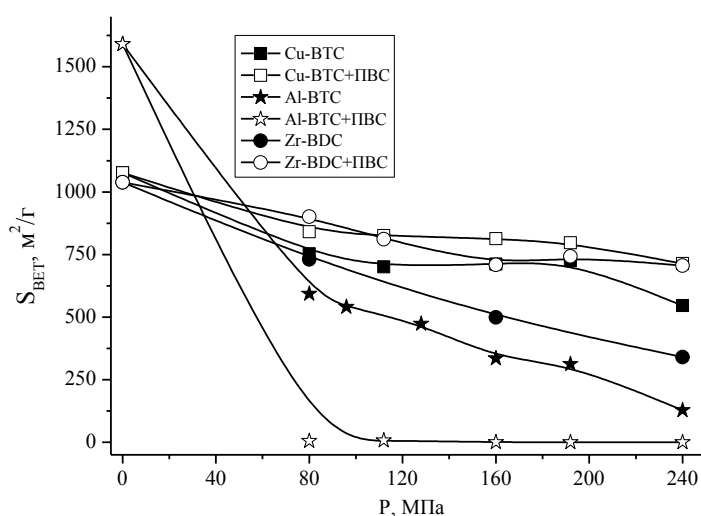


Рис. 1. Зависимость удельной площади поверхности по БЭТ адсорбентов на основе МОФ формованных с использованием связующего ПВС (белые символы, и без связующего (черные символы) от давления формования.

На рис. 1 наблюдается плавное снижение величины S_{BET} образцов Cu-BTC и Zr-BDC при увеличении давления компактирования от 0 до 240 МПа. При этом падение величины S_{BET} происходит в большей степени у образцов Cu-BTC и Zr-BDC, компактированных без связующего. Введение же связующего ПВС в эти МОФ приводит к появлению вторичной пористости, что на 5-7% увеличивает пористость формованного МОФ композита, а также замедляет процесс деградации пористой структуры.

Более резкое уменьшение величины S_{BET} при увеличении давления формования наблюдается для Al-BTC без связующего и со связующим ПВС.. Более того, в образцах Al-BTC со связующим, компактирование приводит практически к полной деградации пористой структуры адсорбента, что выражается падением площади поверхности по БЭТ практически до нуля. Такое

поведение, по-видимому, связано с дополнительным эффектом каталитического разложения ПВС, приводящем к деградации пористой структуры формованного композита Al-BTC+ПВС.

Изменения прочности образцов МОФ методом Бринелля [4] показали, что компактирование при давлениях 140-170 МПа позволяет достичь максимальных для исследуемых образцов значений в 1.5-3 НВ. Дальнейшее увеличение давления компактирования приводит к их разрушению.

На основании данных о различной степени деградации пористой структуры исследуемых МОФ (рис. 1), а также результатов измерения прочности компактированных МОФ структур, определены оптимальные условия формования Cu-BTC и Zr-BTC. Давление компактирования составляет ~ 80 МПа, при этом использование ПВС в качестве связующего позволяет получить достаточно прочные адсорбенты с развитой пористой структурой. Получение компактированного адсорбента на основе Al-BTC также возможно при 80 МПа, но без использования связующего.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием по теме № 01201353185 и Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.

Литература:

1. G.W. Peterson, J.B. DeCoste, T.G. Glover, Y. Huang, H. Jasuja, K.S. Walton, Microporous Mater., 179 (2013) 48-53.
2. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Swartbooi A., North B.C., Mathe M. Int. J. of hydrogen energy. 2015. 40. P. 4617 -4622.
3. Ferreira A.F.P., Santos J.C., Plaza M.G., Lamia N., Loureiro J.M., Rodrigues A.E. Chem. Eng. J. 2011. 167. P. 1–12.
4. Tabor D. The Hardness of Metals. New York: Oxford University Press Inc. 1951.

По мнению Алехиной М.Б. (профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор хим. наук), необходимо использовать единую аббревиатуру для металл-органических соединений. Работа представляет интерес и может быть представлена в Сборнике.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОАКТИВНОГО АЭРОГЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ

Горшкова Н.А.¹, Бровко О.С.¹, Боголицын К.Г.^{1,2}, Богданович Н.И.²,
Паламарчук И.А.¹, Ивахнов А.Д.^{1,2}, Архилин М.А.²

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова РАН, 163000, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 23

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163000, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17.

e-mail: nat.gorshkova@mail.ru

Направление и эффективность использования пористых аэрогельных материалов определяются их текстурными характеристиками: удельной поверхностью, объемом и формой пор, распределением объема пор по размерам, поэтому регулирование этих показателей обуславливает в последующем свойства и применение получаемых материалов. В научной литературе имеются многочисленные данные о лечебных свойствах полисахаридов, благодаря таким их свойствам, как: биосовместимость, способность к биологическому разложению, низкая токсичность и относительно низкая стоимость производства, благодаря богатым природным источникам. В этой связи одним из перспективных направлений является разработка способов получения пористых аэрогельных материалов на основе природных полисахаридов. В литературе отсутствуют данные о получении и использовании аэрогельных материалов на основе альгинат-хитозановых интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК). Целью данной работы является синтез новых альгинат-хитозановых аэрогельных материалов, выявление взаимосвязи их структуры и свойств.

Получение аэрогелей на основе ИПЭК альгинат натрия-хитозан включает следующие основные стадии: гелирование прекурсоров, замена растворителя и сверхкритическая сушка геля. Причем, конечная микроструктура материала задаётся на этапе гелирования [1-3]. Таким образом, варьируя условия гелеобразования, можно регулировать свойства конечного аэрогеля [4].

Полиэлектrolитная природа аэрогельного материала, формоустойчивость, высокая удельная поверхность, развитая мезопористая структура (рис.1), открытая форма пор предопределяют их высокое водопоглощение [5].

Экспериментально подтверждено, что аэрогелевые материалы, полученные золь-гель синтезом, являются суперадсорбентами. 1 г аэрогеля способен удерживать свыше 100 г воды, сохраняя при этом свою структуру.

Известно, что эффективность перевязочных материалов для лечения ран во многом обусловлена их сорбционными свойствами. Благодаря высокой водопоглощающей способности аэрогель может быть использован для целей сорбционно-аппликационной терапии.

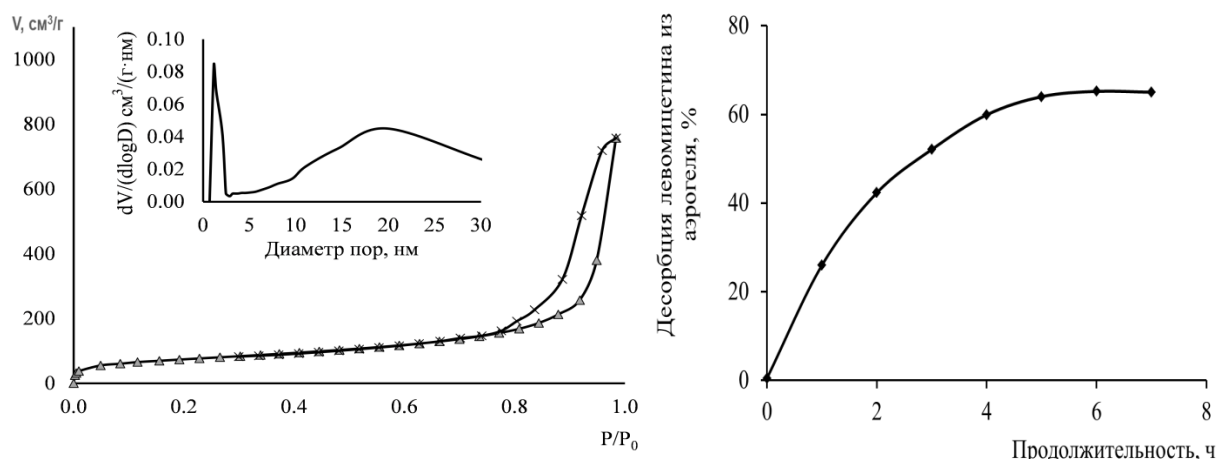


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 и распределение микро- и мезопор аэрогеля ИПЭК АЛNa-ХТ

Рис. 2. Динамика высвобождения ЛЦ из аэрогеля ИПЭК АЛNa-ХТ

На примере антибиотика левомицетина (ЛЦ), обладающего бактериостатическим действием в отношении многих видов грамположительных и грамотрицательных бактерий, показана возможность использования полученных аэрогелей в качестве основы для создания раневых повязок. Аэрогель выдерживали в растворе антибиотика, после чего изучали скорость высвобождения ЛЦ из матрицы аэрогеля спектральным методом. Показано, что за пять часов происходит максимальное высвобождение лекарственного вещества (до 70 %) преимущественно за счет диффузии адсорбированного ЛЦ, часть которого удерживается в матрице аэрогеля гидрофобными связями.

Таким образом, получены аэрогели на основе интерполиэлектrolитного комплекса альгинат-хитозан, характеризующиеся развитой мезопористой структурой, площадью удельной поверхности до $260 \text{ м}^2/\text{г}$, представляющие медико-биологический интерес. Показана возможность использования полученных аэрогелей для создания раневых повязок с включением

лекарственного вещества (антибиотик левомецетин), обеспечивающие пролонгированное и безопасное поступление лекарства к раневой поверхности.

Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018-2020 г. (тема № АААА-А18-118012390231-9) и проекта УрО РАН №АААА-А18-118012390228-9 с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" (САФУ) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФГБУН ФИЦКИА РАН).

Список литературы

1. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G. Influence of the conformation of biopolyelectrolytes on the morphological structure of their interpolymer complexes // Macromolecular Research. 2015. V. 23, №. 11. P 1059-1067.
2. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Сысоева Н.В., Вальчук Н.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Дубовый В.К.. Фильтрующие материалы на основе минеральных волокон с биополимерным слоем // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2017. №. 1 (355). С. 186-194.
3. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Вальчук Н.А. Деформационно-прочностные свойства композиционных мембран на основе биополиэлектrolитных комплексов // Химические волокна. 2015. № 4. С. 45-52.
4. Brovko O., Palamarchuk I., Valchuk N., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Boitsova T. Gels of sodium alginate-chitosan interpolyelectrolyte complexes // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017. Vol. 91. №. 8. P. 1580-1585.
5. Вальчук Н.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Ивахнов А.Д., Чухчин Д.Г., Богданович Н.И. Получение материалов аэрогелевого типа на основе интерполимерного комплекса альгинат-хитозан с использованием сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2018. Т. 13. № 3 С. 83-89.

Алехина М.Б. (профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор хим. наук):

Работа очень интересная. Замечаний нет.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II)
НА ПОЛИВИНИЛЕНЕ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ
СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ**

Бельская О.Б., Аникеева И.В., Тренихин М.В., Измайлов Р.Р., Кряжев Ю.Г.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, 644040, г. Омск,

Нефтезаводская, д. 54

e-mail: obelska@ihcp.ru

Катализаторы «палладий/углерод» остаются наиболее востребованными для гидрирования органических соединений. Современной тенденцией при их синтезе является переход от традиционных углеродных носителей, получаемых на основе природного сырья или продуктов нефтепереработки к наноструктурированным материалам (углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен), которые позволяют регулировать свойства адсорбционных центров поверхности и обеспечивать высокую однородность состояний нанесенного палладия. Новым направлением для получения углеродных и полимерных носителей с однородными и регулируемыми свойствами является использование поливинилхлорида (ПВХ) в качестве их предшественника, выпускаемого в промышленных масштабах. В предложенной схеме синтеза [1] осуществляется низкотемпературное (не более 100 °С) щелочное дегидрохлорирование ПВХ, с последующей термообработкой в интервале температур 200 – 400 °С для формирования углеродной структуры. Поливинилены, полимеры с системой сопряженных двойных связей, формирующиеся при дегидрохлорировании ПВХ, могут быть рассмотрены непосредственно как носители катализаторов, способные фиксировать металлокомплексный предшественник и частицы активного металла. Присутствие системы сопряжения, а также координированных ионов Cl⁻, OH⁻, способны влиять на адсорбционные свойства поверхности поливинилена по отношению к палладиевым комплексам, а также на свойства нанесенного палладия в готовом катализаторе.

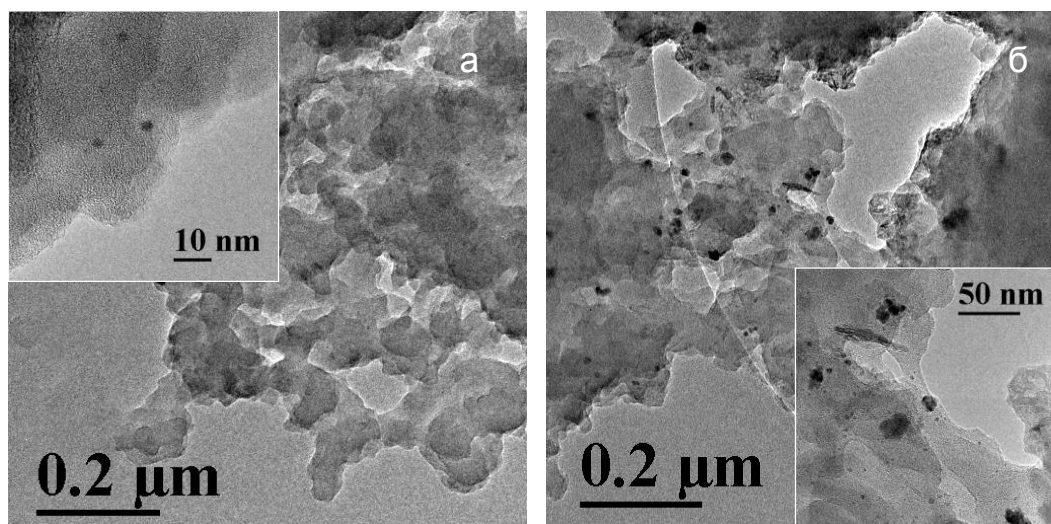


Рис. 1. ПЭМ изображения (микроскоп «JEM-2100» («JEOL»)) образцов (а) 1%Pd/ПВ и (б) 1%Pd/ПВ-ОН (закрепление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на ПВ с предварительно адсорбированной щелочью). Жидкофазное восстановление палладия формиатом натрия.

Целью данной работы являлось исследование адсорбции хлоридных комплексов палладия $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ из водных растворов на поливиниле (ПВ), образующемся при дегидрохлорировании ПВХ под действием КОН в среде диметилсульфоксида [1], а также на щелочном комплексе поливинилена (ПВ-ОН), формирующемся при адсорбции КОН на поверхности ПВ.

Согласно данным ПЭМ (рис. 1) ПВ-носители представляют собой конгломераты частиц произвольной формы, имеющих аморфную структуру. Полученные кривые адсорбции палладия из водных растворов комплексов на данных носителях описываются уравнением Лэнгмюра, а рассчитанные значения предельной емкости a_m (0.7, 1.6 ммольPd/г) и коэффициента адсорбционного равновесия b (0.6, 1.5 л/ммоль) превышают соответствующие значения для некоторых известных углеродных носителей (технический углерод, углеродные нанотрубки). Восстановление закрепленных комплексов (жидкофазное формиатом натрия при 90 °С и газофазное водородом при 300 °С) приводит к формированию высокодисперсных наночастиц палладия на поверхности ПВ-носителей. Для образца Pd/ПВ характерны сферические глобулярные наночастицы металла достаточно однородные по размерам (2-5 нм), которые фиксируются методом просвечивающей электронной микроскопии только при высоком разрешении (рис. 1а). Использование ПВ-ОН способствует

образованию наряду с частицами 2-5 нм достаточно крупных агломератов (15-25 нм), вероятно, в результате образования полиядерных гидролизированных форм палладия при контакте комплексов Pd(II) с щелочной поверхностью носителя (рис. 1б). Высокотемпературное восстановление также не приводит к росту размеров частиц палладия (даже при его высоком содержании), что свидетельствует о прочном взаимодействии предшественника палладия с ПВ-носителем.

Поскольку носители на основе ПВ не обладают развитой внутренней поверхностью, частицы нанесенного металла доступны для реагентов, и, следовательно, полученные катализаторы перспективны для использования в жидкофазных реакциях. Катализаторы Pd/ПВ и Pd/ПВ-ОН были исследованы в модельной реакции жидкофазного гидрирования нитробензола. В выбранных условиях реакции (автоклавный реактор, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0.5\text{ МПа}$, мольное отношение НБ/Pd=0.7, растворитель этанол) полная конверсия при селективном образовании анилина происходила в течение 30 и 60 мин для Pd/ПВ-ОН и Pd/ПВ соответственно.

Таким образом, впервые была показана сорбционная способность поливиниленов, полученных разработанным ранее способом дегидрохлорирования ПВХ, по отношению к анионным комплексам палладия $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Показано, что высокие адсорбционная емкость и прочность взаимодействия металлокомплекс-полимерный носитель позволяют получать дисперсные частицы палладия на поверхности ПВ, активные в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.45.2.8 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

Литература

1. Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б. и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2016. 11. С. 2712-2717.

И.И.Михаленко (профессор РУДН, доктор хим. наук): Адсорбция хлоридных комплексов палладия на полимерном носителе важная стадия получения Pd-катализатора после восстановления прекурсора с образованием закрепленного высокодисперсного металла. Методом ПЭМ исследованы полимерные носители. Авторами получены характеристики адсорбции из водных растворов палладия в виде PdCl_4^{2-} на двух типах носителей, определены емкости и константа адсорбционного равновесия по уравнению Лэнгмюра. Адсорбция комплекса палладия на полимерной подложке оказалась выше, чем на углеродных материалах. Получены данные о морфологии частиц палладия после восстановления. Данные системы были испытаны в низкотемпературном гидрировании нитробензола в автоклавном реакторе с селективным образованием анилина.

Работа высокого уровня по своему содержанию, обсуждению результатов, стилю изложения материала, новизне полученных результатов.

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКС
НАНОЧАСТИЦ ВІ С В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ**

Боровикова Л.Н.¹, Гаркушина И.С.¹, Коротких Е.М.², Волков А.Я.¹,
Писарев О.А.^{1,2}

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург,
Россия, В.О., Большой пр., д. 31*

²*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251,
Санкт-Петербург, Россия, ул. Политехническая, д. 29,
e-mail: diadora3@mail.ru*

Перспективным направлением медицинской биотехнологии является создание биосовместимых сорбентов, обладающих собственной бактерицидной активностью. Модифицирование полимерных матриц групповыми лигандами, проявляющими бактериостатические или бактерицидные свойства, например, наночастицами металлов, позволяет придать полимерным сорбентам дополнительную функциональность. Однако большинство наделенных антимикробной активностью наночастиц металлов и их соединений, таких как Ag, Fe₃O₄ и CuO₂, являются высоко цитотоксичными [1]. В отличие от них наделенные высокой антибактериальной активностью наночастицы Ві (НЧ-Ві) не являются цитотоксичными и не вызывают гемолиз.

Циклодекстрины (ЦД) – D-(+)-глюкопиранозы, объединенные в макроциклы α-D-1,4-гликозидными связями, являются широко используемыми стабилизаторами наночастиц [2]. Молекулы ЦД имеют структуру усеченного конуса или тора с относительно гидрофобной внутренней поверхностью – «полостью» и гидрофильной внешней поверхностью. Это придает им уникальные способности к образованию комплексов включения по типу «гость-хозяин» с множеством гидрофобных биологически активных молекул. Кроме того, наличие реакционноспособных гидроксильных групп на поверхности ЦД позволяет пришивать их к различным полимерным матрицам. С этой целью ранее был разработан метод синтеза агрегативно стабильных комплексов НЧ-Ві, стабилизированных с помощью β-ЦД и ПВП [3].

По типу эмульсии Пикеринга (простая эмульсия масло/вода (м/в)) были синтезированы три типа сорбентов: сополимер винилпирролидона (ВП) и

диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) (50 мас% / 50 мас%), а также гомополимеры 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и ДМЭГ. Эмульсия м/в формировалась в результате диспергирования масляных капель сомономеров в водном коллоидном растворе НЧ-Bi, синтезированных при двух концентрационных соотношениях β -ЦД / ПВП: 90 мас% / 10 мас% и 10 мас% / 90 мас%. Физико-химические свойства синтезированных сорбентов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные физико-химические свойства синтезированных сорбентов.

Мономеры	β -ЦД/ПВП в комплексе Bi- β -ЦД-ПВП	Форма сорбента	Выход по массе, %	Плотность, г/см ³	K _n
ДМЭГ	90/10	Гранулы ($d_q < 70$ мкм)	78	0,1253	2,2
	10/90	Синтез не идет			
ВП-ДМЭГ	90/10	Гранулы ($d_q < 70$ мкм)	29	0,1679	1,7
	10/90		25	0,1373	2,1
ГЭМА	90/10	Гель	98	0,6229	2,2
	10/90		92	0,4733	2,0

Методом рентгеноструктурного анализа было исследовано содержание Bi^0 , участвовавшего в формировании НЧ-Bi, в синтезированных сорбентах. На полученных дифрактограммах наблюдался ряд рефлексов в области углов рассеяния 27-28°. На присутствие Bi^0 в сорбенте на основе ГЭМА, содержащего комплекс с соотношением β -ЦД / ПВП = 10 / 90, указывало положение рефлекса при угле $2\theta = 27.17^\circ$. Однако, самый интенсивный рефлекс при $2\theta = 27.38^\circ$ указывал на присутствие Bi_2O_3 в гомополимерах на основе ДМЭГ и на основе ГЭМА, содержащих комплекс с соотношением β -ЦД / ПВП = 90 / 10. По всей видимости, переход наночастиц незаряженного Bi^0 в оксидную форму был обусловлен протеканием реакции сополимеризации в присутствии сильного окислителя. Однако, наночастицы Bi_2O_3 наделены даже более высокой бактерицидной активностью по сравнению с наночастицами Bi^0 [4]. В случае

ВП-ДМЭГ (β -ЦД / ПВП = 90 / 10) рефлексов, соответствующих Bi^0 или Bi_2O_3 не было зафиксировано.

Таким образом, был разработан метод синтеза органо-неорганических Bi -содержащих сорбентов в эмульсиях Пикеринга. Было установлено наличие НЧ- Bi в сорбенте на основе ГЭМА (β -ЦД / ПВП = 10 / 90), а также в гомополимерах на основе ДМЭГ и на основе ГЭМА, содержащих НЧ- Bi , синтезированных при соотношении β -ЦД / ПВП = 90 / 10. При этом было показано, что в процессе синтеза этих гомополимеров осуществлялось окисление Bi^0 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18-03-00835).

Список литературы.

1. Chen L. Q., Fang L., Ling J., Ding C. Z., Kang B., Huang C. Z. Chem. Res. Toxicol. 2015. V. 28. P. 501–509.
2. Besson J. C. F., Hernandez L., Campos J. M., Morikawa K.A., Bersani-Amado C.A., Mاتيoli G. Insulin complexed with cyclodextrins stimulates epithelialization and neovascularization of skin wound healing in rats // Injury, Int. J. Care Injured. 2017. V. 48. P. 2417–2425.
3. Borovikova L.N., Polyakova I.V., Korotkikh E.M., Lavrent'ev V.K., Kipper A.I., Pisarev O.A. Synthesis and Stabilization of Bismuth Nanoparticles in Aqueous Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2018, Vol. 92, No. 11, pp. 2253–2256.
4. Sonkusare V.N., Chaudhary R.G., Bhusari G.S., Rai A.R., Juneja H.D. Microwave-mediated synthesis, photocatalytic degradation and antibacterial activity of α - Bi_2O_3 microflowers/novel γ - Bi_2O_3 microspindles // Nano-Struct. & Nano-Objects. 2018. V. 13. P. 121–131.

Ю.Г. Кряжев (г.н.с. Центр новых химических технологий ИК СО РАН, доктор хим.наук)

Работа посвящена решению актуальной задачи синтеза биосовместимых органических полимерных сорбентов, в структуру которых встроены наночастицы металлов, обеспечивающие придание материалу бактерицидных свойств. Следует отметить удачный выбор исходных компонентов для достижения поставленной цели. Так, для стабилизации наночастиц металлов были выбраны циклодекстрины (ЦД) – D-(+)-глюкопиранозы, объединенные в макроциклы α -D-1,4-гликозидными связями. Такие структуры обладают

способностью к образованию комплексов включения по типу «гость-хозяин» с множеством гидрофобных биологически активных молекул, а наличие реакционноспособных гидроксильных групп на поверхности ЦД позволяет пришивать их к различным полимерным матрицам. В качестве нанодисперсного металла, обладающего антибактериальной активностью был использован Bi , который в отличие от других часто используемых для этой цели металлов не является цитотоксичным и не вызывает гемолиз. Были подобраны условия введения полученных стабилизированных наночастицы Bi в различные типы биосовместимых полимерных сорбентов. Состояние металлсодержащих частиц, инкорпорированных в полимерную матрицу, было исследовано методом рентгеноструктурного анализа. Представленные в работе данные обладают несомненной новизной и перспективны для использования в медицинской практике.

АДСОРБЦИЯ И ИЗОСТЕРИЧЕСКИЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН Россия,
Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4. E-mail: pribylov_34@mail.ru*

В последнее время наметилась тенденция использовать адсорбцию различных веществ на адсорбентах различного химического состава и различной пористости в широком интервале температур и давлений в закритической области. При этом большое практическое значение имеют энергетические характеристики этих адсорбционных систем. Энергетические характеристики для адсорбционных систем можно получить, например, из изостерических теплот адсорбции, которые рассчитываются из изостер, построенных по изотермам адсорбции полного содержания. Однако, для расчета изостерической теплоты адсорбции нет общепринятого выражения. Наиболее точное выражение для расчета изостерической теплоты адсорбции было получено Бакаевым [1], в котором учитывается изменение объем адсорбционной системы $V(a)$ в зависимости от величины адсорбции a , от температуры T , а также влияние формы изотермы адсорбции

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_a \left[1 - \left(\frac{\partial V(a)}{\partial a} \right)_T / V_g \right] - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left[V(a) - T \left(\frac{\partial V(a)}{\partial T} \right)_a \right] \quad (1),$$

где R – универсальная газовая постоянная, Z – сжимаемость газовой фазы, $V(a)$ – адсорбционный объем системы, V_g – мольный объем равновесной газовой фазы.

В работе [1] рассматриваются два варианта расчета q_{st} : первый вариант, когда объем адсорбционной системы $V(a)$ равен значению адсорбционного объема $V(a_1)=W$ и второй вариант, когда в $V(a)$ учитывается также объем каркаса адсорбента, т.е., $V(a)=V(a_2)=V_{ads}/m_{ads}+W$.

Значениями производных $\partial V(a)/\partial a|_T$ и $[\partial V(a)/\partial T]_a$ в выражении (1) можно пренебречь, ввиду их малости. С учетом этого, выражение (1) выглядит как

$$q_{st} = -RZ [\partial \ln P / \partial (1/T)]_a - (\partial P / \partial a)_T V(a) \quad (2).$$

При адсорбции паров вторым членом в уравнении (2) можно пренебречь, но для адсорбции газов он имеет существенное значение [2].

Рассмотрим применение этого выражения для расчета изостерических теплот адсорбции на примере адсорбционной системы: азот и сверхсшитый, полимерный (полистирольный) адсорбент MN-200. На объемно-весовой установке были измерены изотермы избыточной адсорбции азота $\Gamma(P, T)$ на этом адсорбенте в интервале давлений $0.1 \div 40$ МПа при температурах 303, 323, 343, 363 К, определен адсорбционный объем W , среднее значение которого по всем температурам составил $0.42 \text{ см}^3/\text{г}$, рассчитаны изотермы адсорбции полного содержания $a(P, T)$. По этим изотермам построены изостеры адсорбции, которые хорошо аппроксимируются прямыми линиями и используя выражение (2) по ним были рассчитаны изостерические теплоты адсорбции с учетом второго члена $(\partial P / \partial a)_T V(a)$, в двух вариантах, когда $V(a) = V(a_1) = W$ и $V(a) = V(a_2) = V_{ads}/m_{ads} + W$.

Прежде чем рассматривать поведение изостерических теплот адсорбции от величины адсорбции уточним некоторые понятия, соответствующие адсорбции газов. При адсорбции паров поглощение вещества происходит в интервале давлений от нуля до $P = P_s$ т.е. процесс измерения адсорбции паров ограничен максимальным давлением $P = P_s$. При этом во всем интервале изменения давления выделяется теплота адсорбции, как за счет взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом, так и за счет взаимодействия молекул адсорбата между собой. Поскольку для газов отсутствует понятие давления P_s , поэтому при измерении изотермы адсорбции непонятно, какое надо выбрать значение давления P чтобы оно соответствовало давлению $P = P_s$. При измерении избыточной адсорбции $\Gamma(P)$ по газам изотерма с увеличением давления проходит от нуля через максимум до давления, где $\Gamma(P)$ стремится к нулевым значениям. Ранее мы показали, что с увеличением давления в точке, где избыточная изотерма адсорбции достигает нулевых значений, т.е. $\Gamma(P) = 0$, тогда, согласно фундаментальному уравнению $\Gamma(P, T) = a(P, T) - \rho_g(P, T)W = \rho_a(P, T)W - \rho_g(P, T)W$ получим $\rho_a = a(P, T)/W = \rho_g(P, T)$, т.е. $\rho_a = \rho_g$. Это значение давления, при котором достигнута величина адсорбции газов $\Gamma(P) = 0$, названо аналогом давления насыщенного пара $P = \langle P_s \rangle$. Поэтому, при адсорбции газов должна выделяться

теплота адсорбции в интервале давлений от $P=0$ до $P=\langle P_s \rangle$. Значения « P_s » для данной системы для все четырех температур определяли из графика, на котором представлялись зависимости $\rho_a=a(P,T)/W$ и $\rho_g(P,T)$, значения давления P при котором эти зависимости пересекались и являлось, то искомое значение $P=\langle P_s \rangle$.

На рисунке 1 приведены теплоты адсорбции для системы MN-200 – N₂, рассчитанные по уравнению (2) с учетом, как $V(a_1)=W$, так и с $V(a_2)=V_{ads}/m_{ads}+W$, которые уменьшаются с увеличением адсорбции и температуры. На рисунке 2 приведены изотермы адсорбции полного содержания при температурах: 303 (1), 323 (2), 343 (3), 363 (4) К. На рисунке 2 отмечены значения величин адсорбции - a_i соответствующие значениям давлений $P=\langle P_s \rangle$ и которые хорошо совпадают с величинами адсорбции, соответствующие максимально достижимым теплотам адсорбции рассчитанных по (2) с учетом $V(a_1)=W$ (см, рисунок 1). В то время как, значениям величин адсорбции - b_i (рисунок 1). соответствуют изостерические теплоты адсорбции равными $q_{st} = 0$, рассчитанные по уравнению (2) с учетом $V(a)=V_{ads}/m_{ads}+W$. На изотермах адсорбции (рисунок 2) эти максимальные величины адсорбции b_i не соответствуют давлениям $P=\langle P_s \rangle$.

Рис.1 Изостерические теплоты адсорбции:

1- 303, 2 – 323, 3 – 343, 4 – 363К с $V(a)=W$,
1''- 303, 2''- 323. 3'' – 343. 4'' – 363К с $V(a)=V_{ads}/m_{ads}+W$

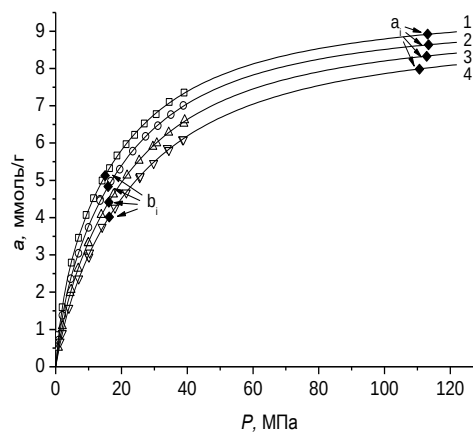
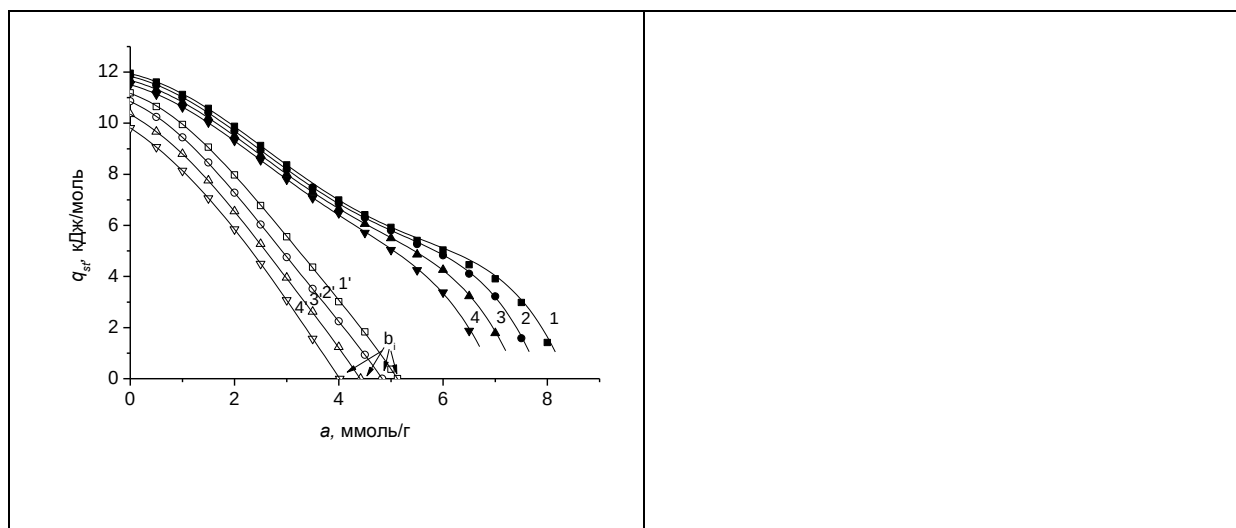


Рис.2 Изотермы адсорбции полного содержания; 1 – 303, 2 – 323, 3 – 343, 4 – 363К. a_i - значения $a=a(\langle P \rangle)$ соответствующих значениям q_{st} при $a=a_{max}$ с учетом $V(a)=W$. b_i - $a=a_{max}$, с учетом $V(a)=V_{ads}/m_{ads}+W$ при которых $q_{st}=0$



Таким образом, можно прийти к выводу, что именно изостерические теплоты адсорбции, рассчитанные с учетом адсорбционного объема системы $V(a_1)=W$, адекватно характеризуют процесс адсорбции газов в адсорбционных системах и, которые можно использовать для практических целей, а определенное значение $P=«P_s»$ верно, поскольку это значение характеризует предел адсорбции газов при котором заканчивается выделение теплоты адсорбции.

Литература.

1. В.А. Бакаев, Дисс. д-ра физ.-мат. наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 1989, 304 с.

Ю.Г. Кряжев (г.н.с. Центр новых химических технологий ИК СО РАН, доктор хим.наук)

На примере одного полимерного адсорбента – сверхсшитого, полимерного (полистирольного) адсорбента MN-200 – определены значения изостерических теплот адсорбции азота в интервале давлений 0.1÷ 40 МПа при температурах 303, 323, 343, 363 К. Отмечается, что во всем интервале давлений (до максимального давления $P=P_s$) наблюдается выделение теплоты адсорбции газа. При этом теплота адсорбции выделяется как за счет взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом, так и за счет взаимодействия молекул адсорбата между собой. На основе полученных данных авторы делают вывод, что изостерические теплоты адсорбции, рассчитанные с учетом адсорбционного объема системы $V(a_1)=W$, адекватно характеризуют процесс адсорбции газов в адсорбционных системах, что можно использовать для практических целей.

Приведенные данные являются новыми и заслуживают внимания специалиста. Однако в выводах необходимо подчеркнуть, что сделанные выводы получены на

основе исследования адсорбции *только одного газа* (азота) и *одного типа полимерного адсорбента* (сверхсшитого, полистирольного адсорбента). Считаю необходимым уточнить как название работы, так и формулировку выводов, отметив конкретные объекты исследования.

С учетом сделанной рекомендации работу целесообразно опубликовать в сборнике трудов конференции.

**МОНОМОДАЛЬНЫЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ ДЛЯ
АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Решетникова Ю.А.¹, Алехина М.Б.¹, Макарищева Д.Д.¹, Дудолодов А.О.¹,
Иванов А.Г.²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9*

²*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений
105118, Москва, шоссе Энтузиастов, 38
mbalekhina@yandex.ru*

Кремнийорганические полимеры – полиорганосилоксаны или силсесквиоксаны были исследованы в качестве адсорбентов для разделения газовых смесей. Эти материалы состоят из полисилоксанового каркаса, на поверхности которого находятся органические группы, связанные с ним гидролитически устойчивыми связями $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$. При этом органическая составляющая определяет адсорбционные свойства поверхности таких материалов, а неорганическая – формирует их структуру, придает им термическую устойчивость и механическую прочность.

Первый этап работы состоял в подборе оптимальных условий синтеза мономодальных полиорганосилоксанов (силсесквиоксанов). Были проведены эксперименты по синтезу, в ходе которых варьировали мольное соотношение исходных реагентов (ТЭОС, дистиллированная вода, аммиачная вода), скорость нагревания для достижения стадии отгонки, добавление изменяющего рН агента (этанол).

С помощью анализа отобранных из колб в течение синтеза проб на приборе Napotrac 150/250 проводился периодический контроль размера образующихся в смеси частиц. Все образцы сначала сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 200 °С.

В результате нами были выбраны наилучшие условия с оптимальными показателями времени отгонки и выхода продукта. На основе отработанной методики синтеза были получены 10 образцов силсесквиоксанов с различными функциональными группами (таблица 1).

Таблица 1. Список органо(триэтокси)силанов, на основе которых были получены сферические, наноразмерные, мономодальные силсесквиоксаны.

№	Наименования соединений	№	Наименования соединений
1	Метилтриэтоксисилан	6	(Диэтиламино)метилтриэтоксисилан
2	Этилтриэтоксисилан	7	Хлорметилтриэтоксисилан
3	Винилтриэтоксисилан	8	Морфолинометилтриэтоксисилан
4	Фенилтриэтоксисилан	9	[β -(имидазол)этил]триэтоксисилан
5	Аминопропилтриэтоксисилан	10	[β -(3,5диметилпиразол)этил] триэтоксисилан

Адсорбционные свойства образцов силсесквиоксанов изучали по аргону и кислороду. Процедура подготовки образца силсесквиоксана, модифицированного имидазольными группами (на основе [β -(имидазол)этил]триэтоксисилана), перед адсорбционными измерениями включала насыщение исходного образца парами воды в эксикаторе при 20⁰С и атмосферном давлении до состояния равновесия. Затем образец прокачивали в токе азота при различных температурах в диапазоне 100-200 °С с шагом 25 °С до полного выделения воды из образца, которое контролировали по холодному зеркалу. После проведенной предварительной активации на образцах волюмометрическим методом были получены кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона (рисунок 1), по которым были рассчитаны равновесные величины адсорбции и коэффициенты разделения смеси аргон-кислород, как отношение констант Генри. Полученные данные приведены в таблице 2.

Как следует из представленных данных, образец после синтеза обладал слабо выраженной селективностью по отношению к аргону. Термическая обработка в среде азота образца силсесквиоксана (на основе [β -(имидазол)этил]триэтоксисилана) снизила его адсорбционную емкость по кислороду в 2 раза, при этом емкость по аргону практически не зависела от температуры обработки в исследуемом диапазоне.

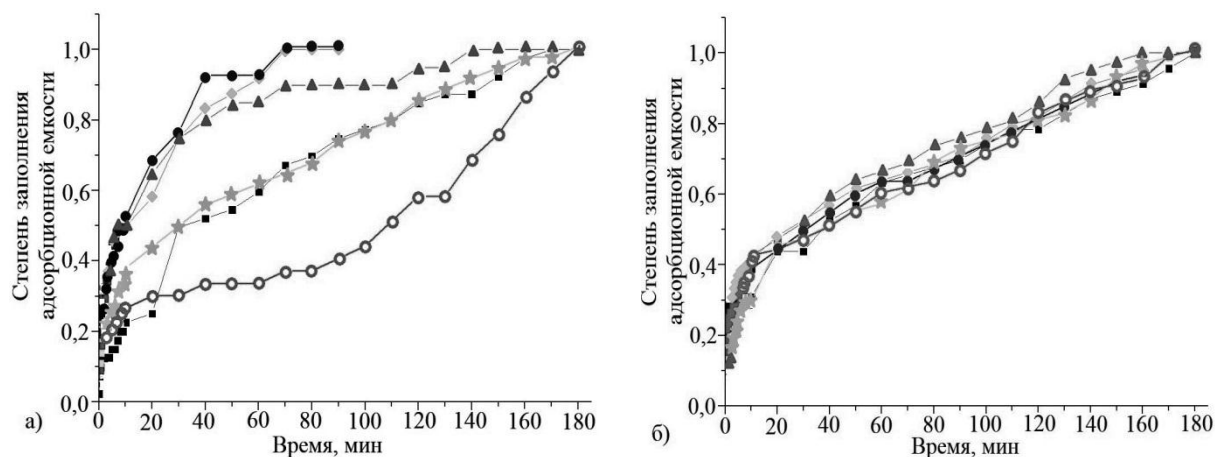


Рисунок 1. Кинетические кривые адсорбции O_2 (а) и Ar (б) на образце силсексвиоксана при $20^{\circ}C$ и 0,1 МПа:

—■— Без предварительной подготовки
 Температура предварительной подготовки: —◆— $100^{\circ}C$ —●— $125^{\circ}C$ —▲— $150^{\circ}C$ —★— $175^{\circ}C$ —○— $200^{\circ}C$

Таблица 2. Равновесные величины адсорбции кислорода и аргона в зависимости от температуры предварительной подготовки образца силсексвиоксана и коэффициенты разделения смеси газов.

Температура предварительной подготовки, $^{\circ}C$	Равновесная величина адсорбции при 298 К и 0,1 МПа, cm^3/g		K_p (Γ_{Ar}/Γ_{O_2})
	по O_2	по Ar	
Без предварительной подготовки	2,1	2,5	1,2
100	1	2,3	2,3
125	1,1	1,9	1,7
150	1,3	2,1	1,6
175	0,9	1,7	1,9
200	1,2	2,6	2,2

В результате термического модифицирования поверхности образца силсексвиоксана была обнаружена инверсия скоростей адсорбции обоих газов.

Снижение адсорбции кислорода после термической обработки образца в токе азота, по-видимому, связано с более полным удалением воды с поверхности материала, а также экранированием имидазольными группами силанольных групп диоксида кремния, являющихся активными центрами сорбции кислорода.

Ю.Г. Кряжев (г.н.с. Центр новых химических технологий ИК СО РАН, доктор хим.наук): Представленная работа посвящена решению актуальной

проблемы адсорбционного разделения газов. В качестве объектов исследования выбраны кремнийорганические полимеры – полиорганосилоксаны. Параметры структуры в полимерах этого типа существенно зависят от условий гидролитического синтеза полисилоксановых цепей в водных средах. Поэтому исследование влияния условий синтеза на сорбционные характеристики конечного материала представляет существенный теоретический и практический интерес. При этом должны быть установлены взаимосвязи между условиями получения кремнийорганического полимера, параметрами его пористой структуры, характером поверхностных функциональных групп и адсорбционными свойствами конечного материала. К сожалению, в представленном тексте отсутствуют характеристики пористой структуры исследованных материалов, что значительно снижает научную ценность представленных данных. Название работы нельзя признать удачным и отражающим существо исследования. Исследовалась только возможность разделения аргона и кислорода. Для специалистов по адсорбции не понятно, что означает термин «мономодальный». Если это относится к мономодальному распределению пор по размерам, то не понятно, почему в тексте отсутствуют соответствующие данные. В предлагаемом сообщении отсутствуют ссылки на предшествующие исследования в данной области и не сформулированы выводы из собственных результатов.

Алехина М.Б. ответы на замечания:

Замечание 1: В представленном тексте отсутствуют характеристики пористой структуры исследованных материалов, что значительно снижает научную ценность представленных данных.

Ответ: Работа новая, не все данные еще получены и обработаны, мы планировали текстурные характеристики представить в докладе и в последующих публикациях.

Замечание 2: Название работы нельзя признать удачным и отражающим существо исследования. Исследовалась только возможность разделения аргона и кислорода. Для специалистов по адсорбции не понятно, что означает термин «мономодальный». Если это относится к мономодальному распределению пор по размерам, то не понятно, почему в тексте отсутствуют соответствующие данные.

Ответ: С замечанием согласны. Адсорбционные свойства этих материалов мы исследовали на примере смеси аргон-кислород. Мономодальное распределение относится к размеру частиц полимеров. Рисунок, поясняющий этот этап выбора условий синтеза, мы не поместили в тезисы доклада из-за ограниченного объема материала. Согласны, что надо было отразить это в тексте.

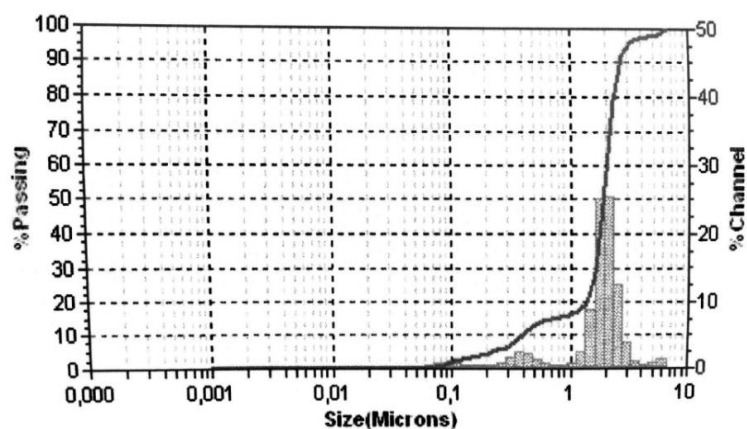


Рис. 3. Распределение частиц силсесквиоксана по размерам, полученное на приборе Nanotrac 150/250.

Замечание 3. В предлагаемом сообщении отсутствуют ссылки на предшествующие исследования в данной области и не сформулированы выводы из собственных результатов.

Ответ: Публикаций по результатам работы еще не было. Согласно, что заключение по работе не достаточно четко сформулировано.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДсорбЕНТОВ $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$**

Кировская И.А.

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

Настоящая работа посвящена получению и исследованию физико-химических свойств новых адсорбентов – твердых растворов системы ZnS-CdS. Интерес к таким адсорбентам обусловлен возможностями не только регулирования, но и достижения неожиданных (экстремальных) свойств. А отсюда – несомненная перспективность их использования в современной технике.

Твердые растворы $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 4, 22, 38, 80$ мол. %) получали по разработанной методике, базирующейся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (ZnS, CdS), с использованием специальной программы температурного нагрева [1]. О завершении синтеза, получении и структуре твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований с привлечением результатов электронно-микроскопических и УФ-спектроскопических исследований. Исследуемые объекты готовили в форме тонкодисперсных порошков ($S_{\text{уд}} = 0,91 - 1,35 \text{ м}^2/\text{г}$).

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) в CuK_α – излучении ($\lambda = 0,15406 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$), по методике большеугловых съемок [2], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye. Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JCM-5700, снабженным безазотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром [3]; УФ-спектроскопические – на спектрометрах UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISR – 240 AI и SPECORD – 40, в диапазоне 190-900 нм [4].

Результаты рентгенографических исследований свидетельствуют об образовании в системе ZnS-CdS твердых растворов замещения: соответствующие линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе (рис. 1); зависимости значений

параметров решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и плотности (ρ_r) от состава системы имеют преимущественно плавный характер (рис. 2).

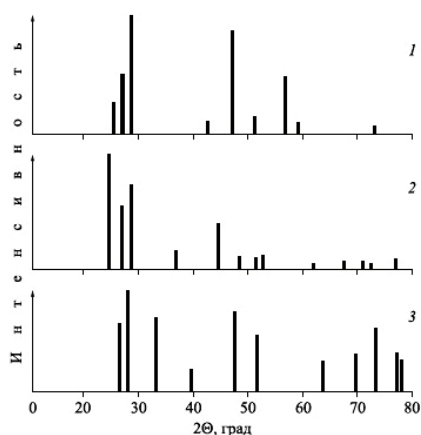


Рис. 1. Схемы рентгенограмм компонентов системы ZnS-CdS: 1 – ZnS, 2 – $(\text{ZnS})_{0,22}(\text{CdS})_{0,78}$, 3 – CdS

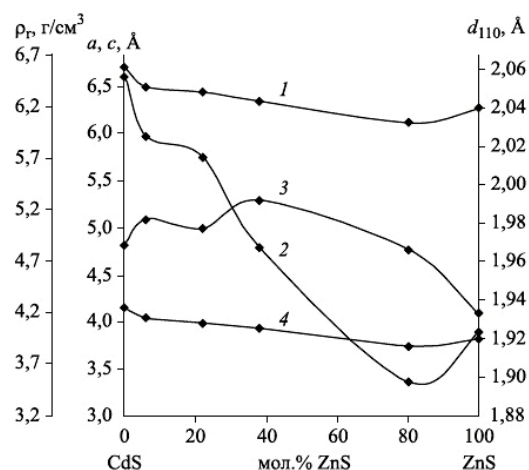


Рис. 2. Зависимости от состава значений параметров кристаллических решеток – a (4), c (1), межплоскостного расстояния – d_{110} (2), рентгеновской плотности – ρ_r (3) компонентов системы ZnS-CdS

В соответствии с положением и распределением по интенсивности основных линий, компоненты системы имеют преимущественно гексагональную структуру вюрцита.

На основе электронно-микроскопических исследований (рис. 3) определены элементный состав бинарных компонентов и твердых растворов системы, структура их поверхностей, средний размер частиц, зависимость количества частиц определенного (среднего) размера от состава системы. Элементный состав всех компонентов удовлетворительно согласуется с мольным составом, поверхности поликристалличны с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты из зерен различных размеров.

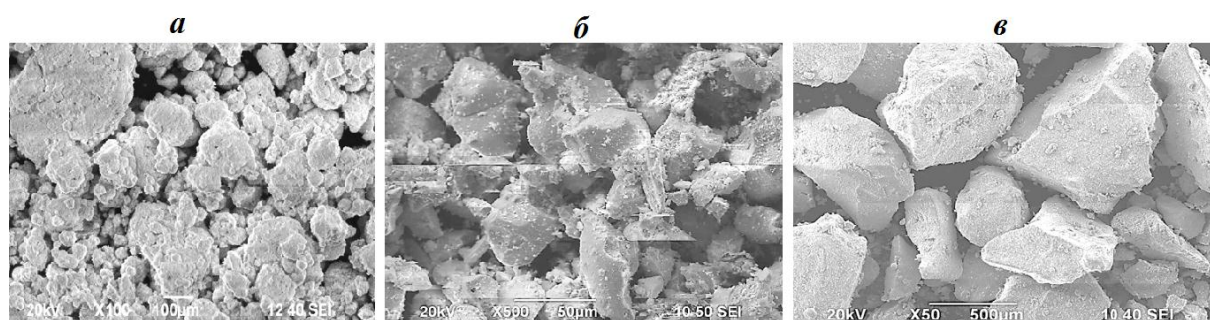


Рис. 3. SEM – изображения порошков ZnS (а), твердого раствора $(\text{ZnS})_{0,22}(\text{CdS})_{0,78}$ (б), CdS (в) в режиме фазового контраста

Результаты электронно-микроскопических исследований подтвердили **результаты микроскопических исследований**: отмечаем практические совпадения в определении размера частиц, в зависимости количества частиц определенного (среднего) размера от состава системы.

УФ-спектроскопические исследования были выполнены в основном для определения по описанной ранее методике [5] ширины запрещенной зоны (ΔE) – важнейшей характеристики полученных полупроводниковых материалов. УФ-спектры и рассчитанные по ним значения ширины запрещенной зоны приведены на рис. 4, 5. Как следует из рис. 4, наблюдается определенная закономерность в расположении УФ-спектров с изменением состава системы ZnS-CdS: смещение основного пика и по интенсивности, и по относительному положению с увеличением содержания ZnS. Соответственно изменяется и ширина запрещенной зоны: она растет с увеличением содержания в твердых растворах $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ сульфида цинка, обуславливающим увеличение разности электроотрицательностей, доли ионной связи.

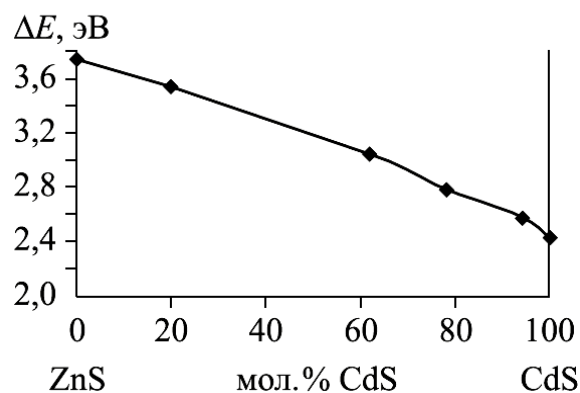
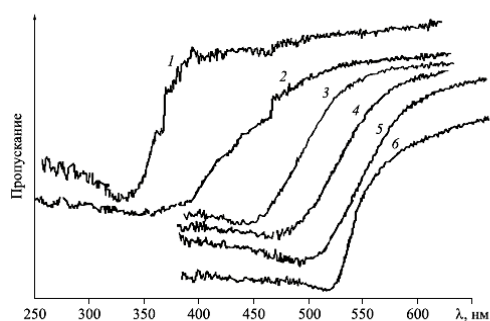


Рис. 4. УФ-спектры компонентов системы ZnS-CdS: (1), $\text{ZnS}_{0.80}\text{CdS}_{0.20}$ (2), $\text{ZnS}_{0.34}\text{CdS}_{0.62}$ (3), $\text{ZnS}_{0.22}\text{CdS}_{0.78}$ (4), $\text{ZnS}_{0.06}\text{CdS}_{0.94}$ (5), CdS (6)

Рис. 5. Зависимость от состава значений ширины запрещенной зоны (ΔE) компонентов системы ZnS-CdS

Отмеченная закономерность в изменении ΔE , свидетельствующая о преобладании в данном случае статистического фактора, дополнительно подтверждает образование в системе ZnS-CdS твердых растворов замещения и позволяет прогнозировать поверхностные (кисотно-основные и адсорбционные) свойства. А именно, с ростом ширины запрещенной зоны и связанной с ней доли ионной связи в компонентах системы ZnS-CdS должны расти степень гидратации (содержание OH^- – групп), основность поверхностей и их активность по отношению к кислотным газам (типа NO_2 , CO) [1]. Обратные тенденции следует ожидать с уменьшением ΔE .

Библиографический список

1. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
2. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ. М. : Металлургия, 1970. 107 с.
3. Гоулдстейн Дж., Джой Д., Лифшин Э. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в двух книгах – Кн. 1 / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.
4. Левшин Л.В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия. М.: МГУ, 1994. 320 с.
5. Косяченко А.А., Склярчук В.М., Склярчук О.В. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ // Физика и техника полупроводников, 2011. Т.45. № 10. С. 1323-1331.

Работа выполнена по теме, включенной в план научного Совета РАН по физической химии № 18-03-460-02.

В.Г. Шевченко (з.н.с. ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, доктор хим. наук):

Представленная работа посвящена исследованию физико-химических свойств системы твердых растворов. Результаты изменения ширины запрещенной зоны свидетельствуют о закономерном уменьшении с увеличением концентрации CdS. В связи с этим не следует ожидать «экстремальных» адсорбционных свойств данной системы при адсорбции NO_2 и CO.

Ответ И.А. Кировской на замечание рецензента В.Г. Шевченко (г.н.с. ФГБУП Институт химии твердого тела УрО РАН, доктор хим. наук)

В водной части работы обосновывается в целом интерес к новым адсорбентам, представляющим собой твердые растворы на основе бинарных алмазоподобных полупроводников. При этом подчеркивается важность не только плавного, но и особенно экстремального изменения свойств с изменением состава.

Результаты исследований, полученные в данной работе применительно к твердым растворам системы ZnS-CdS, позволяют прогнозировать не экстремальное, а плавное изменение поверхностных свойств (кислотно-основных и адсорбционных). Об этом конкретно сказано в Заключение работы (последний абзац): «С ростом ширины запрещенной зоны и связанной с ней для ионной связи в компонентах системы ZnS-CdS должны расти степень гидратации (содержание OH^- групп), основность поверхностей и их активность по отношению к кислотным газам (типа NO_2 , CO).»

Таким образом, между Заключением Рецензента и Заключением в работе нет противоречия.

Исправленный вариант, предоставленный автором И.А. Кировской:

Настоящая работа посвящена получению и исследованию физико-химических свойств новых адсорбентов – твердых растворов системы ZnS-CdS. Интерес к таким адсорбентам обусловлен возможностями не только регулирования, но и достижения неожиданных (экстремальных) свойств. А отсюда – несомненная перспективность их использования в современной технике.

Твердые растворы $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 4, 22, 38, 80$ мол. %) получали по разработанной методике, базирующейся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (ZnS, CdS), с использованием специальной программы температурного нагрева [1]. О завершении синтеза, получении и структуре твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований с привлечением результатов электронно-микроскопических и УФ-спектроскопических исследований. Исследуемые объекты готовили в форме тонкодисперсных порошков ($S_{\text{уд}} = 0,91 - 1,35 \text{ м}^2/\text{г}$).

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) в CuK_α – излучении ($\lambda = 0,15406 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$), по методике большеугловых съемок [2], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye. Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JCM-

5700, снабженным безазотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром [3]; *УФ-спектроскопические* – на спектрометрах UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISR – 240 AI и SPECORD – 40, в диапазоне 190-900 нм [4].

Результаты рентгенографических исследований свидетельствуют об образовании в системе ZnS-CdS твердых растворов замещения: соответствующие линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе (рис. 1); зависимости значений параметров решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и плотности (ρ_r) от состава системы имеют преимущественно плавный характер (рис. 2).

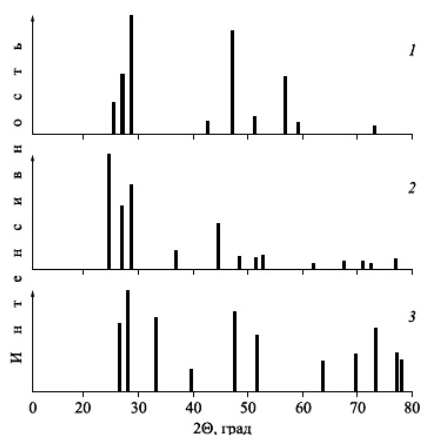


Рис. 1. Схемы рентгенограмм компонентов системы ZnS-CdS: 1 – ZnS, 2 – $\text{ZnS}_{0,22}\text{CdS}_{0,78}$, 3 – CdS

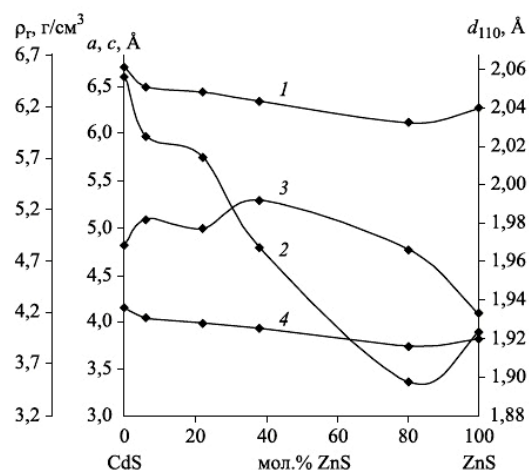


Рис. 2. Зависимости от состава значений параметров кристаллических решеток – a (4), c (1), межплоскостного расстояния – d_{110} (2), рентгеновской плотности – ρ_r (3) компонентов системы ZnS-CdS

В соответствии с положением и распределением по интенсивности основных линий, компоненты системы имеют преимущественно гексагональную структуру вюрцита.

На основе электронно-микроскопических исследований (рис. 3) определены элементный состав бинарных компонентов и твердых растворов системы, структура их поверхностей, средний размер частиц, зависимость количества частиц определенного (среднего) размера от состава системы. Элементный состав всех

компонентов удовлетворительно согласуется с мольным составом, поверхности поликристаллически с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты из зерен различных размеров.

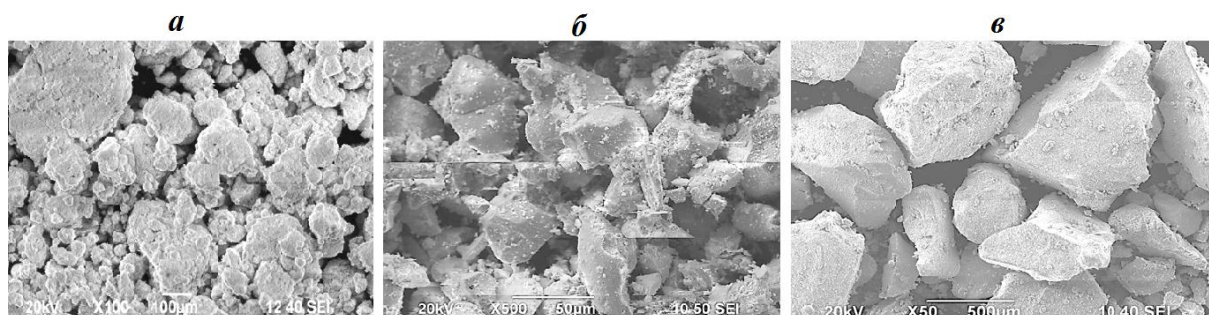


Рис. 3. SEM – изображения порошков ZnS (а), твердого раствора $(\text{ZnS})_{0,22}(\text{CdS})_{0,78}$ (б), CdS (в) в режиме фазового контраста

Результаты электронно-микроскопических исследований подтвердили **результаты микроскопических исследований:** отмечаем практические совпадения в определении размера частиц, в зависимости количества частиц определенного (среднего) размера от состава системы.

УФ-спектроскопические исследования были выполнены в основном для определения по описанной ранее методике [5] ширины запрещенной зоны (ΔE) – важнейшей характеристики полученных полупроводниковых материалов. УФ-спектры и рассчитанные по ним значения ширины запрещенной зоны приведены на рис. 4, 5. Как следует из рис. 4, наблюдается определенная закономерность в расположении УФ-спектров с изменением состава системы ZnS-CdS: смещение основного пика и по интенсивности, и по относительному положению с увеличением содержания ZnS. Соответственно изменяется и ширина запрещенной зоны: она растет с увеличением содержания в твердых растворах $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ сульфида цинка, обуславливающим увеличение разности электроотрицательностей, доли ионной связи.

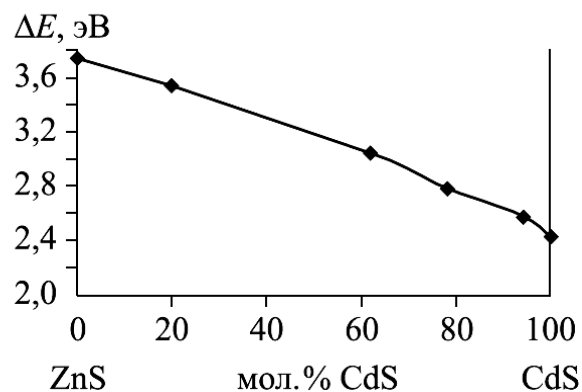
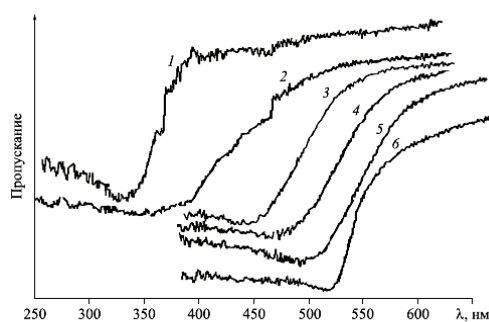


Рис. 4. УФ-спектры компонентов системы ZnS-CdS: (1), $\text{ZnS}_{0.80}\text{CdS}_{0.20}$ (2), $\text{ZnS}_{0.34}\text{CdS}_{0.62}$ (3), $\text{ZnS}_{0.22}\text{CdS}_{0.78}$ (4), $\text{ZnS}_{0.06}\text{CdS}_{0.94}$ (5), CdS (6)	Рис. 5. Зависимость от состава значений ширины запрещенной зоны (ΔE) компонентов системы ZnS-CdS
--	--

Отмеченная закономерность в изменении ΔE , свидетельствующая о преобладании в данном случае статистического фактора, дополнительно подтверждает образование в системе ZnS-CdS твердых растворов замещения и позволяет прогнозировать поверхностные (кислотно-основные и адсорбционные) свойства. А именно, с ростом ширины запрещенной зоны и связанной с ней доли ионной связи в компонентах системы ZnS-CdS должны расти степень гидратации (содержание OH^- групп), основность поверхностей и их активность по отношению к кислотным газам (типа NO_2 , CO) [1]. Обратные тенденции следует ожидать с уменьшением ΔE .

Библиографический список

6. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
7. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ. М. : Металлургия, 1970. 107 с.
8. Гоулдстейн Дж., Джой Д., Лифшин Э. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в двух книгах – Кн. 1 / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.
9. Левшин Л.В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия. М.: МГУ, 1994. 320 с.
10. Косяченко А.А., Склярчук В.М., Склярчук О.В. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ // Физика и техника полупроводников, 2011. Т.45. № 10. С. 1323-1331.

Работа выполнена по теме, включенной в план научного Совета РАН по физической химии № 18-03-460-02.

ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ZnS-CdTe

Кировская И.А.

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

Работа выполнена в плане поиска новых адсорбентов на основе бинарных полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ (ZnS, CdTe) и их твердых растворов $(ZnS)_x(CdTe)_{1-x}$, перспективных для нано-, сенсорной техники, гетерогенного катализа [1].

В таком плане были получены методом изотермической диффузии бинарных соединений и дискретным термическим напылением на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [2] твердые растворы замещения различного состава ($x = 2; 3; 96; 97$ мол. % ZnS) в форме тонкодисперсных порошков ($S_{уд} = 1,2 - 1,35$ м²/г) и нанопленок ($d = 20 - 100$ нм). С использованием рентгенографического, ИК-, УФ-, КР-спектроскопических, электронно-микроскопического методов и соответствующего современного оборудования [2] изучены их **неизвестные объемные физико-химические свойства**. Построены диаграммы состояния «свойство – состав», на основе которых высказаны прогнозы о поверхностной активности полученных адсорбентов по отношению к газам различной электронной природы, что подтверждено при последующих прямых исследованиях поверхностей.

На обозначенном выше этапе исследований особого внимания заслуживают результаты ИК-, УФ-, КР-спектроскопических исследований. Так, **с изменением состава системы ZnS-CdTe** отмечается определенная закономерность в изменении интенсивности и расположении основных ИК-полос поглощения, практически линейный характер изменения значений ширины запрещенной зоны (ΔE), найденных на основе УФ-спектров: ΔE возрастает с увеличением содержания в твердых растворах ZnS. Согласно КР-спектрам, интенсивность люминесценции твердых растворов нарастает с увеличением в них содержания CdTe. Механизм люминесценции объяснен с привлечением основных положений зонной теории твердого тела.

Из поверхностных свойств компонентов системы ZnS-CdTe были изучены химический состав (методом ИКС МНПВО) и кислотно-основные свойства с привлечением методов гидролитической адсорбции (определение pH изoeлектрического состояния поверхности – $pH_{\text{изо}}$), механохимии и неводного кондуктометрического титрования [1, 2].

Как показали ИК-спектроскопические исследования, *химический состав поверхностей* компонентов системы ZnS-CdTe представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды ($3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$), группами OH^- ($3700\text{--}3750\text{ см}^{-1}$), углеводородными соединениями ($2850\text{--}2920\text{ см}^{-1}$) и продуктами окисления поверхностных атомов. Обнаруженная закономерность в расположении основных полос ИК-спектров дополнительно подтверждает образование в системе ZnS-CdTe твердых растворов замещения.

При изучении кислотно-основных свойств были выделены следующие факты. Значения $pH_{\text{изо}}$ компонентов системы ZnS-CdTe изменяются в последовательности $\text{CdTe} \rightarrow (\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x} \rightarrow \text{ZnS}$ от 6,29 (для CdTe) до 6,68 (для ZnS), плавно нарастая с ростом мольной доли ZnS. Это свидетельствует о слабокислом характере поверхностей. Характер зависимости $pH_{\text{изо}}$ от состава сохраняется также при воздействиях NH_3 . При этом происходит подщелачивание поверхностей. Поведение водородного показателя поверхностей изучаемых объектов после экспонирования в NH_3 можно объяснить, опираясь на известные положения о механизме взаимодействия различных газов с поверхностью алмазоподобных полупроводников [2].

Диспергирование в воде крупнодисперсных порошков бинарных соединений (ZnS, CdTe,) и твердых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ сопровождается подкислением (уменьшением pH) и подщелачиванием (увеличением pH) среды.

Обнаруженные в растворах ионы имеют поверхностное происхождение, являясь продуктами взаимодействия воды с поверхностными атомами полупроводника. Результаты механохимических исследований, позволивших проследить за поведением свежееобразованных поверхностей в заданной среде (воде) во времени, подтвердили результаты определения pH изoeлектрического состояния и дополнили сведения о силе и природе кислотно-основных центров.

Использование метода неводного кондуктометрического титрования позволило, кроме того, определить концентрацию кислотных центров на поверхностях исследуемых адсорбентов $(\text{ZnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования образцов, экспонированных на воздухе, содержат по три пика, свидетельствуя о существовании на поверхностях различных типов кислотных центров, отличающихся по силе. Логично считать, что в качестве кислотных центров присутствуют льюисовские (ответственные за первый пик) и бренстедовские (ответственные за второй и третий пики) центры [3].

Экспонирование образцов в атмосфере NH_3 сопровождается исчезновением первого пика, смещением второго и третьего (соответственно исчезновением льюисовских кислотных центров) и снижением общей концентрации кислотных центров.

Основные закономерности изменения изученных свойств

На основе анализа зависимостей «свойство-состав» (рис. 1) установлена взаимосвязь между объемными (ρ_t , ΔE) и поверхностными ($\text{pH}_{\text{изо}}$, $\Delta \text{pH}_{\text{изо}}$) свойствами. В основе этой взаимосвязи лежит изменение электроотрицательности атомов и степени ионности связи. По мере нарастания доли ионной связи и увеличения прочности отмечается увеличение значения ширины запрещенной зоны и уменьшение рентгеновской плотности, а также уменьшение кислотности поверхности.

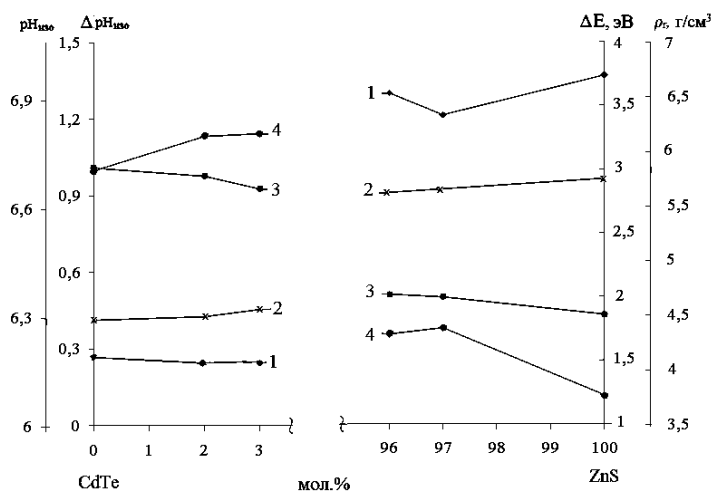


Рис. 7. Зависимости ширины запрещенной зоны (1), показателей кислотности поверхностей: $\text{pH}_{\text{изо}}$ (2), $\Delta \text{pH}_{\text{изо}}$ (3), рентгеновской плотности (4) от состава компонентов системы ZnS-CdTe

Поверхности CdTe и твердых растворов с его избытком характеризуются наименьшей $pH_{\text{изо}}$, наибольшей концентрацией кислотных центров и соответственно наибольшей активностью по отношению к NH_3 (донору электронных пар и акцептору протонов). При увеличении содержания ZnS в твердых растворах наблюдается смещение водородного показателя изоэлектрического состояния ($pH_{\text{изо}}$) в щелочную область и снижение адсорбционной активности по отношению к NH_3 .

На основе совокупности полученных результатов, выявления зависимостей между ними и результатов ранее выполненных исследований сделан вывод: измерение водородного показателя изоэлектрического состояния ($pH_{\text{изо}}$) можно использовать как экспресс-метод оценки чувствительности поверхности к газам определенной электронной природы.

Библиографический список

11. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
12. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 398 с.
13. Кировская И.А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. 430 с.

Работа выполнена по теме, включенной в план научного Совета РАН по физической химии, № 18-03-460-03.

По мнению **В.Г. Шевченко (з.н.с. ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, доктор хим. наук),** представленный материал требует доработки с точки зрения формулировки аргументов в пользу эффективности адсорбционных характеристик изученной системы.

Оргкомитет считает целесообразным дополнить формулировки аргументов в пользу эффективности адсорбционных свойств изученной системы.

Исправленный вариант, предоставленный автором Кировской И.А.:

Работа выполнена в плане поиска новых адсорбентов на основе бинарных полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ (ZnS, CdTe) и их твердых растворов

$(\text{ZnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, перспективных для нано-, сенсорной техники, гетерогенного катализа [1]. В таком плане были получены методом изотермической диффузии бинарных соединений и дискретным термическим напылением на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [2] твердые растворы замещения различного состава ($x = 2; 3; 96; 97$ мол. % ZnS) в форме тонкодисперсных порошков ($S_{\text{уд}} = 1,2 - 1,35 \text{ м}^2/\text{г}$) и нанопленок ($d = 20 - 100 \text{ нм}$). С использованием рентгенографического, ИК-, УФ-, КР-спектроскопических, электронно-микроскопического методов и соответствующего современного оборудования [2] изучены их *неизвестные объемные физико-химические свойства*. Построены диаграммы состояния «свойство – состав», на основе которых высказаны прогнозы о поверхностной активности полученных адсорбентов по отношению к газам различной электронной природы, что подтверждено при последующих прямых исследованиях поверхностей.

На обозначенном выше этапе исследований особого внимания заслуживают результаты ИК-, УФ-, КР-спектроскопических исследований. Так, *с изменением состава системы ZnS-CdTe* отмечается определенная закономерность в изменении интенсивности и расположении основных ИК-полос поглощения, практически линейный характер изменения значений ширины запрещенной зоны (ΔE), найденных на основе УФ-спектров: ΔE возрастает с увеличением содержания в твердых растворах ZnS. Согласно КР-спектрам, интенсивность люминесценции твердых растворов нарастает с увеличением в них содержания CdTe. Механизм люминесценции объяснен с привлечением основных положений зонной теории твердого тела.

Из поверхностных свойств компонентов системы ZnS-CdTe были изучены химический состав (методом ИКС МНПВО) и кислотно-основные свойства с привлечением методов гидролитической адсорбции (определение рН изoeлектрического состояния поверхности – $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии и неводного кондуктометрического титрования [1, 2].

Как показали ИК-спектроскопические исследования, *химический состав поверхностей* компонентов системы ZnS-CdTe представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды ($3500\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$), группами OH^- ($3700\text{-}3750 \text{ см}^{-1}$), углеводородными соединениями ($2850\text{-}2920 \text{ см}^{-1}$) и продуктами окисления

поверхностных атомов. Обнаруженная закономерность в расположении основных полос ИК-спектров дополнительно подтверждает образование в системе ZnS-CdTe твердых растворов замещения.

При изучении кислотно-основных свойств были выделены следующие факты. Значения $pH_{изо}$ компонентов системы ZnS-CdTe изменяются в последовательности $CdTe \rightarrow (CdTe)_x(ZnS)_{1-x} \rightarrow ZnS$ от 6,29 (для CdTe) до 6,68 (для ZnS), плавно нарастая с ростом мольной доли ZnS. Это свидетельствует о слабокислом характере поверхностей. Характер зависимости $pH_{изо}$ от состава сохраняется также при воздействиях NH_3 . При этом происходит подщелачивание поверхностей. Поведение водородного показателя поверхностей изучаемых объектов после экспонирования в NH_3 можно объяснить, опираясь на известные положения о механизме взаимодействия различных газов с поверхностью алмазоподобных полупроводников [2].

Диспергирование в воде крупнодисперсных порошков бинарных соединений $(ZnS, CdTe)_x$ и твердых растворов $(ZnS)_x(CdTe)_{1-x}$ сопровождается подкислением (уменьшением pH) и подщелачиванием (увеличением pH) среды.

Обнаруженные в растворах ионы имеют поверхностное происхождение, являясь продуктами взаимодействия воды с поверхностными атомами полупроводника. Результаты механохимических исследований, позволивших проследить за поведением свежееобразованных поверхностей в заданной среде (воде) во времени, подтвердили результаты определения pH изoeлектрического состояния и дополнили сведения о силе и природе кислотно-основных центров.

Использование метода неводного кондуктометрического титрования позволило, кроме того, определить концентрацию кислотных центров на поверхностях исследуемых адсорбентов $(ZnS)_x(CdTe)_{1-x}$. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования образцов, экспонированных на воздухе, содержат по три пика, свидетельствуя о существовании на поверхностях различных типов кислотных центров, отличающихся по силе. Логично считать, что в качестве кислотных центров присутствуют льюисовские (ответственные за первый пик) и бренстедовские (ответственные за второй и третий пики) центры [3].

Экспонирование образцов в атмосфере NH_3 сопровождается исчезновением первого пика, смещением второго и третьего (соответственно исчезновением льюисовских кислотных центров) и снижением общей концентрации кислотных центров.

Основные закономерности изменения изученных свойств

На основе анализа зависимостей «свойство-состав» (рис. 1) установлена взаимосвязь между объемными (ρ_r , ΔE) и поверхностными ($\text{pH}_{\text{изо}}$, $\Delta \text{pH}_{\text{изо}}$) свойствами. В основе этой взаимосвязи лежит изменение электроотрицательности атомов и степени ионности связи. По мере нарастания доли ионной связи и увеличения прочности отмечается увеличение значения ширины запрещенной зоны и уменьшение рентгеновской плотности, а также уменьшение кислотности поверхности.

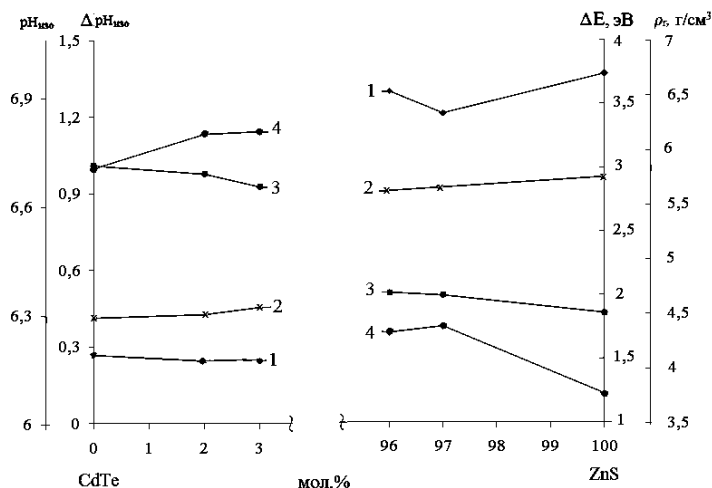


Рис. 7. Зависимости ширины запрещенной зоны (1), показателей кислотности поверхностей: $\text{pH}_{\text{изо}}$ (2), $\Delta \text{pH}_{\text{изо}}$ (3), рентгеновской плотности (4) от состава компонентов системы ZnS-CdTe

Поверхности CdTe и твердых растворов характеризуются меньшей $\text{pH}_{\text{изо}}$, наибольшей концентрацией кислотных центров и соответственно должны обладать наибольшей адсорбционной активностью по отношению к NH_3 (акцептору протонов). При увеличении содержания ZnS в твердых растворах наблюдается смещение водородного показателя изоэлектрического состояния в щелочную область, что должно привести к снижению адсорбционной активности по отношению к NH_3 [6].

На основе совокупности полученных результатов, выявления зависимостей между ними и результатов ранее выполненных исследований [6,7] логично

вытекает следующий прогноз: измерение водородного показателя изоэлектрического состояния можно использовать как экспресс-метод для предварительной оценки чувствительности поверхности к газам определенной электронной природы.

Библиографический список

14. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
15. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 398 с.
16. Кировская И.А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. 430 с.

Работа выполнена по теме, включенной в план научного Совета РАН по физической химии, № 18-03-460-03.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНОГО Cu-Zn-Al
КАТАЛИЗАТОРА, ПРОМОТИРОВАННОГО МАГНИЕМ**

Батанов А.А.¹, Румянцев Р.Н.², Попов Д.С., Ильин А.А.,
Ильин А.П., Сушкова К.А.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования "Ивановский государственный химико-технологический
университет", Россия, Иваново*

*153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, каф. ТНВ
Alexander9337@yandex.ru¹, rrn@isuct.ru²*

Метанол имеет большое промышленное значение, поскольку его используют в качестве сырья для синтеза многих важных химических продуктов: формальдегида, уксусной кислоты, диметилового эфира, ароматических соединений, алкенов, таких как пропилен и этилен, и др. Мировое производство метанола составляет около 90 миллионов тонн. в год. В последнее время растет спрос на использование метанола в качестве топлива, а также в производстве oleфинов [1].

В промышленности для низкотемпературного синтеза метанола из синтеза-газа, содержащего H_2 , CO и CO_2 , преимущественно используются CuO /ZnO/ Al_2O_3 катализаторы. На сегодняшний день наилучшая производительность была достигнута именно на этих катализаторах.

Данная работа посвящена исследованию медьцинкалюминиевого катализатора марки K52, который используется в процессе синтеза метанола в крупнотоннажных агрегатах.

С помощью микроскопа Vega 3 TESCAN была исследована морфология катализатора и получены данные по энергодисперсионному анализу его состава. Из полученных СЭМ изображений установлено, что образец состоит из хлопьеобразных частиц, которые формируют агрегаты рыхлой структуры с четко выраженной пористой структурой. Проведенный энергодисперсионный анализ показывает, что в составе катализатора кроме основных компонентов Cu, Zn, Al присутствует промотирующая добавка Mg. Данная добавка выполняет роль структурного промотора.

Фазовый состав катализаторов был изучен на рентгеновском дифрактометре

ДРОН – 3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ –излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, Ni-фильтр). Из полученных рентгенограмм установлено, что катализатор состоит из фаз оксидов меди, цинка и алюминия. Рефлексы оксида меди более ярко выражены по сравнению с оксидом цинка. Рефлексы, характерные для оксида магния на рентгенограммах отсутствуют, что объясняется его малым количеством в составе катализатора, а также его рентгеноаморфным состоянием.

Методом низкотемпературной десорбции азота (БЭТ) было установлено, что образец имеет довольно развитую удельную поверхность, которая составляет $84,0 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Изотермы адсорбции-десорбции азота можно отнести к IV типу (рис. 1). Такого рода изотермы имеют объекты, имеющие переходные поры (мезопоры) по классификации ИЮПАК, диаметр пор которых составляет от десятков до сотен ангстрем [2].

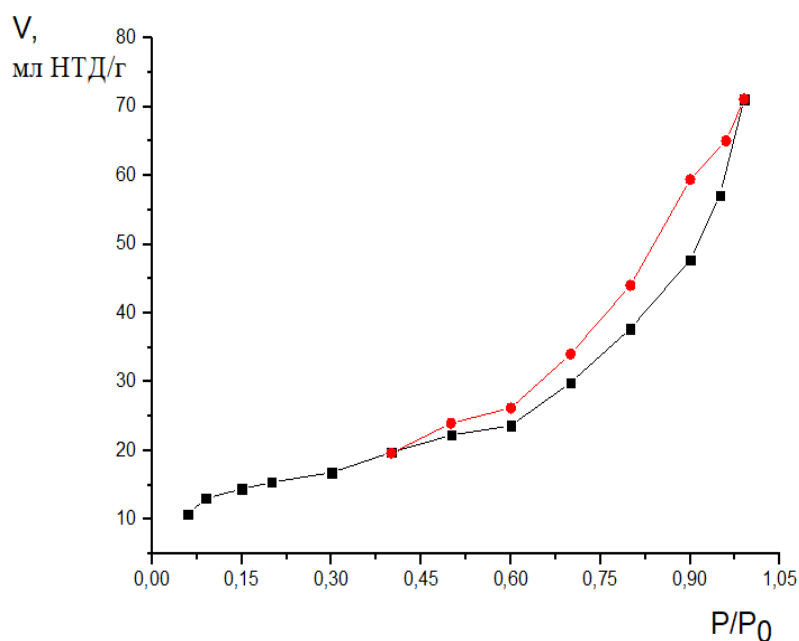


Рис. 1 Изотермы адсорбции/десорбции азота образца катализатора

Каталитическая активность образца исследовалась в реакции синтеза метанола на установке проточного типа ПКУ-2ВД. Для определения продуктов реакции использовался газовый хроматограф Кристаллюкс - 4000М.

Полученные данные показывают, что производительность по метанолу увеличивается в интервале температур 220-260 °С, достигая своего максимума 0,36 мкмоль $\text{CH}_3\text{OH}/\text{с}\cdot\text{г}$ при 260 °С. При дальнейшем увеличении температуры происходит резкое уменьшение производительности по метанолу.

Результаты проведенной работы могут быть использованы при разработке новых, более эффективных каталитических систем для процесса синтеза метанола.

Работа выполнена при стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, проект СП-3800.2019.1. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература:

[1] P. Mierczynski, R. Ciesielski, A. Kedziora, O. Shtyka, and T. P. Maniecki. Methanol synthesis using copper catalysts supported on $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ mixed oxide. *Fibre Chemistry*. 2016. V. 48, N. 4. P. 271-275. DOI 10.1007/s10692-017-9782-1.

[2] Greg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area, Porosity. New York: Academic Press. 1982. 313 p.

И.А. Кировская (профессор Омского государственного технического университета, доктор хим. наук, заслуженный деятель науки и техники РФ):

Работа выполнена в плene поиска более эффективных катализаторов низкотемпературного синтеза метанола.

С этой целью авторами выполнены комплексные исследования медьцинкалюминиевого катализатора марки K52, используемого в процессе синтеза метанола в крупнотоннажных агрегатах.

Они включали микроскопические, рентгенографические, десорбционные, каталитические, позволяющие получить данные соответственно по морфологии и энергодисперсионному составу (включающему, кроме основных компонентов – Cu, Zn, Al, промотирующую добавку – Mg); фазовому составу; удельной, довольно развитой поверхности (при IV-ом типе изотерм), выбранного катализатора, а также по его каталитической активности в реакции синтеза метанола. Последняя достигает максимума при 260 °C.

Полученные данные не только обогащают теоретические знания о данном перспективном катализаторе, но и могут быть использованы для создания новых, более эффективных катализаторов синтеза метанола.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА КОБАЛЬТА

Денисова К.О.¹, Ильин А.А., Румянцев Р.Н.², Ильин А.П.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет", Россия, Иваново
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, каф. ТНВ
Kristi1992 1992@mail.ru¹, rrn@isuct.ru²

В процессе производства азотной и адипиновой кислот важное значение имеет проблема уменьшения выбросов оксидов азота в атмосферу. В производстве азотной кислоты N_2O образуется как побочный продукт и на существующих катализаторах практически не обезвреживается.

В работе предлагается использовать феррит кобальта в качестве катализатора для обезвреживания оксида азота (I). Целью работы является исследование взаимосвязи кислотно-основных и каталитических свойств ферритов кобальта.

Разработка новых катализаторов с заданными характеристиками требуют детального изучения связи условий синтеза с заданной структурой и каталитическими свойствами получаемого вещества. Поскольку сорбционная способность катализатора обусловлена наличием центров склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, в процессе синтеза соединений важным является формирование поверхности с необходимым набором и силой кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда. Это позволяет прогнозировать реакционную способность и сорбционные свойства материала. В задачу данной работы входило исследование кислотно-основных свойств поверхности феррита кобальта, отличающихся химическим составом. С этой целью были использованы три метода: температурно-программируемая десорбция (ТПД) аммиака, адсорбция пиридина и индикаторный метод.

В таблице представлены результаты по методам исследования кислотно-основных свойств поверхности, полученного феррита кобальта с различным соотношением оксидов $Co_3O_4:Fe_2O_3$. Методами температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака и методом индикаторов Гаммета количество кислотных

центров уменьшается с увеличением содержания оксида кобальта в катализаторе. Аммиак десорбируется преимущественно на кислотных центрах, обладающих, вероятнее всего, электроноакцепторными свойствами, по мере увлечения оксида кобальта в катализаторе количество их падает рис 1.

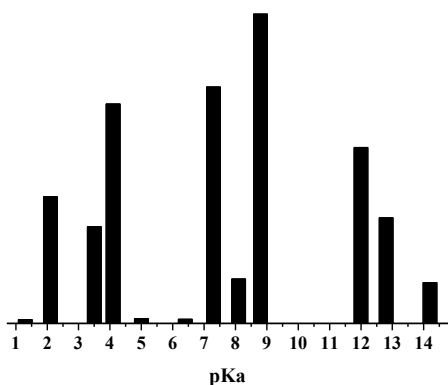


Рис. 1. Спектр распределения кислотно-основных центров на поверхности феррита кобальта

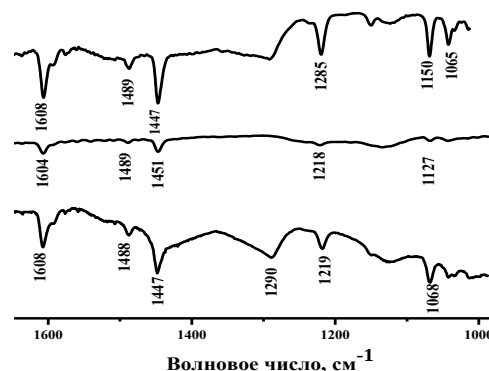


Рис. 2. ИК-спектр феррита кобальта с пиридином

На рисунке 2 представлены инфракрасные спектры адсорбированного пиридина с целью характеристики природы кислотности катализатора на основе феррита кобальта. Пиридин является слабым основанием и реагирует только с сильными кислотными центрами поверхности. Специфическая адсорбция пиридина на поверхности феррита кобальта является молекулярной и происходит за счет образования водородных связей с поверхностными гидроксильными группами. Феррит кобальта обладает сильными кислотными центрами типа Льюиса и обнаруживает присутствие лишь незначительного количества протонодонорных центров, способных к образованию при адсорбции пиридина ионов пиридиния с присущими полосами поглощения 1550, 1620, 1630, 1640 см^{-1} .

Исследование каталитических свойств в реакции разложения закиси азота показывают, что при увеличении в составе катализатора оксида кобальта значительно снижается температура зажигания катализатора и увеличивается степень разложения N_2O рис. 3. Так для стехиометрического феррита кобальта 100% степень разложения N_2O происходит при 548°C, то для образца №3, с содержанием $\text{Co}_3\text{O}_4 = 44\%$, температура 100%-ого превращения N_2O уже 463°C. Увеличение давления до 0,35 МПа позволяет снизить температуру полного разложения N_2O на 60-150°C. Конверсия N_2O в присутствии CO на катализаторах,

характеризуется обладанием активного кислородного поверхностного комплекса, то есть N_2O может легко обеспечить кислородом до $C_f(O)$ поверхностный комплекс. Значительная разница между эффектом ингибирования H_2O и эффектом интегрированного ингибирования H_2O и O_2 может быть объяснена с точки зрения конкуренции на активных центрах.

Таблица 1 Кислотно-основные характеристики и каталитические свойства модифицированного феррита кобальта

№ п/ п	Состав катализатора	T_{50} °C	T_{100} °C	$S_{уд}$ м ² /г	ТПД NH_3 , ммоль/г	Индикатор метод, ммоль/г	
						Кислотные центры,	Основные центры,
1	Co_3O_4 – 26% Fe_2O_3 – 74%	423	510	89,5	0,105	0,105	1,05
2	Co_3O_4 – 34% Fe_2O_3 – 66%	478	548	117	0,14	0,16	1,84
3	Co_3O_4 – 44% Fe_2O_3 – 56%	387	463	197	0,315	0,318	2,78

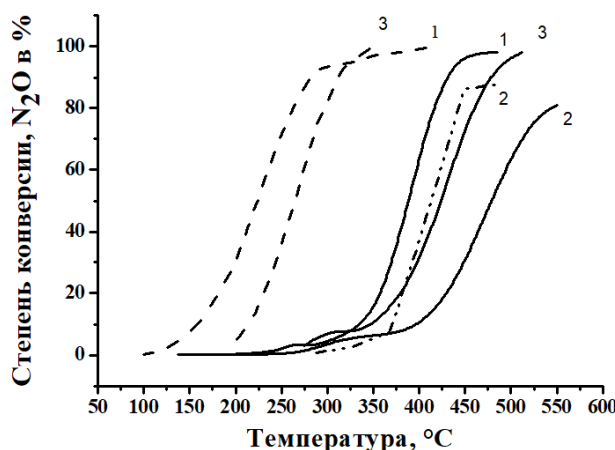


Рис. 3. Каталитическая активность модифицированного феррита кобальта в реакции разложения N_2O

Таким образом, на основании проведенных исследований донорно-акцепторных свойств, можно предположить, что льюисовские кислотные и основные центры шпинельного катализатора участвуют в формировании и стабилизации активной фазы катализатора на основе феррита кобальта с избытком оксида кобальта.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект 3.1371.2017/4.6. При выполнении работы привлекались ресурсы Цетнра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

И.И. Михаленко (профессор РУДН, доктор хим. наук): Объектом исследования является феррит кобальта стехиометрического и нестехиометрического состава, полученный при различном соотношении исходных оксидов Co_3O_4/Fe_2O_3 . Способ приготовления образцов авторы не указывают (твердофазный синтез?). Кислотные свойства поверхности образцов анализируются разными методами – индикаторный метод, ТПД аммиака, ИК спектры

адсорбированного пиридина. Данные кислотности поверхности используются при обсуждении каталитической активности трех составов $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в реакции разложения N_2O в присутствии CO и H_2O . Непонятно, под словом модифицированный феррит кобальта надо понимать нестехиометрические соотношения или что-то еще (ингибирование CO или H_2O). Лучшим в катализе оказался образец 3 с большим содержанием Co_3O_4 (у него больше удельная поверхность, ниже температуры катализа).

Замечания/пожелания. Есть орфографические ошибки (даже в последнем абзаце). абзац, начинающийся на первой странице внизу и заканчивающийся на следующей странице надо переписать, *результаты по методам исследования, аммиак не может десорбироваться на кислотных центрах*. В подписи к рис.3 надо указать, чем отличаются сплошные линии от пунктирных линий. В составе катализатора просьба написать % весовые или атомные. Можно привести сравнение кислотности с учетом Суд.

В целом работа выполнена на высоком уровне, ставит и решает важные вопросы и после небольших исправлений может быть представлена в сборнике.

Исправленный вариант, предоставленный авторами:

В процессе производства азотной и адипиновой кислот важное значение имеет проблема уменьшения выбросов оксидов азота в атмосферу. В производстве азотной кислоты N_2O образуется как побочный продукт и на существующих катализаторах практически не обезвреживается.

В работе предлагается использовать феррит кобальта в качестве катализатора для обезвреживания оксида азота (I). Целью работы является исследование взаимосвязи кислотно-основных и каталитических свойств ферритов кобальта с различным массовым соотношением $\text{Co}_3\text{O}_4\text{:Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных методом механохимического синтеза.

Разработка новых катализаторов с заданными характеристиками требуют детального изучения связи условий синтеза с заданной структурой и каталитическими свойствами получаемого вещества. Поскольку сорбционная способность катализатора обусловлена наличием центров склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, в процессе синтеза соединений важным является формирование поверхности с необходимым набором и силой кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда. Это позволяет прогнозировать реакционную способность и сорбционные свойства материала. В задачу данной работы входило исследование кислотно-основных свойств

поверхности ферритов кобальта, отличающихся химическим составом. С этой целью были использованы три метода: температурно-программируемая десорбция (ТПД) аммиака, адсорбция пиридина и индикаторный метод.

В таблице представлены результаты по методам исследования кислотно-основных свойств поверхности феррита кобальта с различным соотношением оксидов $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$. Методами температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака и индикаторов Гаммета установлено, что количество кислотных центров уменьшается с увеличением содержания оксида кобальта в катализаторе. Обнаружено, что аммиак адсорбируется преимущественно на кислотных центрах, обладающих электроноакцепторными свойствами, и по мере увлечения оксида кобальта в катализаторе количество их падает (рис 1).

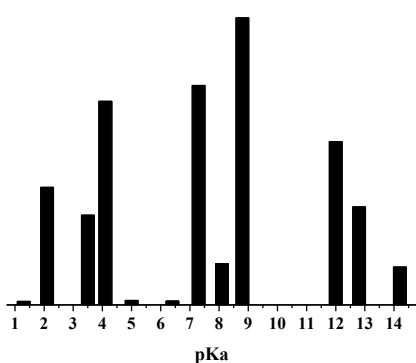


Рис. 1. Спектр распределения кислотно-основных центров на поверхности феррита кобальта

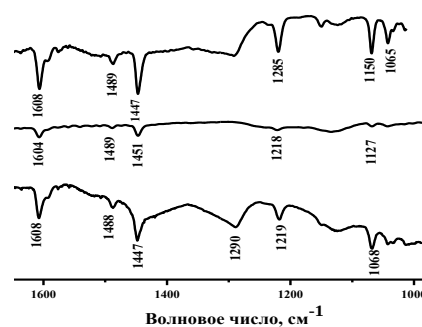


Рис. 2. ИК-спектры феррита кобальта с пиридином

На рисунке 2 представлены ИК спектры адсорбированного пиридина с целью характеристики природы кислотности катализатора на основе феррита кобальта. Пиридин является слабым основанием и реагирует только с сильными кислотными центрами поверхности. Специфическая адсорбция пиридина на поверхности феррита кобальта является молекулярной и происходит за счет образования водородных связей с поверхностными гидроксильными группами. Феррит кобальта обладает сильными кислотными центрами типа Льюиса и обнаруживает присутствие лишь незначительного количества протонодонорных центров, способных к образованию при адсорбции пиридина ионов пиридиния с присущими полосами поглощения 1550, 1620, 1630, 1640 см^{-1} .

Исследование каталитических свойств в реакции разложения закиси азота показывают, что при увеличении в составе катализатора оксида кобальта значительно снижается температура зажигания катализатора и увеличивается степень разложения N_2O (рис. 3). Так для стехиометрического феррита кобальта 100% степень разложения N_2O происходит при $548^\circ C$, то для образца №3, с содержанием $Co_3O_4 = 44\%$, температура 100%-ого превращения N_2O уже $463^\circ C$. Повышение содержания оксида кобальта до 44% приводит к увеличению количества активных центров, что увеличивает скорость разложения N_2O и способствует конверсии N_2O

Увеличение давления до 0,35 МПа позволяет снизить температуру полного разложения N_2O на $60-150^\circ C$. Конверсия N_2O в присутствии CO на катализаторах, характеризуется обладанием активного кислородного поверхностного комплекса, то есть N_2O может легко обеспечить кислородом до $C_f(O)$ поверхностный комплекс. Значительная разница между эффектом ингибирования H_2O и эффектом интегрированного ингибирования H_2O и O_2 может быть объяснена с точки зрения конкуренции на активных центрах.

Таблица 1 Кислотно-основные характеристики и каталитические свойства железокобальтового катализатора с различным соотношением оксидов $Co_3O_4:Fe_2O_3$

№ п/п	Состав катализатора	$T_{50}^\circ C$	$T_{100}^\circ C$	$S_{уд}$ м ² /г	ТПД NH_3 , ммоль/г	Индикатор метод, ммоль/г	
						Кислотные центры,	Основные центры,
1	$Co_3O_4 - 26\%$ $Fe_2O_3 - 74\%$	423	510	89,5	0,105	0,105	1,05
2	$Co_3O_4 - 34\%$ $Fe_2O_3 - 66\%$	478	548	117	0,14	0,16	1,84
3	$Co_3O_4 - 44\%$ $Fe_2O_3 - 56\%$	387	463	197	0,315	0,318	2,78

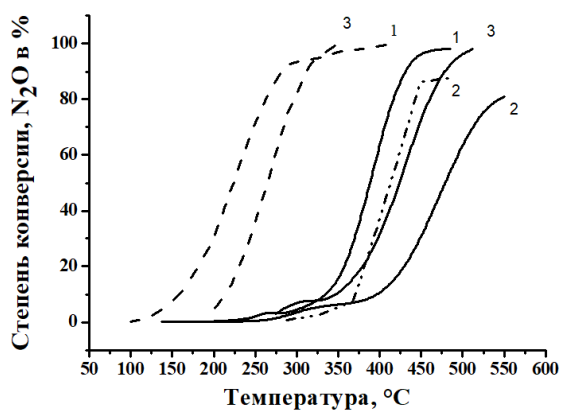


Рис. 3. Каталитическая активность модифицированного феррита кобальта в реакции разложения N_2O . 1- $Co_3O_4:Fe_2O_3 = 0.34:0.66$; 2 - $Co_3O_4:Fe_2O_3 = 0.44:0.56$; 3- $Co_3O_4:Fe_2O_3 = 0.26:0.74$. Сплошная линия – атм. давление, пунктир -4 атм.

Таким образом, на основании проведенных исследований донорно-

акцепторных свойств, можно предположить, что льюисовские кислотные и основные центры шпинельного катализатора участвуют в формировании и стабилизации активной фазы катализатора.

Работы выполнены при поддержке Минобрнауки РФ, проект 3.1371.2017/4.6. При выполнении работы привлекались ресурсы Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

**НЕРАВНОВЕСНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПЕРИОД ИНДУКЦИИ
ПРИ ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В
ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНОЙ СИСТЕМЕ**

Тытик Д.Л.¹, Кузьмин В.И.², Гадзаов А.Ф.², Бусев С.А.¹, Высоцкий В.В.¹,
Суворова О.В.¹, Ревина А.А.¹

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; dtytik@yandex.ru*

²*Российский технологический университет (МИРЭА)
119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78*

По данным интенсивности поглощения света ($\lambda = 432$ нм), зарегистрированной с хронометрированным разрешением 0.14 с в процессе химического синтеза НЧ серебра в ОМС (состав: Аэрозоль ОТ / изооктан / Qr (кверцетин) / Ag^+), в период индукции обнаружен неравновесный фазовый переход. На графике скорости изменения интенсивности поглощения света он представлен двугорбой кривой с вершинами, приходящимися на макроскопические устойчивые состояния.

Современный этап развития нанотехнологии во многом определяется исследованием и моделированием иерархических физико-химических процессов самоорганизации материи на разных пространственно-временных масштабах. Обратная мицелла, являясь моделью живой клетки, служит подходящим объектом для формирования обратномицеллярной системы (ОМС с НЧ металлов) с заданными функциональными свойствами, востребованными в биотехнологии, медицине, фотонике.

Объект исследования ОМС состава: Аэрозоль ОТ/изооктан/Qr/ $AgNO_3/H_2O$, в которой происходит химический синтез НЧ серебра. Обратномицеллярный раствор, содержащий ионы Ag^+ , готовился введением в 0.15 М раствор АОТ/изооктан 0.3 М водного раствора соли $AgNO_3$ в количестве, соответствующем степени гидратации $\omega = [H_2O]/[AOT] = 4.0$, причем это значение было выбрано как оптимальное по данным нашей работы [1]. Раствор кверцетина (Qr) приготовлен с концентрацией 150 мкМ. В процессе химического синтеза регистрировалась (спектрофотометр Hitachi-3310) интенсивность поглощения света с хронометрированным разрешением 0.14 с при выбранной длине волны $\lambda = 432$ нм, соответствующей полосе поглощения НЧ серебра.

При анализе кинетики (эмпирическая дискретная функция) изменения интенсивности поглощения света образцом в ходе реакции использован метод разделения кривой на медленную (тренд) и быструю (колебания) компоненты [2]. Тренд соответствует «медленным» процессам в ОМС, тогда как колебания – динамике «быстрых» физико-химических процессов. Применением почти-периодического анализа к выделенным из эмпирической функции нелинейным колебаниям, вычисляются почти-периоды (времена релаксации) ОМС. Показано, что обратная величина значения основного почти-периода, определенного для быстрой (колебательной) компоненты процесса является параметром модели, описывающей кинетическую кривую.

На рис.1а приведен начальный участок кинетической кривой, а на рис.1б для него вычислена эмпирическая производная (кривая скорости). Отметим, что кривая скорости изменения интенсивности поглощения света в период индукции реакции синтеза НЧ серебра имеет бимодальный характер в окрестности особой точки (точка перегиба на рис.1а, маркирована вертикальной линией) и демонстрирует явное рассогласование с теоретическим видом кривой скорости (мономодальная кривая) известной в химической кинетике для модели ограниченного роста (S-образная кривая).

Такие эффекты были описаны И.Р.Пригожиным [3] как реализация флуктуаций в неравновесной системе.

На графике скорости изменения интенсивности поглощения света разница кинетики процесса слева и справа от точки неравновесного фазового перехода (минимум на рис.1б) представлена двугорбой кривой с вершинами, приходящимися на макроскопические устойчивые состояния. При этом они соответствуют существованию разных механизмов кинетики процесса слева и справа от точки неравновесного фазового перехода (пунктирные линии на рис.1б).

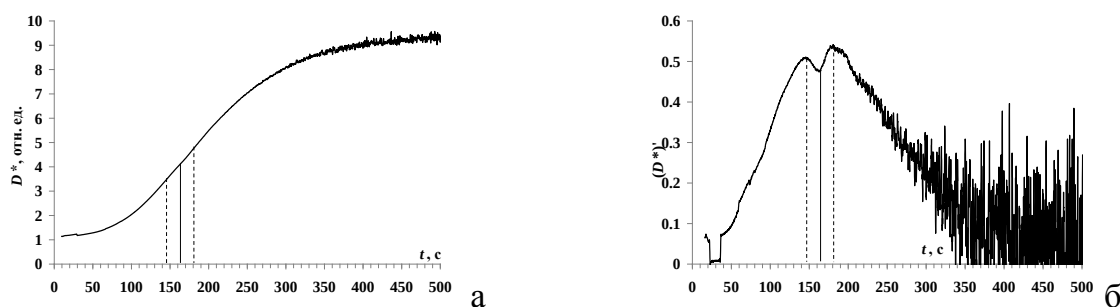


Рис.1. Начальный участок кинетической кривой (а); эмпирическая производная для кинетических данных (б). Вертикальными линиями маркированы положения особых точек

В процессе химического синтеза НЧ серебра в ОМС (состав: Аэрозоль ОТ/изооктан /Qr (кверцетин) /Ag⁺) в период индукции зарегистрирован неравновесный фазовый переход. По графической оценке (пунктирные линии маркируют границы перехода) продолжительность обнаруженного фазового перехода составляет примерно 30 с.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00696) и Минобрнауки, грант № 2.1361.2017/ПЧ.

Литература

1. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А. // Кинетика образования наночастиц серебра в обратных мицеллах. 1. Интегральные модели и связь их параметров с процессами на микроуровне // Коллоидный журнал, 2015, том 77, № 4, с. 477–491.
2. Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Гадзаов А.Ф., Абатуров М.А. Белащенко Д.К., Бусев С.А., Касаткин В.Э., Смолин А.В., Цетлин В.В. Дискретность и непрерывность в свойствах физико-химических систем / Под общей редакцией В.И.Кузьмина, Д.Л.Тытика, А.Ф.Гадзаова. М.: Наука, ФИЗМАТЛИТ 2014, 176 с.
3. Пригожин И.Р. От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках / М.: Наука, 1985, 327 с.

И.И.Михаленко (профессор РУДН, доктор хим. наук): В работе исследовано образование наночастиц серебра, имеющих максимум поглощения 432 нм, в системе Аэрозоль/изооктан/кверцетин/ Ag⁺ с интервалами в 0,14 с. Обсуждаются

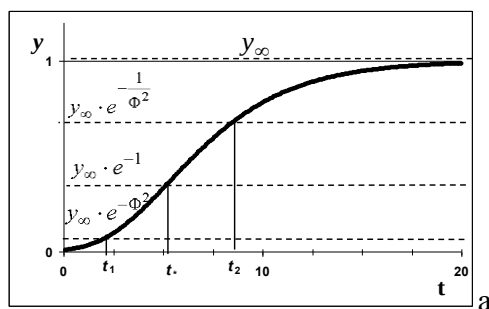
особенности временной зависимости интенсивности поглощения света мицеллярной системой в ходе химического восстановления длительностью до 500 с. Образование НЧ протекает с индукционным периодом, анализ которого бесспорно очень интересен. Временная зависимость имеет s-образную форму с точкой перегиба на интервале 130-180 с, в котором скорость (дифференциальный вид кривой) показывает наличие двух максимумов. Конечно, хотелось бы большей детализации графического представления этой области, потому что на рис.1а этот интервал выглядит прямой линией. Два максимума скорости отнесены к фазовому переходу в условиях нестационарной кинетики. С чем связан фазовый переход (флуктуация скорости), не уточняется.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне, в ней получен очень интересный результат, помогающий понять первичные процессы синтеза НЧ, особенно в условиях обратномицеллярных систем. В дальнейшем можно ожидать воспроизведение этого результата и при других параметрах системы.

Ответ авторов:

Два максимума на кинетической кривой изменения интенсивности оптического поглощения света образцом ОМС в процессе химического синтеза НЧ серебра обусловлены, по-видимому, конкуренцией двух физико-химических процессов в окрестности этого момента времени. Этот эффект был проявлен, поскольку кинетика процесса ХС в ОМС НЧ серебра регистрировалась с высоким хронометрированным разрешением (0.14 с).

Отметим, что для аналитических моделей ограниченного роста (например, модель Гомперца $\frac{dy}{dt} = -k y \ln \frac{y}{y_\infty}$) точка перегиба соответствует максимуму на кривой скорости (рис.1).



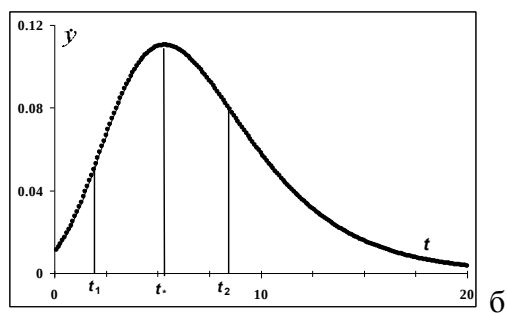


Рис.1. Кривая для модели Гомперца (а) и кривая скорости для нее (б)

В случае эмпирических кинетических данных (разрешение 0.14 с), по-видимому, были зарегистрированы физико-химические процессы на микроуровне. Следуя И.Р.Пригожину, характерная бимодальность на кривой скорости была отнесена к неравновесному фазовому переходу. Физико-химический смысл этого перехода предстоит выяснить.

**СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ГЕМАТИТА**

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

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

A new method for the synthesis of magneto-susceptible adsorbents is proposed. It consists in the combined pyrolysis of iron oxide and wood waste. Hydrolysis lignin was used as a raw material, the effect of iron (III) oxide dosage, pyrolysis temperature, and pyrolysis duration on the adsorption and magnetic properties of the adsorbents was studied. All three factors clearly have a positive effect on iodine adsorption and magnetic susceptibility. However, the effect on the adsorption of methylene blue has a more complex relationship. Obtained by the proposed method, the adsorbents have high adsorption properties comparable to industrial adsorbents - active coals, and the magnetic susceptibility of such adsorbents is higher than that of magnetite.

Авторами статьи был разработан простой способ синтеза ферромагнитного адсорбента (ФМА), основанный на смешении порошка оксида железа (III) (гематит) с измельчёнными отходами переработки древесины и последующем пиролизе смеси (Патент РФ № 2659281).

В статье рассмотрено влияние основных параметров синтеза ФМА на их свойства. ФМА получены на основе гидролизного лигнина (ГЛ) из отвалов Архангельского Гидролизного Завода (фракция менее 0,1 мм), Fe_2O_3 произведён по ТУ 6-09-5346-87. Смесь равномерно перемешивали и нагревали в трубчатой печи типа SUOL (Utena, Литва) в кварцевом реакторе в атмосфере собственных парогазов. Исследовалось влияние дозировки гематита (массовая доля, ω), температуры пиролиза $T_{\text{пир}}$ и продолжительности пиролиза τ . Выходные параметры: относительная магнитная восприимчивость (ОМВ) адсорбентов, адсорбционные активности по метиленовому голубому А(МГ) и по иоду А(I_2).

ОМВ плавно возрастает с увеличением дозировки Fe_2O_3 (рис. 1, а), при этом значения ОМВ довольно высокие – от 150 до 250 % (ОМВ магнетита = 100 %). То есть, данный сорбент можно будет эффективно удалять от очищаемой фазы методами магнитной сепарации.

Увеличение $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ положительно влияет на $A(I_2)$ – она возрастает более чем в 1,5 раза, однако практически не влияет на $A(\text{МГ})$ (рис. 1 б,в). При этом значения $A(I_2)$ и $A(\text{МГ})$ высоки и превышают требования ГОСТ к ближайшим аналогам – активным углям ($A(\text{МГ}) \geq 210$ мг/г для угля марки ОУ-Б, $A(I_2) \geq 600$ мг/г для угля БАУ-А).

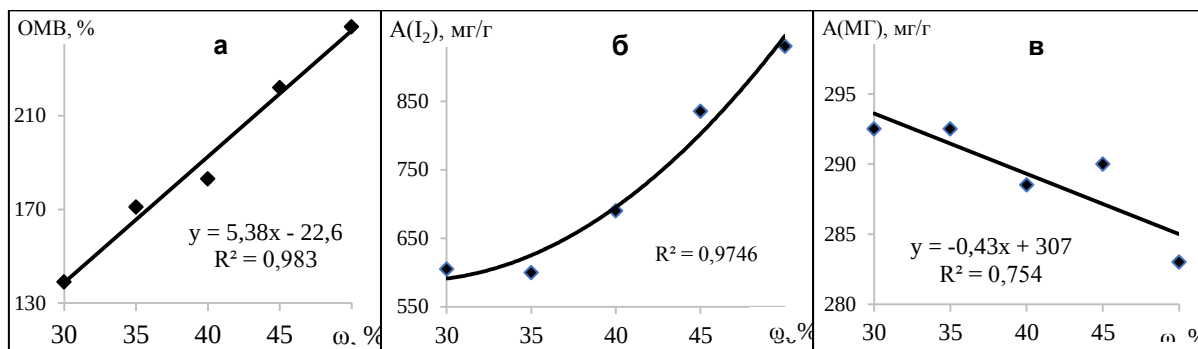


Рисунок 3.19 – Влияние дозировки Fe_2O_3 на свойства ФМА. $T_{\text{пир}} = 950$ °С, $\tau = 30$ мин. а – ОМВ, б – $A(I_2)$, в - $A(\text{МГ})$

Зависимость ОМВ от $T_{\text{пир}}$ нелинейная, ОМВ резко возрастает после 920 °С (рис. 2, а), что связано с изменением степени восстановления гематита до магнитных форм (магнетит, α -железо, цементит): чем выше температура, тем выше степень восстановления. В случае с $A(\text{МГ})$ зависимость является нелинейной с оптимумом в области 920°С, а для $A(I_2)$ наблюдается прямолинейная зависимость от $T_{\text{пир}}$ (рис. 2 б,в). Максимальное значение $A(\text{МГ})$ составляет 268 мг/г, $A(I_2) = 1290$ мг/г.

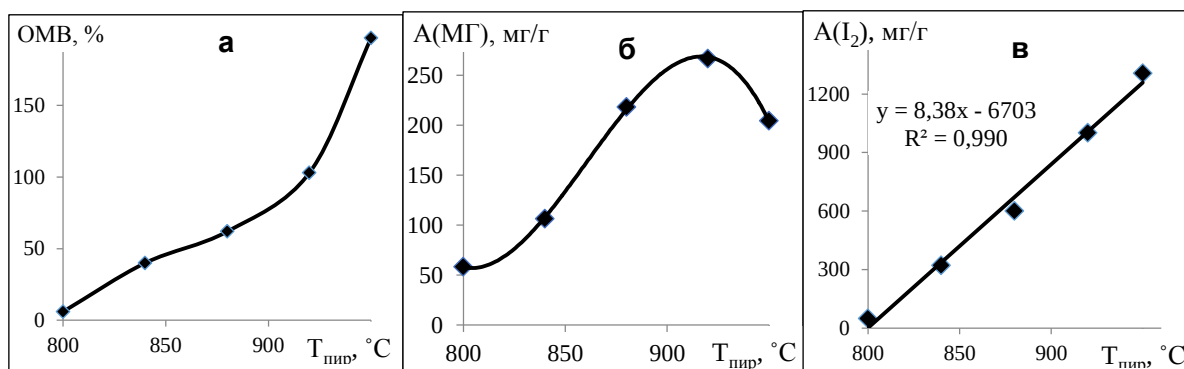


Рисунок 2 – Влияние температуры пиролиза на свойства ФМА. $\tau = 30$ мин, $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 40\%$. а – ОМВ, б – $A(\text{МГ})$; в – $A(I_2)$

Значение ОМВ возрастает во времени практически линейно (рис. 3, а), наиболее высокие значения ОМВ (>100%) наблюдаются при продолжительности пиролиза 24 мин и более. Значение $A(\text{МГ})$ резко возрастает в течение первых 15 мин до 275

мг/г и далее не меняется (рис. 3, б). $A(I_2)$ линейно возрастает до продолжительности 15 мин, затем наблюдается замедление (рис. 3, в). Максимальное значение $A(I_2)$ 1076 мг/г.

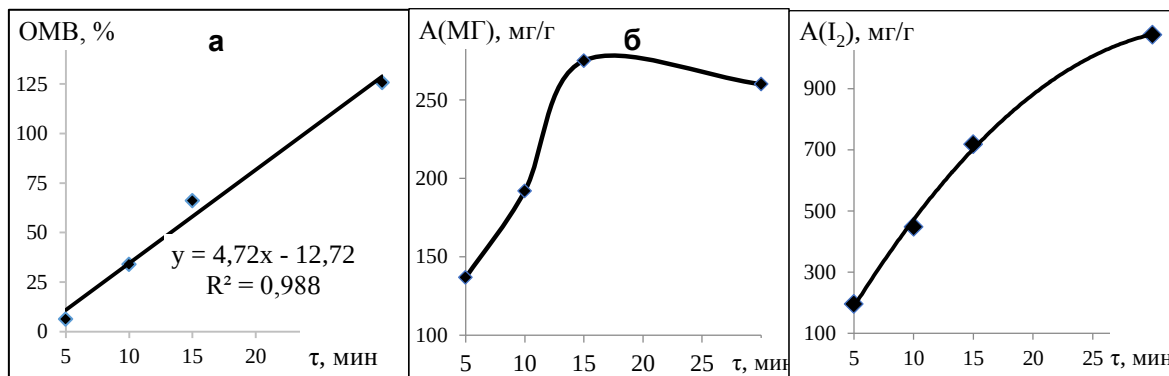


Рисунок 3 – Влияние продолжительности пиролиза на свойства ФМА. $T_{\text{пир}} = 950^{\circ}\text{C}$, $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 40\%$. а – OMB, б - A(MГ), в – A(I₂)

Таким образом, в ходе экспериментов было показано, что увеличение дозировки гематита, а также продолжительности и температуры пиролиза во всём исследуемом интервале варьирования способствует повышению адсорбционной активности по иоду и улучшению магнитных свойств. При этом влияние на адсорбцию метиленового голубого более сложное. Можно сделать вывод о высоких сорбционных и магнитных свойствах полученных адсорбентов, что наряду с простой и недорогой технологией их получения позволяет говорить о перспективности данного способа получения ФМА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архилин М.А., Богданович Н.И., Ефремова С.В. Синтез магнитовосприимчивых адсорбентов на основе гидролизного лигнина с использованием оксида железа(III) // Лесн. журн. 2018. № 4. С. 150–160. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.4.150

Ю.Г. Кряжев (г.н.с. Центр новых химических технологий ИК СО РАН, доктор хим.наук):

Представленная работа посвящена решению актуальной задачи разработки простого способа получения ферромагнитного адсорбента (ФМА) из доступного сырья. Адсорбенты такого типа удобны в эксплуатации в связи с возможностью их магнитной сепарации от очищаемой фазы. В качестве магнитного компонента ФМА был использован оксид железа (III) (гематит), производимый в соответствии

с утвержденными техническими условиями. В качестве углеродобразующего компонента использовали отходы переработки древесины - гидролизный лигнин (ГЛ) из отходов Архангельского Гидролизного Завода (фракция менее 0,1 мм). Процесс получения ФМА включал смешение гематита с ГЛ и последующего нагревания в трубчатой печи в кварцевом реакторе в атмосфере собственных паров до 1000 °С. Определялась адсорбционная активность полученных продуктов по метиленовому голубому А(МГ) и по иоду А(I₂). Подбор соотношений исходных компонентов и режимов термообработки позволил получить ФМА превосходящие активные угли ОУ-Б и БАУ-А. Приведенные данные дают достаточно четкое представление о содержании проведенных экспериментов и позволяют сделать вывод об их практической ценности.

Т.Я Дацко (в.н.с. Института Прикладной физики АН Молдовы, кандидат хим.наук): На настоящий момент наночастицы и наноматериалы на их основе вызывают значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения их возможного применения.

Вопрос отделения наноматериалов после цикла адсорбции является отдельной задачей как для адсорбции, так и для гетерогенного катализа. Авторы показали возможность получения дешевого ферромагнитного сорбента с использованием измельченных отходов переработки древесины - гидролизного лигнина (ГЛ) из отходов Архангельского Гидролизного Завода и гематита, синтезированного по ТУ 6-09-5346-87. Полученный композит имеет высокие показатели по магнитной восприимчивости и очень хорошую адсорбционную способность по отношению к иоду и красителю метиленовому голубому. Это позволяет говорить о том, что данный сорбент может быть эффективно удален из реактора методами магнитной сепарации, что наряду с простой и недорогой технологией его получения позволяет сделать вывод о перспективности данного способа получения ФМА.

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АДсорбЕНТ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ
ГИДРАТИРОВАННЫЙ ОКСИД ЦИРКОНИЯ И ОКИСЛЕННЫЙ ГРАФЕН**

Дзязько Ю.С.¹, Огенко В.М.¹, Вольфкович Ю.М.², Сосенкин В.Е.²

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
Украина, 03680, , пр. акад. Палладина, 32/34, Киев-142, Украина,
e-mail: dzyazko@gmail.com*

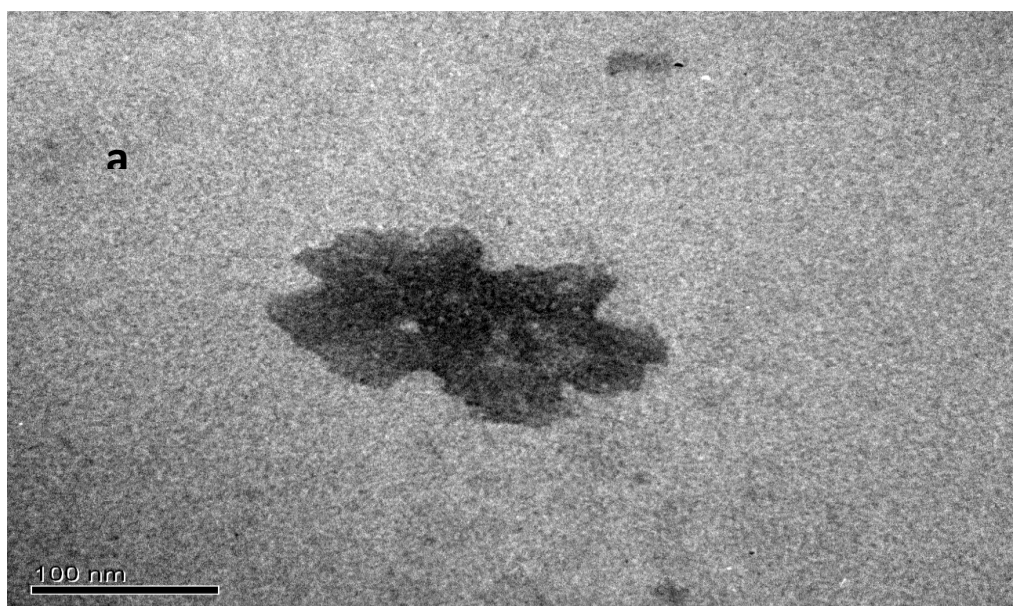
² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр. 31, 119071, Москва, Россия, e-mail: yuvolf40@mail.ru*

Получен и исследован композит на основе гидратированного диоксида циркония (ГДЦ), включающий наночастицы окисленного графена, ОГ (2.5 масс %). ГДЦ, содержащий –ОН группы, демонстрирует амфотерные свойства, а ОГ является катионитом. По периметру чешуйчатых наночастиц ОГ располагаются карбоксильные и фенольные группы, а вне плоскости – фенольные и эпокси-группы [1]. Кислородсодержащие группы обуславливают гидрофильность ОГ, но, как было установлено методом эталонной контактной поррометрии, углеродный наноматериал содержит и гидрофобные участки [2]. Гидрофильно-гидрофобные свойства ОГ определяют особенности сорбционного поведения композитов.

Нами установлено, что нативные частицы ГДЦ в композите ГДЦ-ОГ образуют эллиптические сростки (до 150 нм) с неровными краями (рис. 1). На поверхности этих частиц рассредоточены наночастицы ОГ. На некоторых участках углеродные наночастицы отсутствуют. Композит включает также агломераты наночастиц ОГ.

Интегральные распределения пор, полученные как в водной, так и в октановой средах, представлены на рис. 2 как зависимости объема пор (V) от логарифма их эффективного радиуса (r^*). ГДЦ практически непористый в интервале от 1 нм до 2 мкм, его пористость обусловлена только: микро- и макропорами ($r^* > 2-15$ мкм, далее пустоты отвечают промежуткам между гранулами). ОГ включает гидрофильные и гидрофобные области. Порограмма, полученная с использованием воды, сдвинута в область низких значений r^* по сравнению с кривой, полученной при помощи октана. Такая «супергидрофильность» обусловлена гидратацией функциональных групп. Начиная с $r^* = 2$ мкм, в ОГ преобладают гидрофобные поры. В отличие от ГДЦ, для

композита характерна развитая пористость при $r^*=3$ нм-1,5 мкм. Объем гидрофильных пор больше, чем пор, которые реализуются в среде октана.



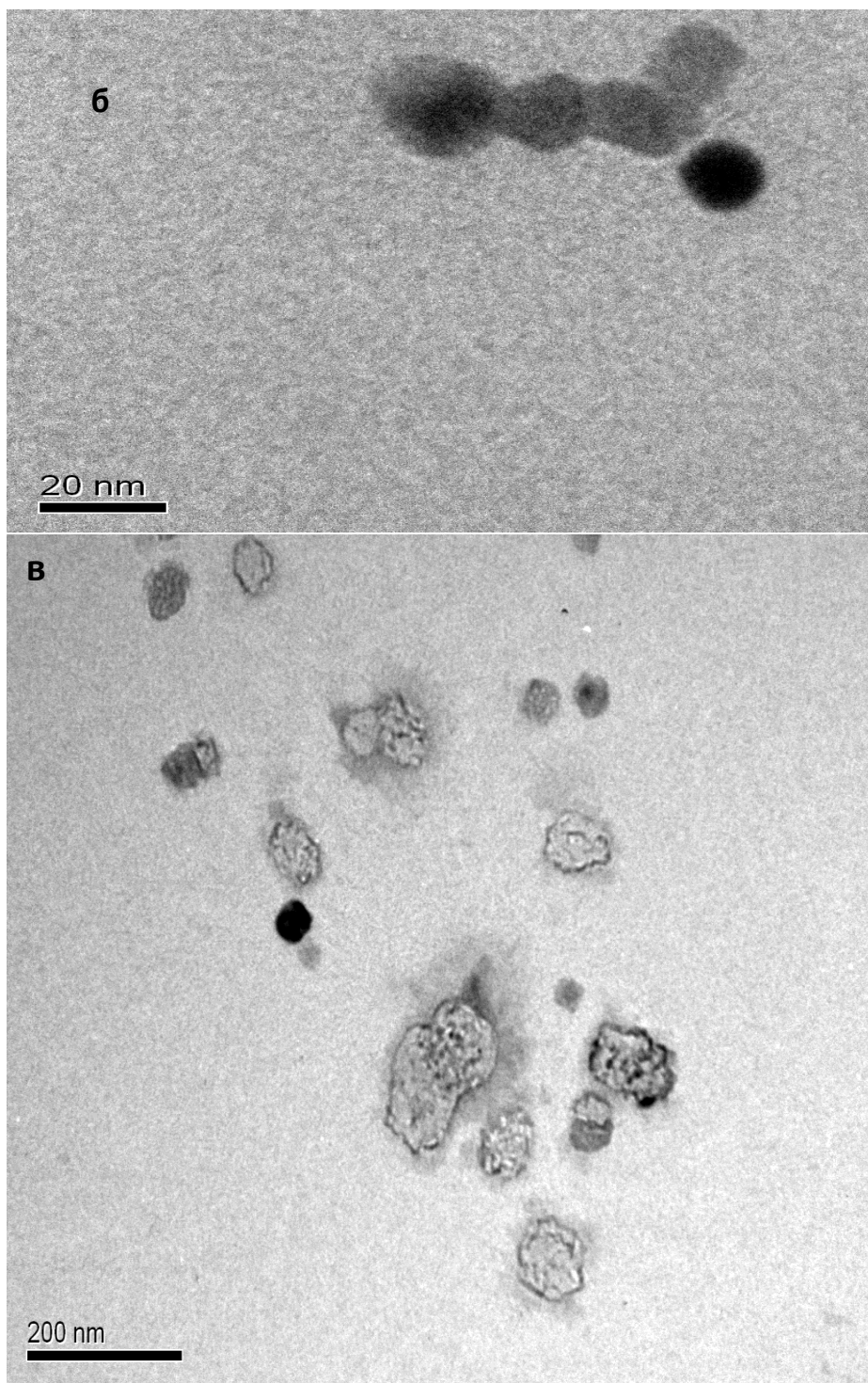


Рис. 1. ТЭМ изображения композитов ГДЦ-ОГ. На поверхности ГДЦ располагаются частицы ОГ (а), Частицы ГДЦ, не содержащие ОГ (б), агломераты ОГ (в).

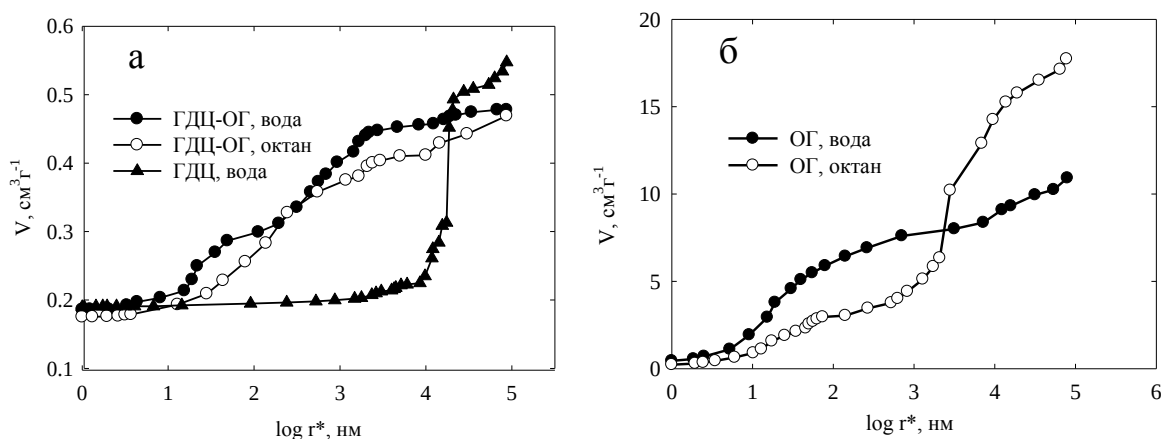


Рис. 2. Интегральные порограммы для ГДЦ, композита (а) и ОГ (б). .

Изотерма адсорбции ионов Pb^{2+} на ОГ характеризуется крутым подъемом в области низких равновесных концентраций (C), который переходит в плато (рис. 3). В случае ГДЦ адсорбционная емкость (A) значительно меньше, а композита – близка к таковой для ОГ. ОГ подавляет адсорбцию анионов HCrO_4^- на композите вследствие смещения точки нулевого заряда в кислую область.

Наличие агрегатов ОГ в композите обуславливает и гидрофобные свойства последнего, о чем свидетельствует практически полное извлечение фенола из водных растворов (табл.). При исходном содержании этого компонента 5 мг дм^{-3} , остаточная концентрация ниже предельно допустимой.

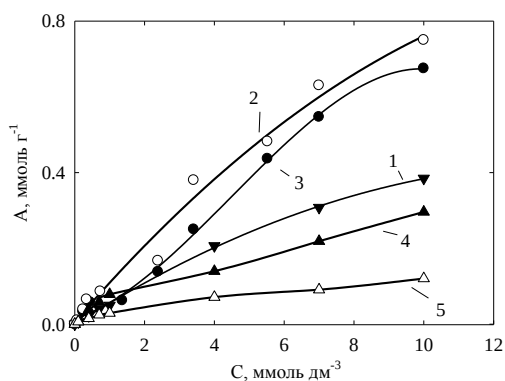


Рис. 3. Изотермы адсорбции Pb^{2+} (1-3) и HCrO_4^- (4, 5) на ГДЦ (1, 4), ОГ (2) и ГДЦ - ОГ (3, 5).

Таблица. Адсорбция фенола

Образец	C , мг дм^{-3}		Степень извлечения, %
	Исходная	Остаточная	
ГДЦ	5	4.7	6
	21	20.5	2
	70	69	1
ОГ	5	<0.001	100
	21	<0.001	100
	70	0.004	99
ГДЦ - ОГ	5	<0.001	100
	21	0.03	99
	70	0.42	99

Благодаря гидрофильно-гидрофобным свойствам, композит может быть использован как адсорбент катионов и молекулярных органических соединений. Преимуществом композита перед ОГ является возможность его получения в виде крупных гранул. Перспективным представляется использование композита и для модифицирования полимерных мембран аналогично [3] с целью придания им селективности и устойчивости к загрязнению органическими веществами.

1. Chabot V, Higgins D, Yu A, Xiao X, Chen Z, Zhang J (2014) A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy Environ Sci* 7(5): 1564-1596
2. Volfkovich YM, Rychagov AY, Sosenkin VE, Efimov ON, Os'makov MI, Seliverstov AF (2014) Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods. *Russ J Electrochem* 50(11): 1099–1101
3. Dzyazko YS, Rozhdestvenskaya LM, Zmievskii YG, Vilenskii A.I., Myronchuk VG, Kornienko LV, Vasilyuk SL, Tsyba NN (2015) Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res Let* 10: 64 <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0758-x>

И. А. Кировская (профессор Омского государственного технического университета, доктор хим. наук, заслуженный деятель науки и техники РФ):

Объектом исследований в работе явился гидратированный диоксид циркония (ГДЦ), включающий наночастицы окисленного графена (ОГ).

С учетом состава, структуры и основных свойств гидратированного диоксида циркония, окисленного графена, а также с использованием разработанных программ моделирования было показано, что гидрофильно-гидрофобные свойства окисленного графена определяют особенности сорбционного поведения композитов. При этом конкретно проанализирована роль соответствующих функциональных групп и наночастиц.

Даны характеристики адсорбционной емкости, изотерм адсорбции ионов Pb^{2+} . Установлены соответствующие зависимости и закономерности.

Принимая во внимание гидрофильно-гидрофобные свойства и другую полученную, дополняющую информацию, изученный композит может быть рекомендован к использованию как адсорбент катионов и молекулярных органических соединений, а также для целенаправленного модифицирования полимерных мембран.

Доклад 76

ИЕРАРХИЧЕСКИЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Тарасенко Е.А., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е.

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Россия, Белгород, 308015

evg.a.tarasenko@gmail.com

В последние годы возрос интерес к наноккомпозитам со структурой типа ядро-оболочка, содержащим в своем составе слоистые двойные гидроксиды (СДГ), что обусловлено их специфическими свойствами. Подобные материалы находят применение в различных областях: доставка лекарственных средств, сорбционная очистка вод, катализ, преобразование и хранение энергии [1,2].

Настоящая работа посвящена получению и исследованию иерархических материалов со структурой типа ядро-оболочка, содержащих Mg/AlFe-СДГ в составе внешней оболочки. Схема синтеза и микрофотографии ПЭМ полученных композитов представлена на рисунке 1.

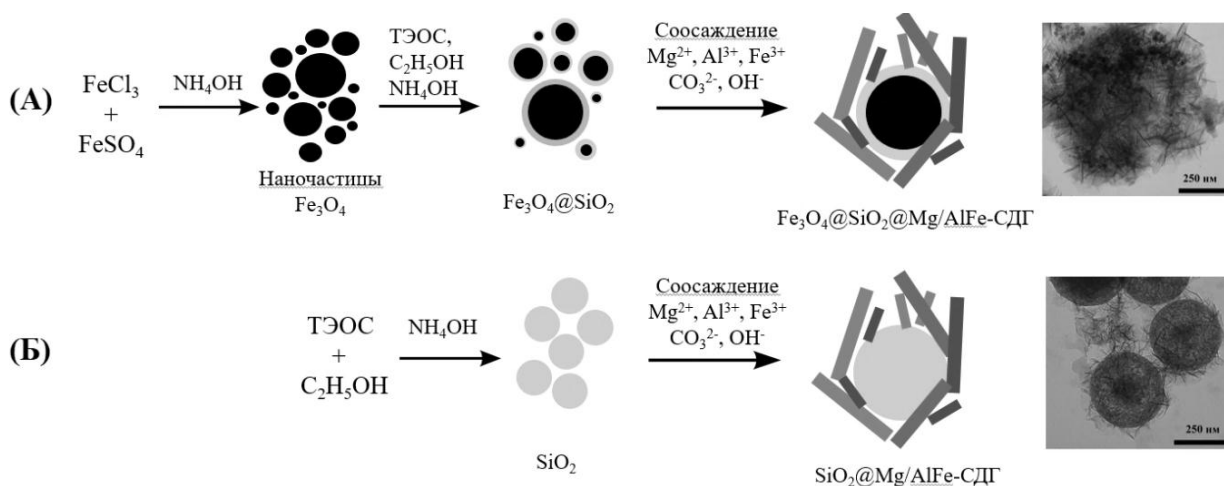


Рис.1. Схема синтеза и микрофотографии ПЭМ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Mg/AlFe-СДГ}$ (А) и $\text{SiO}_2@\text{Mg/AlFe-СДГ}$ (Б)

Микрофотографии ПЭМ подтверждают формирование иерархических композитов, содержащих во внешней оболочке слоистый двойной гидроксид. Композиты обладают «цветочноподобной» морфологией. Формирование подобных структур предположительно способствует увеличению удельной поверхности и пористости композита по сравнению с СДГ, положительно сказываясь на сорбционных свойствах указанных материалов.

Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных иерархических композитных материалов (рис. 2) характерны для мезопористых тел и относятся к IV типу (по классификации БДДТ). Текстульные параметры образцов представлены в таблице.

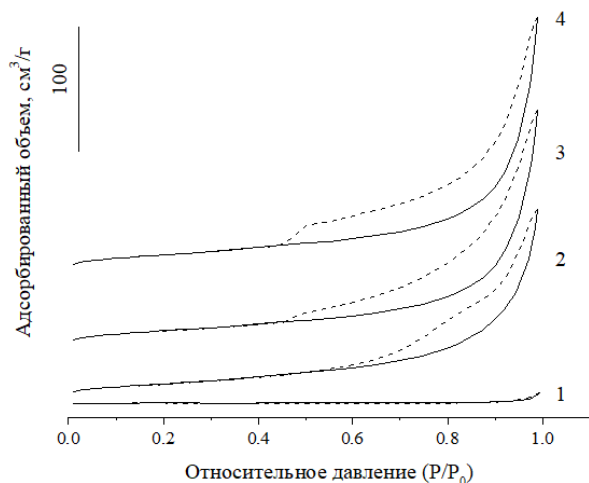


Рис.2. Изотермы адсорбции и термодесорбции азота иерархических материалов и образцов сравнения: 1- SiO₂, 2 - Mg/AlFe-СДГ, 3 - SiO₂@Mg/AlFe-СДГ, 4 - Fe₃O₄@SiO₂@Mg/AlFe-СДГ

Таблица
Текстульные характеристики

Образец	S _{уд} , м ² /г*	V _{пор} , см ³ /г
SiO ₂	9,0	0,01
Mg/AlFe-СДГ	117,4	0,28
SiO ₂ @ Mg/AlFe-СДГ	133,8	0,34
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ Mg/AlFe-СДГ	136,6	0,35

*БЭТ

Сорбционные свойства полученных иерархических материалов и образцов сравнения изучали по отношению к распространенным модельным красителям: анионному - конго красному и катионному - метиленовому синему. На рисунке 3 представлены кинетические кривые сорбции.

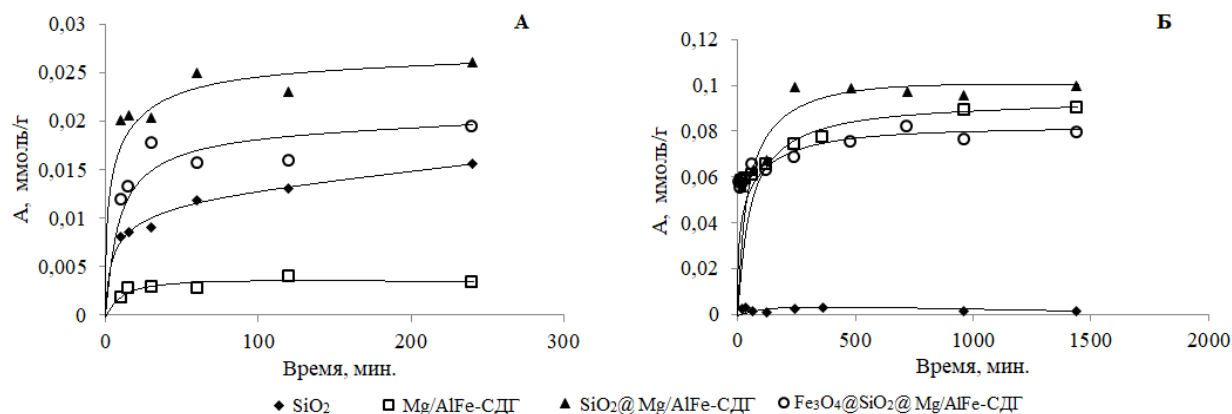


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции метиленового синего (А) и конго красного (Б)

Анализ кинетических кривых показал, что сорбция как конго красного, так и метиленового синего на композитных материалах описывается кинетическим уравнением 2-го порядка ($R^2 \sim 0,98 - 0,99$).

Изотермы сорбции конго красного адекватно описываются уравнением Ленгмюра ($R^2 \sim 0,99$).

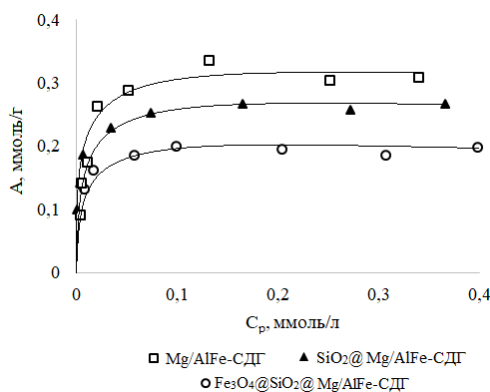


Рис. 4. Изотерма сорбции конго красного

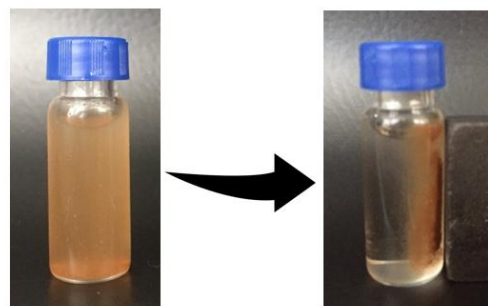


Рис. 5. Фотографии взаимодействия магнита с образцом $Fe_3O_4@SiO_2@Mg/AlFe-CD$

Отличием иерархических материалов от чистых слоистых двойных гидроксидов является способность поглощать как катионы, так и анионы из водных растворов. Ядро из магнетита обеспечивает притягиваться к магниту (рис. 5.), что открывает перспективу для магнитной сепарации отработанного сорбента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12103 мк.

[1] Gu Z., Atherton J.J., Xu Z.P. // *Chem. Commun.* 2015. V.51. P. 3024-3036.

[2] Gilanizadeh M., Zeynizadeh B. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 8553-8566.

Доклад 77

СЕЛЕКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИИ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ ЯДОВ НА АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Васильев А.В.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

153000 г. Иваново, Шереметьевский проспект, д.7. prozorovda@mail.ru

На сегодняшний день более 90% реакций используемых в химической промышленности протекают в присутствии катализаторов. Адсорбция реагирующих веществ неотъемлемая стадия таких процессов. Довольно большое количество работ в области катализа, посвященных изучению процессов дезактивации, направлены на предотвращение данного явления.

Целенаправленную дезактивацию активных центров поверхности, введением в систему дозированных количеств каталитического яда, возможно использовать для определения энергетического профиля поверхности, а также для тонкого контроля адсорбционных и каталитических свойств гетерогенных катализаторов [1,2]. Однако, сведения о результатах систематических исследований влияния целенаправленной, в том числе и обратимой, дезактивации гетерогенных катализаторов на изменение концентрации поверхностных активных центров в литературе практически отсутствует. В связи с этим работы направленные на исследование обратимости и селективности процесса дезактивации никеля анионными и катионными каталитическими ядами представляются актуальными. Такие данные могут являться научной основой для разработки и создания оптимальных каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности.

В качестве объектов исследований в данной работе использовали скелетный никель и нанесенный на силикагель, методики синтеза подробно приведены в работах [3,4]. В качестве каталитических ядов предложено использовать сульфид-ион, катионы свинца и ртути. Адсорбционные свойства образцов никелевых катализаторов по отношению к водороду исследовались методами химического обезводороживания и адсорбционной калориметрии.

Взаимодействие яда с катализатором будет определяться количеством активных центров и предпочтительной адсорбцией частиц дезактивирующего агента на определённых атомных ансамблях поверхности. В работе [5] для установления подобной селективности травления был предложен метод, основанный на анализе кинетических параметров исследуемого процесса. При этом под «селективным» травлением подразумевалось преимущественная адсорбция яда при его низких концентрациях на наиболее активных центрах поверхности. При первоочередной блокировке участков с меньшей активностью, отравление называется «антиселективным». Если снижение активности находится в линейной зависимости от концентрации адсорбированного яда – отравление "неселективное". На рис. приведены кинетические кривые, построенные в координатах Бартоламыю для процесса восстановления кратных углеродных связей.

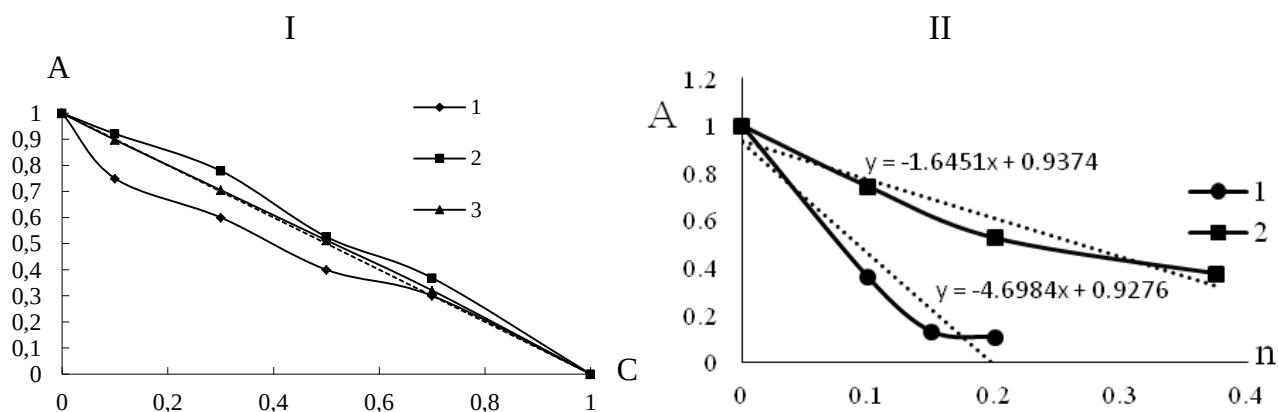


Рис. I. Зависимость нормированной активности A от нормированного количества сульфида натрия C для среды содержащей воду и 1 – NaOH 0,01M, 2 – NaOH 0,1M, 3 – NaOH 1M. II. Зависимость нормированной активности A нанесённого никелевого катализатора с различной концентрацией активного металла от количества введённого сульфида натрия n, ммоль(Na₂S) в реакции гидрогенизации: 1–пропен-2-ол-1; 2–ДЭМК. Условия гидрирования: температура – 30 0С; давление – избыток 0,8 МПа.

Впервые получены кинетические характеристики реакции гидрогенизации малеата натрия, диэтилового эфира малеиновой кислоты, и пропен-2-ол-1 водородом из газовой фазы на скелетном никелевом катализаторе, обработанном различными количествами таких катионных ядов как нитрат ртути (II) и нитрат свинца (II). Показано, что адсорбция ионов ртути (II) и свинца (II) носила необратимый характер, а сам процесс дезактивации имеет кумулятивный характер. Установлено, что ионы ртути (II), в малых количествах в 0,01M растворах гидроксида натрия, обладают слабым промотирующим действием в исследованных процессах, а повышение концентрации как Hg^{2+} , так и гидроксида натрия в растворе приводит к дезактивирующему эффекту. Экспериментально доказано, что ионы свинца (II), в отличие от ионов ртути (II) не оказывают промотирующего действия на скелетный никель в реакциях гидрогенизации малеата натрия во всех исследованных растворителях. Высказано предположение, что такой эффект в первую очередь связан с различным электронным строением использованных катионных ядов, что позволяет им селективно выводить из зоны реакции активные центры поверхности с различной энергией. Полученные

экспериментальные данные по испытанию активности катализатора сопоставлены с их адсорбционной способностью по отношению к водороду.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», а также с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2019 (№19-03-460-07).

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть)

№ 3.1371.2017/4.6;

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.
2. А.Л. Клячко // Кинетика и катализ. 1978. Т.19. № 5. С.1218-1223.
3. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации / Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т.; под ред. Князева А.В., Казань:Бук. 2018. 316 с. ISBN 978-5-00118-185-9
4. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации Пат. РФ 2604093. заявл. 09.10.2015; опубл. 14.10.2016. Бюл. №34. 9с.
5. С. Н. Bartholomew //Applied Catalysis A: General. 2001. Т. 212. №. 1. С. 17-60.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АЗОТА НА
ПОРОШКАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ГИДРОГЕЛЕМ ВАНАДИЯ**

Рябина А.В., Шевченко В.Г.

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145, 620219

Екатеринбург, Первомайская, 91

anna-ryabina@yandex.ru

Известно, что оксиды ванадия могут проявлять основной характер VO и V_2O_3 , амфотерный - VO_2 так и кислотный - V_2O_5 [1]. Обуславливается это наличием в атомах переходных элементов незавершенных d-электронных оболочек, и, как следствие, широкого набора валентных состояний атомов.

Методом низкотемпературной адсорбции азота исследованы адсорбционные свойства порошка алюминия марки АСД-4 исходного и модифицированного гидрогелем V_2O_5 в концентрациях 5, 10%. В качестве адсорбата использован азот особой чистоты. Чтобы правильно подобрать и применить адсорбенты и катализаторы для определенных целей, регулировать их физико-химические свойства, необходимо знать такие их свойства, как удельную поверхность, пористость, структуру пор, адсорбционную способность и др. [2-4].

Были измерены изотермы адсорбции и рассчитаны удельная поверхность и пористость порошков, приведены результаты исследования морфологии. Удельная поверхность образца АСД-4 по нашим расчетам составила $0.65 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность для состава АСД-4+5% V_2O_5 составила $6 \text{ м}^2/\text{г}$, для состава АСД-4+10% V_2O_5 $16 \text{ м}^2/\text{г}$. Как видно нанесение гидрогеля увеличивает удельную поверхность исходного АСД-4 более чем в десятки раз.

Гранулометрический анализ показал, что оба образца имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам, что говорит о монодисперсности систем. Если для АСД-4 средний размер частиц составил около 5-7 мкм, для образца АСД-4+5% V_2O_5 около 9 мкм, для АСД-4+10% V_2O_5 11 мкм. Установлено что благодаря слоистой структуре нанесенного ксерогеля в модифицированном образце появились мезопоры, радиус которых составил 35-40 Å. Показано, что наибольшей адсорбционной активностью обладает образец АСД-4+10% V_2O_5 .

Работа выполнена по госбюджетной теме № АААА-А19-119031890028-0.

Литература

1. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела- М., Мир, 1980.
2. *Витязь, П.А.*// Порошковая металлургия. – 1998.- N12. - С. 72-77
3. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. /Под редакцией Б.Г.Линсена. Издательство «Мир» Москва 1973. 653с.
4. *Карнаухов А. П.* //Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. - 470 с.

По мнению **И.А. Кировской (профессор Омского государственного технического университета, доктор хим. наук, заслуженный деятель науки и техники РФ),**

в работе недостаточно четко сформулирована оригинальность темы исследований, есть претензии к стилю и возможным ошибкам в изложении.

Оргкомитет Симпозиума просит авторов доработать представленные материалы в соответствии с высказанными замечаниями.

Исправленный вариант, предоставленный авторами Рябиной А.В., Шевченко В.Г.

Известно, что пентоксид ванадия способен активировать процессы взаимодействия на поверхности частиц порошков алюминия, поскольку обладает широким набором валентных состояний атомов ванадия [1]. Перспективы применения алюминия в качестве эффективного металлического горючего [2] в смесевых составах ракетных топлив требуют сведений об адсорбционных характеристиках поверхности частиц модифицированных порошков.

Методом низкотемпературной адсорбции азота на установке TriStar 3000 V 6.03 исследованы адсорбционные свойства порошка алюминия марки АСД-4 исходного и модифицированного гидрогелем V_2O_5 в концентрациях 5, 10%. В качестве адсорбата использован азот особой чистоты. Чтобы правильно подобрать и применить адсорбенты и катализаторы для определенных целей, регулировать их физико-химические свойства, необходимо знать такие их свойства, как удельную поверхность, пористость, структуру пор, адсорбционную способность и др. [3, 4].

Были получены изотермы адсорбции и рассчитаны удельная поверхность и пористость порошков, приведены результаты исследования морфологии. Удельная поверхность образца АСД-4 по нашим расчетам составила $0.65 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность для состава АСД-4+5% V_2O_5 составила $6 \text{ м}^2/\text{г}$, для состава АСД-

4+10%V₂O₅ 16м²/г. Как видно нанесение гидрогеля увеличивает удельную поверхность исходного АСД-4 более чем в десятки раз.

Гранулометрический анализ показал, что оба образца имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам, что говорит о монодисперсности систем. Если для АСД-4 средний размер частиц составил около 5-7мкм, для образца АСД-4+5%V₂O₅ около 9мкм, для АСД-4+10%V₂O₅ 11мкм. Установлено что благодаря слоистой структуре нанесенного ксерогеля в модифицированном образце появились мезопоры, радиус которых составил 35-40 Å. Показано, что наибольшей адсорбционной активностью обладает образец АСД-4+10%V₂O₅.

Работа выполнена по госбюджетной теме № АААА-А19-119031890028-0.

Литература

1. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела- М., Мир, 1980.
2. Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Попов Н. А. и др. //Физика горения и взрыва. 2018. Т.54. №1. С 65-71.
3. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. /Под редакцией Б. Г. Линсена. Издательство «Мир» Москва 1973. 653с.
4. Карнаухов А. П. //Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. - 470 с.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ N_2 И O_2 ПРИ 77К В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 0.001 - 800 ТОРР НА НЕПОРИСТЫХ Al_2O_3 , TiO_2 И CeO_2

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

ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5

Оксиды алюминия, титана и церия имеют широкое распространение в качестве адсорбентов и носителей катализаторов. Многообразие методов приготовления этих материалов позволяет варьировать в широком диапазоне их текстурные характеристики, такие как удельная поверхность, распределение объема пор по размерам. Чаще всего пористая структура адсорбентов и катализаторов характеризуется адсорбционными методами, обычно адсорбцией азота при 77.4К с использованием широко распространённых методов БЭТ и БДЖХ. Получаемые данные более или менее воспроизводимы, но их отношение к реальным значениям сомнительно из-за известных упрощений [1]. Применение альтернативных методов менее распространено и вносит значительную неопределенность, которая обычно не обсуждается. К сожалению, метод сравнения изотерм (СМ), который был разработан для преодоления недостатков метода БЭТ, страдает от неоднозначности выбора эталонного материала и области линеаризации; методы, основанные на молекулярной статистике (NLDFT, Монте-Карло и др.), иногда необоснованно плохо описывают экспериментальные изотермы[2]; термодинамически корректный метод Дерягина-Брукхоффа-де-Бура (ДБдБ) [3] пока не нашел подходящего места в исследовании катализаторов на основе обсуждаемых оксидов.

На сегодняшний день развитие современных методов характеристики пористой структуры невозможно без моделирования адсорбции, что требует тонкой подстройки модельных параметров, прежде всего параметров дисперсионного и электростатического взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью. Это возможно при наличии прецизионных адсорбционных данных в широком диапазоне давлений. В данной работе мы приводим и обсуждаем такие данные для N_2 и O_2 при 77К на непористых Al_2O_3 , TiO_2 и CeO_2 . В качестве примера мы демонстрируем развитие метода ДБдБ, примененного с надежными высокоточными t-кривыми, соответствующими различной химии поверхности,

которые удивительно хорошо соответствуют данным, полученным с помощью альтернативных неадсорбционных методов. Мы показываем, что этот метод дает наиболее надежные значения для площади поверхности и размера пор в катализаторах на основе Al_2O_3 , TiO_2 и CeO_2 .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект АААА-А17-117041710079-8).

1. Thommes M. et al. // Pure and Applied Chemistry. 2015. Vol. 87, № 9–10. P. 1051–1069.
2. Mel'gunov M.S. et al. // Adsorption. 2019. Vol. 25, № 3. P. 601–611.
3. Broekhoff J.C.P., de Boer J.H. // Journal of Catalysis. 1967. Vol. 9, № 1. P. 8–14.

И. А. Кировская (профессор Омского государственного технического университета, доктор хим. наук, заслуженный деятель науки и техники РФ):

Работа посвящена актуальной проблеме – созданию надежных методов определения площади поверхности и характеристики пористости адсорбентов, катализаторов.

Актуальность обусловлена определенными недостатками известных, широко распространенных методов, таких как БЭТ и БДжХ. Страдают недостатками и альтернативные методы: метод сравнения изотерм, методы, основанные а молекулярной статистике (NLDFT, Моне Карло и др.). А термодинамически корректный метод Дерягина-Брукк-Хоффа-де-Бура (ДБдБ) не всегда находит свое должное место при исследовании катализаторов.

Решение затронутой проблемы авторы усматривают в использовании моделирования адсорбции при наличии прецизионных адсорбционных данных в широком диапазоне давлений. Возможности и надежность такого подхода они показывают для N_2 , O_2 на непористых оксидах Al_2O_3 , TiO_2 и CeO_2 при 77К. При этом демонстрируется развитие метода ДБдБ, примененного с высокоточными t-кривыми.

Необходимо заметить, что при новизне и оригинальности словесно описанных авторами результатов, весьма не хватает наглядных, подтверждающих данных. Их необходимо привести.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОЛИБДАТОВ ХРОМА (III) ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Батанов А.А.¹, Румянцев Р.Н.², Горянская В.А., Ильин А.А., Ильин А.П.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический

университет", Россия, Иваново

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, каф.ТНВ

Alexander9337@yandex.ru¹, rrn@isuct.ru²

Формальдегид (НСНО) имеет большое значение для химической промышленности, поскольку он используется в производстве различных веществ. Его мировое потребление составляет более 42 млн. тонн в год. Формальдегид широко применяется для производства смол, пластмасс, связующих, взрывчатых веществ, в сельском хозяйстве, в фармакологии и др., вследствие чего, спрос на него постоянно растет [1]. В настоящее время основным промышленным методом получения формальдегида является каталитическое окисление CH_3OH кислородом воздуха на серебряных или железо-молибденовых катализаторах. Основным недостатком железо-молибденового катализатора является то, что он быстро дезактивируется из-за удаления части молибдена с поверхности катализатора [2]. Одним из направлений совершенствования этих катализаторов является подбор промоторов, которые бы сократили потери молибдена в процессе эксплуатации.

Целью данной работы являлось исследование влияния исходных веществ на синтез и каталитические свойства молибдатов хрома, которые в дальнейшем планируется использовать в качестве промотирующих добавок для железо-молибденовых катализаторов.

В качестве исходных веществ, для получения молибдатов хрома использовали оксид молибдена (VI) (MoO_3), парамolibдат аммония $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ и оксид хрома (VI) (CrO_3). Механохимическую активацию исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, проводили в ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 с частотой колебаний 930 мин^{-1} и достигаемом ускорении $3g$.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что при механохимической активации смеси CrO_3 и MoO_3 в течение 60 мин. и дальнейшем прокаливании при 400 °С образуется молибдат хрома ($\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$) моноклинной сингонии, тогда как, при аналогичной активации смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CrO_3 и ее дальнейшем прокаливании при 400 °С на рентгенограмме присутствует рефлекс молибдата хрома ($\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$) характерные для орторомбической сингонии.

Каталитическая активность образцов была испытана в реакции окислительного дегидрирования метанола на установке проточного типа ПКУ-2ВД при давлении 0,2 атм. Молибдат хрома из смеси CrO_3 - MoO_3 , проявляет немного более высокую каталитическую активность в области температур 350-400 °С, чем $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученный из смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - CrO_3 . На данном образце максимальная степень превращения метанола достигается при температуре 365 °С и составляет 96 %. Однако, его селективность по формальдегиду намного уступает молибдату хрома, полученного из смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - CrO_3 . Селективность по формальдегиду для данного образца составляет 65 % в диапазоне температур 250 – 400 °С, достигая своего максимума 90 % при температуре 360 °С.

Таким образом, в работе показана возможность получения молибдата хрома (III), проявляющего каталитическую активность в реакции окислительного дегидрирования метанола, путем механической активации смесей CrO_3 - MoO_3 и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - CrO_3 с последующей термической обработкой. Установлено влияние прекурсоров на формирование структуры молибдата хрома.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект 3.1371.2017/4.6 (теоретическая часть) и стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, проект СП-3800.2019.1 (практическая часть). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература:

[1] Nikolenko N.V., Kozhevnikov I.V., Kostyniuk A.O., Bayahia H., Kalashnykov Y.V. Preparation of iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation based on ammonium molybdoferate(II) precursor // Journal of Saudi Chemical Society. – 2018. – V. 22, №3. – P. 372–379. DOI: 10.1016/j.jscs.2016.04.002.

[2] Said A.E., Goda, M.N. et al. Superior catalytic performance of CaMoO_4 catalyst in direct dehydrogenation of methanol into anhydrous formaldehyde // Chemical Physics Letters.– 2018.–V. 703, P. 44–51. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.05.009.

М.Б. Алехина (профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева доктор хим. наук):

Представленный доклад посвящен перспективному направлению – механохимическому синтезу молибдатов хрома (III), которые являются промоторами железо-молибденовых катализаторов каталитического окисления метанола кислородом воздуха для получения формальдегида. Это направление успешно развивается в Ивановском ГХТИ. В литературе отмечается, что механохимический синтез в настоящее время превращается в конкурентоспособный метод получения оксидных соединений и наноматериалов.

Авторы выполнили рентгенофазовый анализ полученного промотора и исследовали его каталитические свойства в реакции окислительного дегидрирования метанола на установке проточного типа. В работе показана возможность получения молибдата хрома (III), проявляющего каталитическую активность в реакции окислительного дегидрирования метанола, путем механической активации смесей исходных веществ с последующей термической обработкой.

Полученные данные свидетельствуют о разработке авторами новой технологии получения катализаторов синтеза метанола, что делает представленный доклад чрезвычайно актуальной. Рекомендую рассмотренный доклад к публикации в сборнике.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА
ТЕКСТУРНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ФОСФАТОВ Ti-Ca-Mg**

Иванец А.И.¹, Шашкова И.Л.¹, Китикова Н.В.¹, Маслова М.В.²,
Мудрук Н.В.², Милютин В.В.³, Некрасова Н.А.³

¹ *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, г. Минск,
ул. Сурганова, 9, корп. 1; e-mail: Andreiivanets@yandex.ru*

² *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.
И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209, Мурманская обл.,
г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26а*

³ *Институт физической химии и электрохимии РАН им. Фрумкина, 119071, г.
Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4*

Сорбционные и ионообменные материалы на основе неорганических фосфатов многовалентных металлов характеризуются высокой эффективностью в процессах извлечения ионов токсичных металлов и радионуклидов из водных растворов. Одним из направлений повышения сорбционных характеристик фосфатов является создание композиционных материалов, путем внедрения в их структуру примесных катионов, которые могут способствовать созданию более развитой пористой структуры, увеличению межслоевого расстояния, разупорядочению структуры либо их аморфизации. Такие композиты могут быть получены методом гомогенного соосаждения фосфатов различных металлов или методом обработки поверхности фосфата раствором соли другого металла.

Ранее нами было показано, что сорбенты на основе смешанных фосфатов Ca-Mg эффективно сорбируют радионуклиды ⁹⁰Sr и ⁶⁰Co из водных и солевых растворов [1, 2]. При этом данные сорбенты малоактивны при поглощении радионуклидов ¹³⁷Cs. Учитывая известную высокую селективность сорбентов на основе фосфатов титана при поглощении ¹³⁷Cs [3], нами впервые осуществлен синтез композиционных фосфатов Ti-Ca-Mg с целью получения материалов, характеризующихся высоким сродством к радионуклидам ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr.

Синтез композиционных фосфатов Ti-Ca-Mg проводили двумя способами: 1 – путем последовательного осаждения фосфата титана, а затем фосфатов кальция и магния при этом в качестве источника Ca и Mg (образец (Ti-Ca-Mg)P-0), использовали термически активированный природный доломит, который вводили в

дисперсию свежееосажденного фосфата титана вместе с фосфорсодержащим агентом; 2 – путем гетерогенного взаимодействия кислых (ФД-1) (образец (Ti-Ca-Mg)P-1) и средних (ФД-2) (образец (Ti-Ca-Mg)P-2) фосфатов Ca-Mg, полученных фосфатированием доломита, с 4,0 % водным раствором сульфата титанил-аммония. В качестве образцов сравнения сорбционных характеристик были исследованы образец фосфат титана (TiP), осажденного из раствора сульфата титанил-аммония фосфорной кислотой, а также исходные фосфаты Ca-Mg.

Синтезированные фосфаты Ti-Ca-Mg являются мезопористыми сорбентами с высокими значениями удельной поверхности ($95-232 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема пор ($0,26-0,41 \text{ см}^3/\text{г}$) при среднем размере пор 5-10 нм (табл. 1). Природа прекурсора и способ получения оказывают существенное влияние на текстурные характеристики получаемых материалов. Наибольшие изменения наблюдаются для гетерогенно осажденного фосфата при использовании в качестве прекурсора ФД-1. Удельная поверхность композита и объем пор увеличивается более чем на порядок в сравнении с исходным кислым фосфатом Ca-Mg.

Исследование сорбции радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{90}Sr полученными различными способами композитов показало, что они характеризуются высокими коэффициентами распределения ($10^3-10^5 \text{ см}^3/\text{г}$) в солевых растворах и превосходят по сорбционной активности исходные материалы. Композиционные сорбенты, полученные методом последовательного осаждения, превосходят по сорбционной активности сорбенты, полученные методами гетерогенного взаимодействия, несмотря на то, что уступают им по величине удельной поверхности. Введение Ti в состав фосфатов Ca-Mg на основе природного доломита увеличивает его сродство к радионуклидам ^{137}Cs , обеспечивая высокую эффективность при извлечении всех трех радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{90}Sr .

Таблица. Текстурные и адсорбционные характеристики фосфатов

Образец	S _{уд.} , м ² г ⁻¹	V _{дес.} , см ³ г ⁻¹	D, нм	K _d , см ³ /г		
				¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	⁶⁰ Co
Фосфаты сравнения (Ti и Ca-Mg)						

TiP	94	0,530	20,9	$3,4 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	$6,8 \times 10^5$
TiP	-	-	-	$2,2 \times 10^3$	$4,6 \times 10^4$	-
ФД-1	11	0,024	10,4	$0,5 \times 10^3$	$0,3 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$
ФД-2	196	0,367	7,8	$0,8 \times 10^3$	$1,5 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$
Смешанные фосфаты Ti-Ca-Mg						
(Ti-Ca-Mg)P-0	95	0,410	10,2	$4,0 \times 10^5$	$7,7 \times 10^5$	-
(Ti-Ca-Mg)P-1	232	0,316	5,7	$1,6 \times 10^3$	$0,6 \times 10^3$	$0,6 \times 10^2$
(Ti-Ca-Mg)P-2	144	0,265	7,6	$0,9 \times 10^3$	$4,2 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$

Таким образом, проведенные исследования показали, что полученные сорбенты на основе композиционных фосфатов Ti-Ca-Mg являются перспективными материалами для одностадийной очистки жидких радиоактивных отходов сложного радионуклидного состава ($^{137}\text{Cs} + ^{90}\text{Sr} + ^{60}\text{Co}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант X18P-026) и РФФИ (грант N18-53-00003).

Список литературы

1. Kitikova N.V., Ivanets A.I., Shashkova I.L. [et al.] Batch study of ^{85}Sr adsorption from synthetic seawater solutions using phosphate sorbents. J. Radioanal. Nucl. Chem. 314 (2017) 2437-2447.
2. Ivanets A.I., Kitikova N.V., Shashkova I.L. [et al.] Effective removal of ^{60}Co from high-salinity water by Ca-Mg phosphate sorbents. J. Radioanal. Nucl. Chem. 318 (2018) 2341-2347.
3. Maslova M.V., Gerasimova L.G. The influence of chemical modification on structure and sorption properties of titanium phosphate. Russ. J. Appl. Chem. 84 (2011) 1-8.

И. А. Кировская (профессор Омского государственного технического университета, доктор хим. наук, заслуженный деятель науки и техники РФ):

Уже название работы отражает ее цель и назначение. С целью получения сорбентов, высокоактивных по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr , авторы впервые синтезировали композиционные фосфаты Ti-Ca-Mg, используя известные модифицированные применительно к конкретным композитам методы.

При этом обнаружено влияние на текстурные и адсорбционные характеристики синтезированных фосфатов как природы прекурсора, так и метода получения.

При оптимальном сочетании выбранного метода получения (метода последовательного осаждения) и прекурсора авторам удалось получить на основе композиционных фосфатов сорбент, перспективный для одностадийной очистки жидких радиоактивных отходов сложного радионуклидного состава.

Таким образом, работа интересна и в научном и практическом аспектах.

СОРБЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ^{90}Y ДЛЯ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Милютин В.В.¹, Некрасова Н.А.¹, Кондруцкий Д.А.²

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН), г. Москва

²АО «Аксион – Редкие и Драгоценные Металлы», г. Пермь

vmilyutin@mail.ru

При получении радиофармпрепаратов на основе ^{90}Y методом экстракции с использованием Д2ЭГФК получают азотнокислый реэкстракт, содержащий ^{90}Y и химические примеси – продукты коррозии конструкционных материалов (Fe, Cr, Ni, Al, Pb и др.).

Для глубокой доочистки ^{90}Y от вышеперечисленных примесей предлагается сорбционная очистка ^{90}Y на твердом экстрагенте на основе дигликольамида (ТВЭКС-ТОДГА). При сорбции из реэкстракта (5М HNO_3) ^{90}Y количественно задерживается на колонке с ТВЭКСом, а основная часть ^{90}Sr и химических примесей проходит в фильтрат. Для удаления азотной кислоты и остаточных количеств примесей колонку с сорбентом необходимо промыть 3М HCl , после чего можно провести десорбцию ^{90}Y разбавленной HCl . Анализ на содержание элементов, проводимый с использованием масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (IPС MS), показал, что полученный раствор содержит только ^{90}Y без посторонних примесей и может быть использован для получения готовой формы препарата ^{90}Y без дополнительной очистки и упарки раствора. Общее время проведения операции сорбционной очистки – 5-6 часов.

Также нами предложена сорбционная технология разделения с дальнейшей глубокой очисткой ^{90}Y от примесей без использования экстракции. Разделение пары ^{90}Sr - ^{90}Y можно осуществить при пропускании исходного слабокислого раствора, содержащего равновесную смесь ^{90}Sr - ^{90}Y через колонку, заполненную фосфорсодержащим катионитом (ФК). В этих условиях ^{90}Y количественно задерживается на колонке, а основная часть ^{90}Sr проходит в фильтрат. После чего промыть колонку с (ФК) разбавленной соляной кислотой, а затем провести одновременное элюирование ^{90}Y 3-5М HCl с катионита и его селективную сорбцию на второй колонке, заполненной ТВЭКС-ТОДГА. Дальнейшее получение

высокочистого препарата ^{90}Y в разбавленной HCl можно осуществить по методике, описанной выше. Общее время проведения операций сорбционной очистки – 9-10 часов.

Результаты экспериментов с использованием модельных растворов, содержащих стабильный стронций и равновесную пару ^{90}Sr - ^{90}Y показали высокую радиохимическую чистоту полученного препарата ^{90}Y . Коэффициент очистки от ^{90}Sr составил не менее $2,5 \cdot 10^3$. Коэффициенты очистки от химических примесей (Fe , Cr , Ni , Mn , Zr , Pb) составили 40-300.

Предлагаемая сорбционная технология основана на использовании недорогих коммерчески доступных сорбентах российского производства, не требует сложного аппаратного оформления и, по сравнению с экстракционной технологией, является значительно более простой и доступной.

Пьянова Л.Г. Зав.лабораторией синтеза функциональных углеродных материалов Центра новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал): В настоящее время разработка и использование специфических радиофармацевтических препаратов для визуализации функции органов и патологических состояний заслуживает особого внимания. В связи с этим создание новых сорбционных технологий получения высокочистых изотопов для радиофармацевтических препаратов является актуальной задачей современности. В работе представлена новая сорбционная технология получения высокочистого ^{90}Y для радиофармацевтических препаратов. Авторами предлагается глубокая доочистка ^{90}Y от примесей - продуктов коррозии конструкционных материалов без использования экстракции. Результаты экспериментов в модельных растворах, содержащих стабильный ^{90}Sr и 90 г ^{90}Y , равновесную пару ^{90}Sr - ^{90}Y , показали высокую радиохимическую чистоту полученного препарата ^{90}Y . Коэффициент очистки от ^{90}Sr составил не менее $2,5 \times 10^3$. Коэффициенты очистки от химических примесей составили 40-300.

Ценностью данной работы является использование недорогих доступных сорбентов российского производства. Технология не требует сложного аппаратного оформления и по сравнению с экстракционной технологией является более простой и доступной.

Доклад 83

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Зеленин П.Г., Милютин В.В.

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

При утилизации жидких радиоактивных отходов (ЖРО) наиболее сложным этапом является извлечение радионуклидов из щелочных растворов с высоким содержанием неактивных солей. Представителями такого класса ЖРО являются кубовые остатки выпарных аппаратов АЭС, солесодержание которых на уровне 300 – 350 г/дм³, а рН более 11. Также к высокосолевым щелочным отходам относятся ЖРО в емкостях-хранилищах, накопленных от выполнения оружейной программы, концентрация гидроксида натрия в которых может достигать 3 моль/дм³. Главной задачей при переработке данного вида радиоактивных отходов является извлечение из них долгоживущего радионуклида ¹³⁷Cs, активность которого составляет 95 – 99 % от общей активности ЖРО.

Для селективного извлечения цезия из щелочных сред в данной работе мы предлагаем использовать органические иониты на основе смол фенольного типа - фенолформальдегидные и резорцинформальдегидные катиониты.

Главной особенностью фенольных сорбентов является возможность извлечения цезия из сильнощелочных растворов, что обусловлено наличием в составе сорбентов гидроксильных групп, диссоциирующих в щелочных средах. Повышенная селективность фенолоальдегидных смол к цезию объясняется тем, что процесс ионного обмена на них сопровождается удалением гидратной оболочки катиона при переходе его из раствора в состав твердой фазы сорбента. При этом предпочтительнее сорбируются катионы с наименьшей энергией гидратации, которая в ряду щелочных металлов убывает от лития к цезию.

В настоящее время российская компания «Аксион-РДМ» разработала метод синтеза и освоила выпуск опытных партий сорбентов на основе резорцинформальдегидных смол марки AXIONIT RCs, обладающих высокой химической и гидромеханической устойчивостью в щелочных средах.

В данной работе нами были исследованы сорбционные характеристики различных ионитов фенольного типа по отношению к радионуклиду ¹³⁷Cs. Показано, что наилучшими сорбционными показателями обладают резорцинформальдегидные сорбенты (РФС) производства российской компании

АО «Аксион-РДМ» марки AXIONIT RCs. Ионообменные материалы на основе РФС способны к эффективной сорбции ^{137}Cs из растворов с pH больше 10 в присутствии преобладающих количеств ионов натрия и калия. Сорбенты марки AXIONIT RCs могут быть использованы в режиме повторяющихся циклов сорбция-десорбция-регенерация. Полная десорбция ^{137}Cs достигается при пропускании 5 – 10 колоночных объемов растворов азотной кислоты с концентрацией 0,5 – 1,0 моль/дм³. Показана возможность использования РФС для извлечения ^{137}Cs из модельных растворов, имитирующих кубовые остатки АЭС, а также для очистки реальных жидких высокоактивных отходов – осветленной фазы емкостей-хранилищ ВАО радиохимического завода ФГУП «ПО «Маяк» от радионуклидов цезия.

Дударев В.И (профессор Иркутского национального исследовательского технического университета, доктор техн.наук):

Материалы «Извлечение радионуклидов цезия из щелочных растворов резорцинформальдегидными сорбентами» (авторы П.Г. Зеленин, В.В. Милютин) посвящена исследованию сорбционные характеристики различных ионитов фенольного типа по отношению к радионуклиду ^{137}Cs . Показано, что наилучшими сорбционными показателями обладают резорцинформальдегидные сорбенты (РФС) производства российской компании АО «Аксион-РДМ» марки AXIONIT RCs. Ионообменные материалы на основе РФС способны к эффективной сорбции ^{137}Cs из растворов с pH больше 10 в присутствии преобладающих количеств ионов натрия и калия. В работе присутствуют элементы актуальности, научной новизны и практического применения.

НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ

Каптаков В.О., Милютин В.В.

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

(ИФХЭ РАН), г. Москва

vmilyutin@mail.ru

Работа посвящена исследованию влияния концентрации солей урана и тория, на его извлечение из водных растворов с помощью процесса нанофильтрации (НФ). Для оценки степени извлечения определялась основная характеристика НФ мембраны – её задерживающая способность, рассчитываемая по формуле:

$$R = (1 - C_{\text{ф}}/C_0) \times 100\%,$$

где $C_{\text{ф}}$, C_0 – концентрация компонента в фильтрате после мембраны и в исходном растворе соответственно.

По результатам проведенных экспериментов, были получены зависимости, представленные на рисунках 1 и 2.

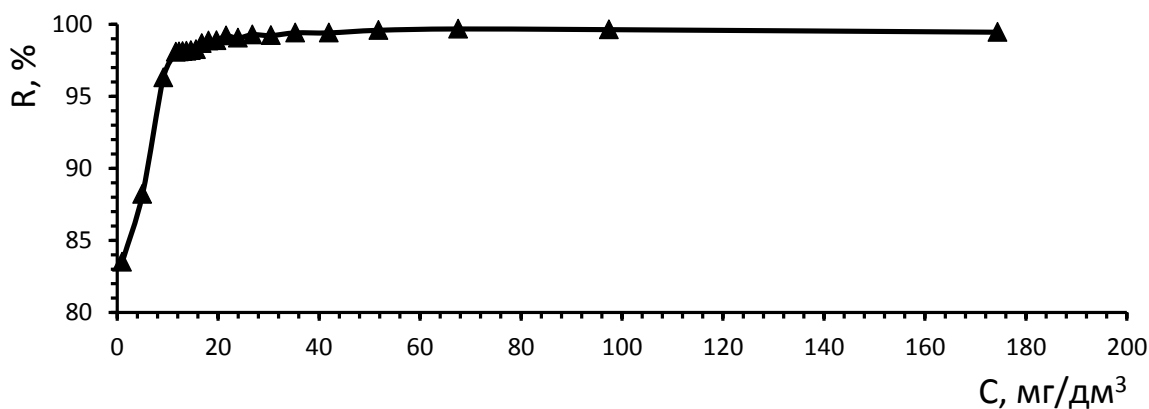


Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по UO_2^{2+} от его исходной концентрации

На графике заметно увеличение задерживающей способности НФ мембраны по урану, при возрастании его исходной концентрации в растворе, что связано, по всей видимости, с увеличением диффузионной составляющей процесса НФ задержания.

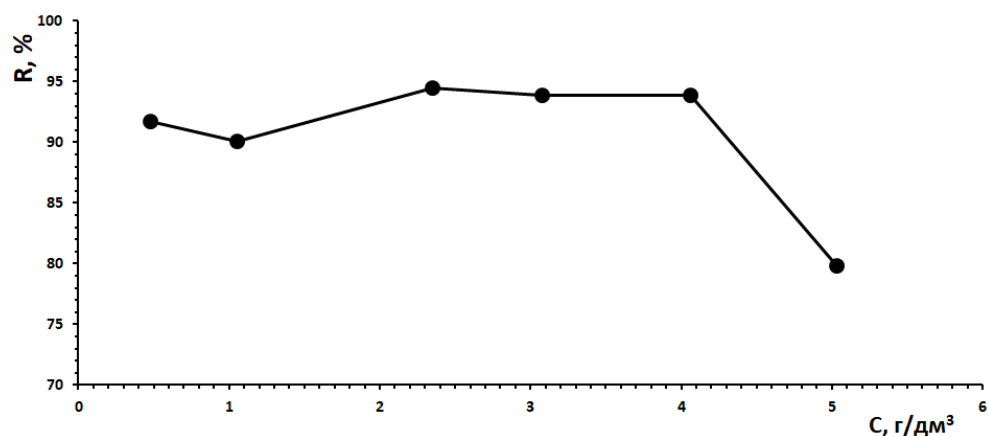


Рис. 2. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по Th^{4+} от его исходной концентрации

Из рисунка видно, что при увеличении исходной концентрации в области от 0,5 до 4 г/дм³, задерживающая способность НФ мембраны по торию практически не меняется, по всей видимости, по аналогичным с ураном причинам. В дальнейшем, при большем увеличении концентраций, наблюдается снижение задерживающей способности, что связано с возрастанием массопереноса через поверхность НФ мембраны в области более высоких концентраций.

В работе также определили задерживающую способность НФ мембраны по солям жесткости, которая в общем составила 62,3% (для Ca^{2+} - 67,4% и для Mg^{2+} - 43,2%).

Полученные результаты говорят о высокой эффективности применения процесса НФ для извлечения урана и тория из растворов, в широком диапазоне концентраций и относительно невысокой задерживающей способности по солям жёсткости.

Дударев В.И. (профессор Иркутского национального исследовательского технического университета, доктор тех. наук):

Авторы представляют исследование влияния концентрации солей урана и тория, на его извлечение из водных растворов с помощью процесса нанофильтрации (НФ). Для оценки степени извлечения определялась основная характеристика НФ мембраны – её задерживающая способность. Приведенные в материалах графики (рис.1 и рис.2) не соответствуют сделанным выводам «говорят о высокой эффективности применения процесса НФ для извлечения урана и тория из растворов, в широком диапазоне концентраций».

Угрозов В.В. (профессор Финансового университета при Правительстве РФ, доктор физ.-мат.наук):

Работа посвящена исследованию влияния концентрации солей урана и тория, на его извлечение из водных растворов с помощью процесса нанофильтрации (НФ). Обнаружена высокая эффективность применения процесса НФ для извлечения урана из растворов, в широком диапазоне концентраций и относительно невысокой задерживающей способности по солям жёсткости.

В качестве дополнительных замечаний отмечу следующее:

Следовало указать характеристики нанофильтрационной мембраны.

Полагаю, что следующее предположение авторов «...при большем увеличении концентраций, наблюдается снижение задерживающей способности, что связано с возрастанием массопереноса через поверхность НФ мембраны в области более высоких концентраций.» не корректно и в большей степени вызвано эффектом концентрационной поляризации .

Однако, несмотря на отмеченные замечания, данное сообщение актуально и важно, соответствует тематике конференции и может быть полезно специалистам из различных областей науки.

Исправленный вариант, предоставленный авторами *Каптаквым В.О., Милутиным В.В.:*

Работа посвящена исследованию влияния концентрации солей урана и тория на его извлечение из водных растворов с помощью процесса нанофильтрации (НФ). Для изучения извлечения ионов из растворов методом нанофильтрации (НФ) использовали нанофильтрационную полимерную мембрану производства компании «РМ Нанотех», г. Владимир, Россия. Мембрана имеет многослойную структуру: нижний слой (подложка) изготовлен из нетканого полиэфира (лавсана), второй (промежуточный) слой – из полисульфонамида, третий (селективный) слой – из полипиперазинамида. Основные характеристики НФ мембраны: размер пор 1-2 нм; рабочий диапазон pH 1-12 (при 20-25°C); стойкость к активному хлору – 1 мг/дм³; максимальная рабочая температура – 45°C. Для оценки степени извлечения определялась основная характеристика НФ мембраны – ее задерживающая способность, рассчитываемая по формуле:

$$R = (1 - C_{\text{ф}} / C_0) 100\%,$$

где $C_{\text{ф}}$, C_0 – концентрация компонента в фильтрате после мембраны и в исходном растворе соответственно.

По результатам проведенных экспериментов, были получены зависимости,

представленные на рисунках 1 и 2.

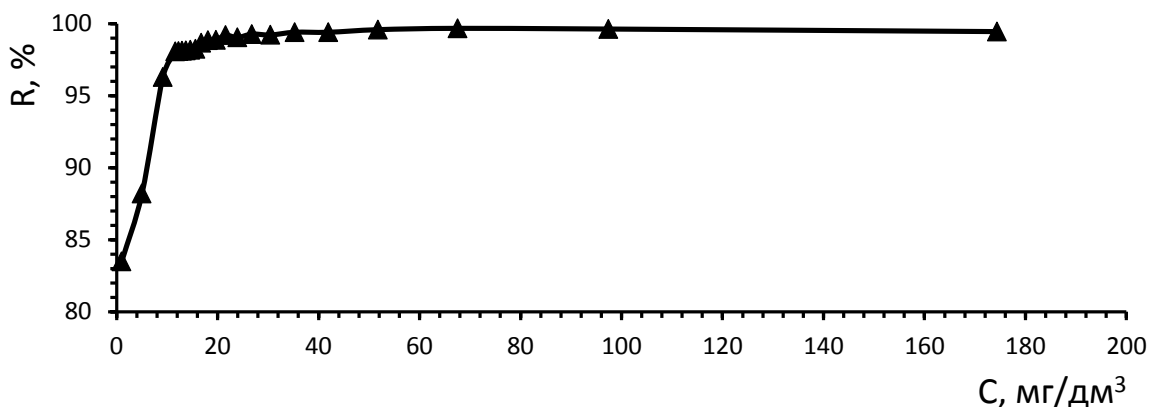


Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по UO_2^{2+} от его исходной концентрации

На графике заметно увеличение задерживающей способности НФ мембраны по урану, при возрастании его исходной концентрации в растворе, что связано, по всей видимости, с увеличением диффузионной составляющей процесса НФ задержания.

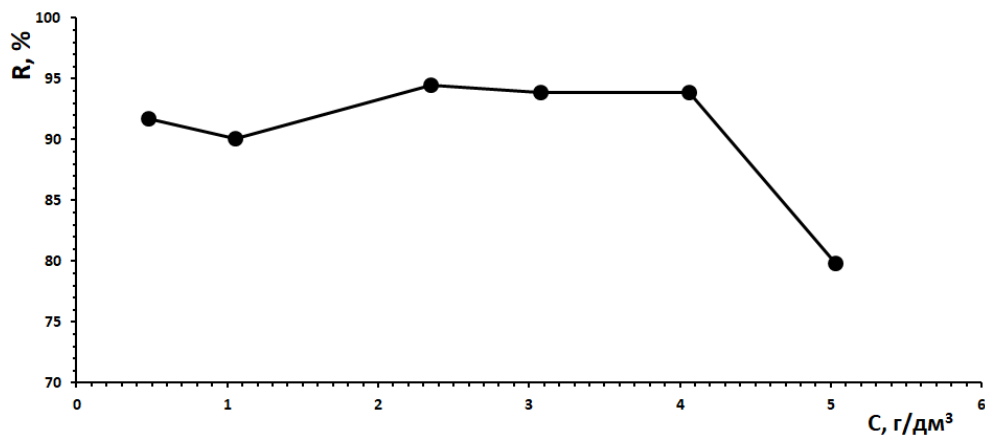


Рис. 2. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по Th^{4+} от его исходной концентрации

Из рисунка видно, что при увеличении исходной концентрации в области от 0,5 до 4 г/дм³, задерживающая способность НФ мембраны по торию практически не меняется, по всей видимости, по аналогичным с ураном причинам. В дальнейшем, при большем увеличении концентраций, наблюдается снижение задерживающей способности, что связано с возрастанием массопереноса через поверхность НФ мембраны в области более высоких концентраций.

В работе также определили задерживающую способность НФ мембраны по солям жесткости, которая в общем составила 62,3% (для Ca^{2+} - 67,4% и для Mg^{2+} - 43,2%). Полученные результаты говорят о высокой эффективности применения процесса НФ для извлечения урана и тория из растворов, в широком диапазоне концентраций и относительно невысокой задерживающей способности по солям жесткости.

АДСОРБЦИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ

Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН, 119071 Москва, E-mail: a.eltekov@gmail.com

В водной среде дифильные молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) образуют ассоциаты или мицеллы, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро мицеллы. На строение и свойства мицелл ПАВ влияют концентрация ПАВ в водном растворе и температура. Особый практический и теоретический интерес представляет изучение адсорбции водных растворов ПАВ кристаллическими кремнеземными адсорбентами нового поколения СБА-15 и МСМ-41.

Адсорбенты нового поколения семейства СБА-15 и МСМ-41, поровое пространство которых представляет собой регулярные каналы цилиндрической формы, были синтезированы темплатным способом. Характеристики синтезированных адсорбентов были определены по результатам электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и низкотемпературной адсорбции азота [1-2].

Для описания экспериментальных изотерм адсорбции ПАВ из водных растворов в цилиндрических каналах мезопор кристаллических кремнеземных адсорбентов в широкой области равновесных концентраций было использовано общее уравнение изотермы адсорбции ПАВ [3]. Результаты показали что, в области начальных равновесных концентраций изотермы адсорбции изученных ПАВ практически линейны. С постепенным ростом концентрации ПАВ величины адсорбции начинают резко возрастать. Этот рост величин адсорбции ПАВ приписан образованию на внутренней поверхности каналов мезопор адсорбентов слоя адсорбированных агрегатов молекул ПАВ. Были вычислены константы уравнения изотермы адсорбции для изученных ПАВ и обсуждены их зависимости от химического строения молекулы ПАВ и структуры адсорбента.

Литература

1. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011), Воронеж: Науч. книга, 2011. С. 216.
2. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Полимеры-2014 (6-ая Всерос. Каргинская конф.), Москва: МГУ, 2014. С. 656.
3. Eltekov A.Yu. // Сорбц. хроматогр. проц., 2015. Т. 15. С. 456.

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ И БЫСТРОДЕЙСТВИЕ КВАРЦЕВЫХ АДсорбЦИОННЫХ СЕНСОРОВ

Симонов В.Н.^{1,2}

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

Проблема быстрого действия газовых адсорбционных сенсоров микроконцентрации очень актуальна. Это объясняется тем, что диффузия аналита в тело адсорбента обратно пропорциональна его парциальному давлению, и при сверхмалых концентрациях это давление чрезвычайно мало. В данной работе рассмотрена возможность ускоренного определения микроконцентрации газа адсорбционным пьезорезонансным кварцевым сенсором. В общем случае одномерная диффузионная проницаемость молекул аналита в тело адсорбента описывается уравнениями Фика [1]. Для описания этого процесса воспользуемся формулой, описывающей диффузию газа в пластину толщиной L , которая в начальный момент времени $t = 0$ содержит газ с концентрацией $C_0 = 0$ и соприкасается с газовой средой с концентрацией газа C . Количество газа M , проникшего в единицу поверхности такого тела к моменту времени t , равно:

$$M = \frac{8}{\pi^2} CL \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2}{L^2} \pi^2 D t \right], \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии газа в тело адсорбента.

Распределение газа в каждый момент времени в этом теле симметрично относительно средней плоскости. Поэтому оно идентично распределению газа в пластине, одна из плоскостей которой граничит со средой с концентрацией C_0 , а другая со средой, в которую диффузия не происходит. Такое же распределение имеет место в теле адсорбента, сформированного на поверхности кварцевого сенсора (диффузией пара в пленку электродов, толщина которой составляет доли мкм, и в кварц пренебрегаем). Следовательно, для описания процесса диффузии газа можно применить формулу (1).

Как правило, в выражении (1) достаточно использовать одно-два первых экспоненциальных члена [2]. Здесь ограничимся одним, соответствующим $k = 0$.

Тогда поведение частоты f кварцевого сенсора в зависимости от времени t аппроксимируется экспонентой:

$$f(t) = f_0 \left(1 + \frac{8K}{\pi^2} C \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_0} \right) \right) \right), \quad (2)$$

где $\tau_0 = \frac{4L^2}{\pi^2 D}$ – постоянная экспоненциального переходного процесса, K – коэффициент относительной чувствительности сенсора к концентрации C , определяется при градуировке сенсора.

Продифференцируем выражение (2) и найдем производную по времени $f'_t(0)$ при $t = 0$:

$$f'_t(0) = 2f_0 K C \quad (3)$$

Отсюда следует, что значение концентрации C в рамках принятого приближения можно определять по первой производной по времени в начале процесса и формуле:

$$C = f'_t(0) / (2f_0 K) \quad (4)$$

Далее приведены результаты экспериментальных проверок описываемого подхода. На рис.1 приведены переходные процессы реакции кварцевого сенсора паров ацетона на воздействие паров концентрацией 10 и 100 ppm, аппроксимация начальных участков этих процессов. Из рис.1 следует, что переходные характеристики на начальных участках хорошо аппроксимируются кривыми низких порядков с ярко выраженными линейными членами.

На рис.2 приведен график зависимости первой производной от концентрации паров ацетона, на котором довольно четко прослеживается корреляция между этими параметрами.

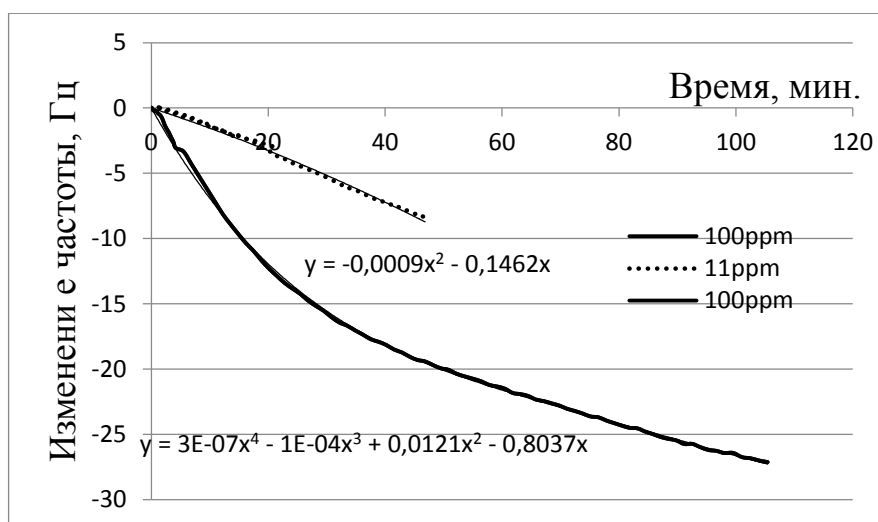


Рис.1. Переходный процесс изменения частоты сенсора при воздействии скачка концентрации паров ацетона 11 ppm (пунктир) и 100 ppm (сплошная)

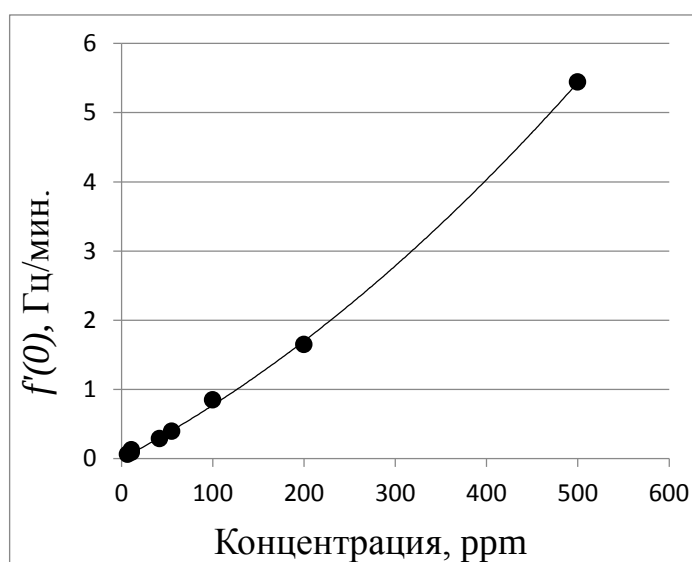


Рис.2. Зависимость производной от изменения частоты по времени при скачке концентрации паров ацетона от величины концентрации

Из полученных результатов следует, что, градуируя сенсор по величине первой производной по времени, можно повысить быстродействие получения результата измерения во столько раз, во сколько постоянная времени переходного процесса меньше, чем время его установления, т.е. в 3-5 раз.

Конечно, точность такого измерения ниже, чем традиционного с получением установившегося значения. Однако, когда это значение получено в течение нескольких часов, а порой и суток, надежность результата становится также неопределенным из-за влияния таких трудно контролируемых факторов, как

деградация адсорбента, старение резонатора, температурное влияние и т.д. Измерение очень малых концентраций аналитов порой не оставляет выбора.

Литература

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М., «Химия», 1974 г.. 272 с.
2. Симонов В.Н., Власов Д.А., Фомкин А.А., и др. Исследование влияния паров растворителей на реологические свойства и проницаемость бутадиен-стирольной пленки методом кварцевкristаллической акустогравиметрии. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2018, том 54, № 4, с. 339–347.

Угрозев В.В. (профессор Финансового университета при Правительстве РФ, доктор физ.-мат.наук):

Проблема быстрого действия газовых адсорбционных сенсоров микроконцентрации очень актуальна. В данной работе рассмотрена возможность ускоренного определения микроконцентрации газа адсорбционным пьезорезонансным кварцевым сенсором. Показано, что, градуируя сенсор по величине первой производной по времени, можно повысить быстродействие получения результата измерения

В качестве некоторых замечаний отмечу следующее:

Уравнение (1) должно быть скорректировано: 1) т.к. если $t \rightarrow \infty$, то $M \rightarrow 0$.

В уравнении (1) не описано C , которое появляется в тексте позднее. Не ясно как по размерности совпадают M -количество и CL .

Уравнение (3) не получается из (2), так как надо скорректировать производную.

На рис. 1 дважды присутствует 100 ppm.

Однако несмотря на отмеченные замечания данное сообщение актуально, соответствует тематике конференции и может быть полезно специалистам в области адсорбции.

И. А. Кировская (профессор Омского государственного технического университета, доктор хим. наук, заслуженный деятель науки и техники РФ):

Работа отличается оригинальностью подхода к решению затронутой проблемы – проблемы быстрого действия газовых адсорбционных сенсоров микропримесей и, что не менее важно, грамотностью изложения (за исключением незначительных описок).

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ АДсорбЕНТЫ РАСТИТЕЛЬНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПАРОВ СПГ В СИСТЕМАХ
АВТОНОМНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ**

Меньшиков И.Е., Фомкин А.А., Киселев М.Р., Романов Ю.А., Ширяев А.А.,
Школин А.В., Чугаев С.С., Петухова Г.А.

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

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, e-mail:
i.menshchikov@gmail.com*

Известно, что в процессе хранения сжиженного природного газа (СПГ), происходит его постепенное испарение в результате теплопритоков в криогенный резервуар с жидкостью (111 К) из окружающей среды. В случае отсутствия потребителя, пары СПГ попросту сбрасываются в окружающую среду с целью предотвращения повышения избыточного давления внутри криогенного резервуара и его разрушения, что приводит к значительным потерям ценного энергоресурса. Для решения этой проблемы целесообразно использовать специальные адсорбционные аккумуляторы высокой емкости [1], которые позволяют улавливать пары СПГ с возможностью их дальнейшего полезного применения в энергетических процессах.

На сегодняшний день известно, что наиболее эффективными адсорбентами для применения в системах адсорбционного аккумулирования природного газа метана являются активные угли (АУ) на основе сырья растительного происхождения [2], которые обладают пористой структурой, специально подобранной под условия решаемой задачи. Таким образом, разработка новых высокоактивных углеродных адсорбентов для эффективного улавливания паров СПГ является важной и актуальной задачей.

В работе осуществляли синтез АУ на основе скорлупы грецкого ореха методом физической активации в потоке CO_2 . Исходное сырье в дробленном виде с фракцией 0,5-1,5 мм помещали в печь дериватографа и осуществляли его карбонизацию и последующую активацию в потоке CO_2 при температуре 1173 К. С целью изучения процесса формирования пористой структуры активацию производили до различных степеней обгара – от 10 до 70% масс. (от начального веса карбонизата). Изучение параметров пористой структуры полученных образцов

(в зависимости от обгара) осуществляли на основе данных адсорбции стандартного пара азота при 77 К. На Рисунке 1 представлены зависимости удельного объема микропор и средней эффективной полуширины микропор (а), а также удельной поверхности по БЭТ и стандартной характеристической энергии адсорбции (б) образцов АУ.

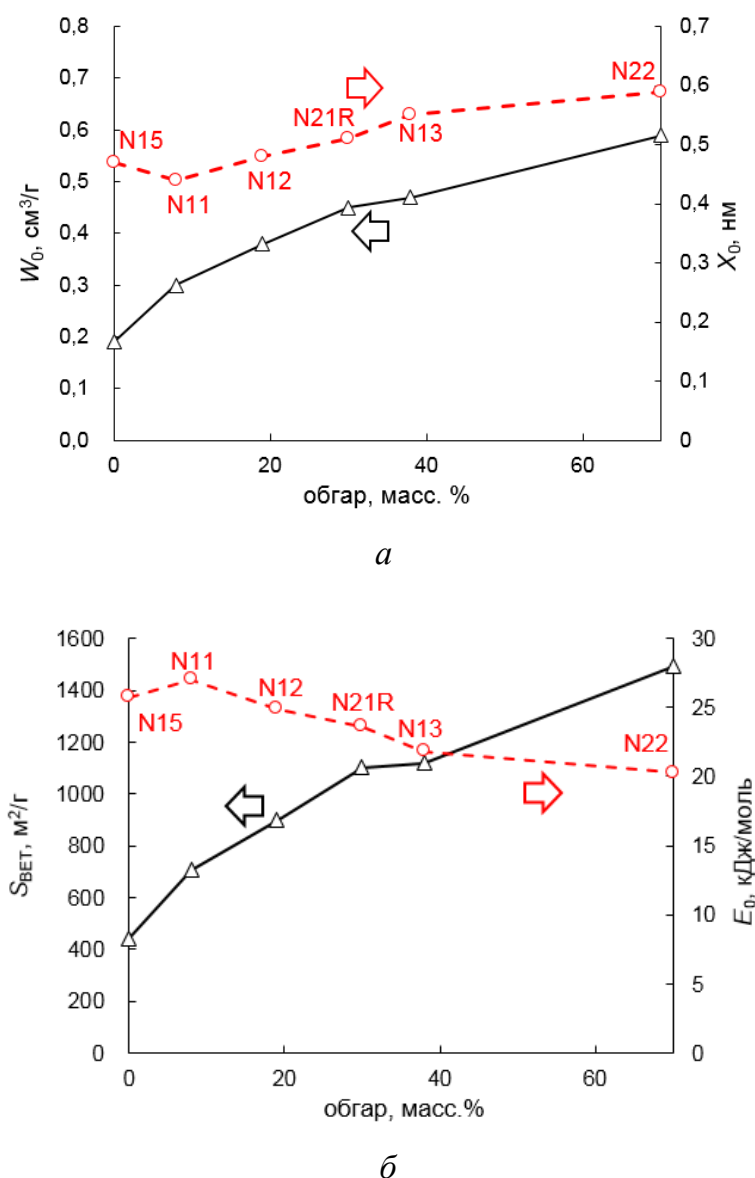


Рисунок 1. Зависимости удельного объема микропор и средней эффективной полуширины микропор (а), а также удельной поверхности по БЭТ и стандартной характеристической энергии адсорбции (б) образцов АУ на основе скорлупы грецких орехов от степени активации (обгара) карбонизированного материала в потоке CO₂ при температуре 1173 К (900°C).

С увеличением степени обгара от 0 до 30% наблюдается наиболее интенсивный рост объема микропор образцов W₀, а также удельной поверхности

по БЭТ – с 0,19 до 0,45 см³/г и с 442 до 1100 м²/г (без учета выпадающих образцов). После этого наблюдается незначительное снижение интенсивности развития пористости в интервале степени обгара от 30 до 45% и далее вновь происходит увеличение интенсивности развития пор, до обгара на уровне 70%. Максимально достигнутые значения объема микропор и удельной поверхности БЭТ достигнуты для образца N22 с обгаром 70% – 0,59 см³/г и 1492 м²/г, что является хорошим результатом для активных углей, предназначенных для аккумуляирования метана.

Что касается эффективного радиуса микропор x_0 , то его значение изменяется в большую сторону при увеличении степени обгара от величины 0,47 нм для исходного карбонизата (с обгаром 0%) до 0,59 нм для образца с обгаром 70%. Важно выделить следующий эффект, при увеличении степени обгара с 0 до 10% происходит незначительное снижение ширины микропор с 0,47 до 0,44 нм.

Образец N22, обладающий хорошо развитой микро- и мезо-пористостью, является перспективным адсорбентом, которые можно использовать в системах адсорбционного рециклинга паров СПГ в установках автономной газификации. Предварительные расчеты показали, что удельная емкость по метану N22 может достигать около 250 м³(НТД)/м³ при температуре 111 К и атмосферном давлении.

[1] A. Yu. Tsivadze, O. E. Aksyutin, A. G. Ishkov, I. E. Men'shchikov, A. A. Fomkin, A. V. Shkolin, E. V. Khozina, V. A. Grachev Porous carbon-based adsorption systems for natural gas (methane) storage. Russian Chemical Reviews, 2018, Vol. 87, No 10, 950-983.

[2] I.E. Men'shchikov, A. A. Fomkin, A.Yu. Tsivadze, A.V. Shkolin, E.M. Strizhenov and E.V. Khozina Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin, Adsorption, April 2017, Vol. 23, Issue 2-3, 327–339.

Доклад 88

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ПРОЛИВОВ НЕСИМЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.

*Лаборатория синтеза и исследования сорбентов, лаборатория физико-химических
основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: ivanpic4586@gmail.com,
eskuznetsova8@yandex.ru*

В современном мире в последние годы на первый план выходит экологический контроль технологических процессов и разумное природопользование с целью минимизации ущерба для окружающей среды. В свете этого, важнее всего становится поиск простых и надёжных способов контроля промышленных и технологических загрязнений. Одной из важных проблем России, как космической державы является контроль выбросов ракетного топлива – несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в процессе запуска ракетополносителей. НДМГ крайне неустойчиво на воздухе и трансформируется с образованием ряда крайне токсичных азотсодержащих соединений.

Авторами предложен простой способ мониторинга почв в месте проливов НДМГ с использованием газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Разработан метод экстракции продуктов трансформации в дихлорметан с последующим анализом. Показано, что благодаря высокой летучести большинства продуктов трансформации НДМГ и наличию библиотек масс-спектров данных соединений, анализ проводится быстро и может быть автоматизирован под задачи экологического мониторинга мест проливов по площади и во времени. Определён период полного разложения НДМГ по его гидрозону и кинетика накопления продуктов трансформации.

Разработанный метод позволит усилить контроль за выбросами токсичных продуктов трансформации ракетного топлива и улучшить экологическую обстановку вокруг российских космодромов.

Доклад 89

**АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭМИССИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА
ИЗ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ**

Т.А. Кулькова, А.Л. Пулин, 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

В работе изучены адсорбционные свойства активных углеродных и углеминеральных сорбентов, которые могут быть использованы в качестве наполнителя при создании новых функциональных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В качестве активного наполнителя апробирована серия сорбентов: мелкодисперсные порошки шунгита, сибунита, БАУ-7, углерода технического (ПМ-75) различного зернения.

Исследование структурно-энергетических характеристик проводили на специализированном анализаторе Autosorb iQ фирмы Quantachrome Instruments. Удельные площади поверхности и параметры пористой структуры определяли по изотермам стандартного пара азота при 77 К с использованием уравнений БЭТ, Дубинина-Радушкевича. Из экспериментальных изотерм адсорбции получены основные сведения о сорбционных свойствах и характере сорбции паров азота на сорбентах разной степени подготовки и фракционного состава.

В результате проведенного анализа данных получено, что образец активного угля БАУ-7 характеризуется наибольшими значениями удельного объема микропор $W_0 = 0.24 \text{ см}^3/\text{г}$, стандартной характеристической энергией адсорбции по бензолу $E_0 = 22.21 \text{ кДж/моль}$, радиуса микропор $x_0 = 0.54 \text{ нм}$, предельной величины адсорбции азота $a_0 = 6.95 \text{ ммоль/г}$, удельной поверхности по методу БЭТ $S_{\text{БЭТ}} = 597 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарного объема пор $W_S = 0.39 \text{ см}^3/\text{г}$, удельной поверхности мезопор $S_{\text{me}} = 85.6 \text{ м}^2/\text{г}$, и объема мезопор $W_{\text{me}} = 0.15 \text{ м}^3/\text{г}$.

В наших работах показано, что введение сорбционного наполнителя в карбамидоформальдегидную смолу, позволяет снизить эмиссию формальдегида в $2.5 \div 3$ раза, что обеспечивает получение экологически безопасных материалов.

**SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING COMPOUNDS BASED ON
LIDOCAINE**

Amirkhanashvili K.D., Zhorzholiani N.B., Metreveli L.A., Tsitsishvili V.G.,
Lomtadze O.G., and Khmaladze L.

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi State University,
31 Politkovskaia str., 0186, Tbilisi Georgia. amirhan@hotmail.com*

Increasing scientific evidence suggests that the purposeful synthesis and research of coordination compounds containing bio-metals and anesthesia drugs is interesting in the field of medical science and current pharmaceuticals. In the process of searching for new biologically active complexes in the role of ligands, Anesthetic preparations with pharmacological and therapeutic potential were selected. According to the chemical structure, local anesthetics are divided into two groups: esters and amides. Lidocaine belongs to the amide group. The presence of amide group causes the properties of substances to enter into hydrolysis reactions under the action of acids and alkalis. The presence of a tertiary nitrogen atom of organic bases (tertiary aliphatic amino group) limits the basic properties of ligands and the ability to enter into complexation reaction. Lidocaine [2-Diethylamino-N-(2,6-dimethylphenyl)acetamide hydrochloride monohydrate (Lid·HCl)] is one of the most generally used local anesthetics and peripheral analgesics in surgery, gynecology and dentistry. It is white crystalline powder readily soluble in water and ethanol and are used as a local anesthetic and cardiac antiarrhythmic, also for prophylaxis of sympathetic reaction during tracheal intubations. Lidocaine is present in European Pharmacopoeia in two forms: the free base, not very stable and characterized by a very low solubility in aqueous solution and the chloride salt, characterized by a very high solubility in aqueous solution and used generally for the preparation of injection solutions. To modify and improve solubility, stability and therefore efficacy of the free base, lidocaine is usually made available as salt. Continuing to study the complexing ability of lidocaine, methods were developed for the synthesis of new complexes in which the LidH^+ form is absent and lidocaine-base appears.

By mixing equimolar aqueous-acetone solutions of metal chlorides and anesthetic substance (I: I) in the presence of ether, compounds of the composition $\text{M} \cdot \text{Lid} \cdot \text{Cl}_2$ were obtained, where M-Co(II)(1), Ni(II)(2), Zn(II)(3), Mn(II)(4), Cu(II)(5), Cd(II)(6);

The complexes mainly stand out at room temperature, and some of them are obtained by evaporation of the mixture in a thermostat at 30–40°C. The coordination compounds characterized by elemental analysis, IR spectra, thermoanalytical TG-DTG/DTA and single-crystal X-ray diffraction methods. Thermal decomposition of each complex proceeds stepwise.

Anal.Calculated for **1**, $C_{14}H_{22}N_2OCl_2Co$:C 46.17; H 6.09; N 7.69;Cl 19.47;Co 16.18. found: C 45.89; H 5.82; N 7.23;Cl 19.11;Co15.88. Isolated yield 62%. Chemical formula of blue compounds are a $Co \cdot Lid \cdot Cl_2$.

Anal.Calculated for **2**, $C_{14}H_{22}N_2OCl_2Ni$:C 46.20; H 6.09; N 7.70;Cl 19.48;Ni 16.13. found: C 45.77; H 6.10; N 7.45;Cl 19.38;Ni 16.11. Isolated yield 60.5%. Chemical formula of green compounds are a $Ni \cdot Lid \cdot Cl_2$.

Anal.Calculated for **3**, $C_{14}H_{22}N_2OCl_2Zn$:C 45.37; H 5.98; N 7.56;Cl 19.13;Zn 17.64. found: C 45.21; H 5.68; N 7.44; Cl 18.90; Zn 17.39. Isolated yield 62%. Chemical formula of white compounds are a $Zn \cdot Lid \cdot Cl_2$.

Anal.Calculated for **4**, $C_{14}H_{22}N_2OCl_2Mn$:C 46.68; H 6.16; N 7.78;Cl 19.48;Mn 15.25. found: C 46.17; H 5.98; N 7.53;Cl 19.42;Mn 15.08. Isolated yield 60.5%. Chemical formula of *მძივფერო-ბეჭო* compounds are a $Mn \cdot Lid \cdot Cl_2$.

Anal.Calculated for **5**, $C_{14}H_{22}N_2OCl_2Cu$:C 45.59; H 6.01; N 7.59;Cl 19.23;Cu 17.23. found: C 45.42; H 5.48; N 7.33;Cl 18.75;Cu17.18. Isolated yield 63%. Chemical formula of green compounds are a $Cu \cdot Lid \cdot Cl_2$.

Anal.Calculated for **6**, $C_{14}H_{22}N_2OCl_2Cd$:C 40.26; H 5.31; N 6.70;Cl 16.98;Cd 26.91. found: C 39.78; H 5.13; N 6.42;Cl 16.75;Cd 26.15. Isolated yield 65.5%. Chemical formula of white compounds are a $Cd \cdot Lid \cdot Cl_2$.

The compounds are insoluble in water and form suspensions in alcohol and acetone.

The melting point is in the range of 176-212 ° C. The composition and individuality of the synthesized coordination compounds are established using microelement analysis, X-ray diffraction and measurement of the melting point..

The IR spectrum of $Lid \cdot HCl \cdot H_2O$ also demonstrates two narrow peaks at 3460 and 3390 cm^{-1} due to O– stretching vibrations in hydrogen-bonded water molecules, these peaks are also visible in the spectra of lidocaine complexes. Comparison of the spectra of free ligands and compounds shows a shift towards lower frequencies of the I-amide band ($\nu C=O$), towards higher frequencies of the II-amide band, which is a direct evidence of the

coordination bond between the metal and the CO group. The disappearance of the band in the spectra of the complexes with a maximum of 2773 cm^{-1} , which exists in the spectra, is possibly related to the stretching vibrations of methylene groups located in the vicinity of nitrogen, which has an unshared electron pair. This fact shows that the metal is also coordinated with nitrogen by the tertiary amino group. The assumption is confirmed when considering the IR spectra in the region of $140\text{--}400\text{ cm}^{-1}$: the band existing in the Lid spectrum disappears with a maximum of 200 cm^{-1} and 3 new bands appear with maxima of 372 cm^{-1} M-N; 346 cm^{-1} , M-O and 308 cm^{-1} , M-Cl, respectively.

This work was supported by the Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (SRNSFG). Project FR-18-3889

В.Г. Шевченко (з.н.с. Институт химии твердого тела УрО РАН доктор хим. наук):

В работе приведены результаты синтеза и исследований координационных соединений представляющих интерес в медицине и фармакологии. Полученные соединения аттестованы с использованием микроэлементного анализа, рентгеновско-дифракционным методом и методом определения точки плавления, инфрокрасной спектроскопии. Показано, что металл координационно связан с азотом в составе известного анальгетика и анестезирующего средства (Lidokaine). Представленная работа, несмотря на отсутствие данных о токсикологических свойствах синтезированных координационных соединений с Co(II)(1), Ni(II)(2), Zn(II)(3), Mn(II)(4), Cu(II)(5), Cd(II)(6) представляет несомненный интерес.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрамова И.М.	126	Горбунов А.М.	156,194
Акименко С.С.	16	Горбунов В.А.	16
Акулинин Е.И.	38	Горянская В.А.	276
Алехина М.Б.	145,149, 171,218	Горшкова Н.А.	202
Алябышев С.В.	120,124,126	Гумеров М.Р.	4
Андреев В.Н.	66	Гурьянов В.В.	120,124,126
Аникеева И.В.	73,84,205	Гусев А.Ф.	178
Анисимов М.В.	163	Гутникова М.А.	81
Артамонова С.Д.	54,56		
Анциферова Д.С.	90	Дацко Т.Я.	59,63
Афинеевский А.В.	47,267	Дворецкий Д.С.	38
Архилин М.А.	202,255	Дворецкий С.И.	38
Аюпов А.Б.	274	Денисова К.О.	243
		Дзязько Ю.С.	259
Батанов А.А.	240, 276	Джессу С.Л.-И.	141
Бельская О.Б.	76,205	Джига А.М.	167
Бельчинская Л.И.	163	Динь Тьен Нгуен	134
Беляк А.А.	124	Дударев В.И.	93
Богданович Н.И.	90,101,202,255	Дударев Д.И.	93
Богдановская В.А.	66	Дударева Г.Н.	128
Боголицын К.Г.	202	Дудоладов А.О.	145,218
Бондарева Л.Г.	143		
Боровикова Л.Н.	209,	Жигалова О.Л.	184
Бровко О.С.	202	Житов С.И.	128
Буряк А.К.	292,301,302	Жужукин К.В.	163
Бусев С.А.	250		
		Зайцев Д.С.	98
Васильев А.В.	267	Зайцева Е.С.	13,24
Вахрушев Н.Е.	141	Запевалова Е.С.	87
Веденяпина М.Д.	76	Зеленин П.Г.	285
Везенцев А.И.	134	Зеленцов В.И.	59,63
Волков А.В.	41		
Волков А.Я.	209	Иванец А.И.	34,181, 184, 279
Войлошников Г.И.	122	Иваненко В.И.	
Вольфкович Ю.М.	117, 131, 259	Иванов А.Г.	218
Высоцкий В.В.	250	Ивахнов А.Д.	202
		Измайлов Р.Р.	205
Гадзаов А.Ф.	250	Ильин А.А.	240,243,276
Гаркушина И.С.	209	Ильин А.П.	240,243,276
Гвоздева Е.Е.	13	Иринчинова Н.В.	128
Голубятников О.О.	38		
Гуляева Т.И.	73,84	Кардаш М.М.	131
Головачёва Н.Е.	126	Каптакоев В.О.	287

Кировская И.А.	223, 232	Некрасова Н.А.	112,279,283
Киселев М.Р.	298	Немчинов Ю.М.	56
Китикова Н.В.	34,279	Никитин К.А.	47, 267
Князева М.К.	196	Новиков А.К.	156,160
Козлитин Е.А.	112	Новикова Л.А.	163
Кондриков Н.Б.	105		
Кондруцкий Д.А.	283	Огенко В.М.	259
Кононенко Н.А.	131	Огурцова Д.Н.	71
Корниенко Н.В.	71	Омельяненко Л.В.	145
Королёв Н.В.	79,120,122,124,126	Опанасенко О.Н.	184
Коротких Е.М.	209	Отырба Г.Г.	145
Кряжев Ю.Г.	73,76,84,87,205		
Кузнецова Е.С.	301	Паламарчук И.А.	202
Кузнецова Т.А.	4	Петухова Г.А.	298,302
Кузнецова Т.Ф.	181, 184	Писарев О.А.	209
Кузьмин В.И.	250	Подвизников М.Л.	153, 191
Кулайшин С.А.	76	Подъячева О.Ю.	87
Кулькова Т.А.	302	Пожидаев Ю.Н.	178
Курилкин А.А.	81, 120,122,124	Полунин К.Е.	44
Кустов Л.М.	187	Полунина И.А.	44
		Полякова И.Я.	156,160
Лавренов А.В.	71	Помазкина О.И.	178
Ларин А.В.	44	Попов Д.С.	240
Лебедева О.Е.	264	Попов И.В.	27
Лукша О.В.	184	Потапов В.В.	
		Прибылов А.А.	49,54, 56, 57,213
Макаревич Н.А.	101	Прозоров Д.А.	47,267
Макарищева Д.Д.	218	Прозорович В.Г.	
Маслова М.В.	279	Прохорова А.В.	81,126
Мелехов В.И.	90	Пулин А.Л.	30,49,54,56,57,19 6,199,302
		Пыцкий И.С.	301
Мельгунов М.С.	274	Пьянова Л.Г.	71
Мельгунова Е.А.	274		
Меньщиков И.Е.	30, 49, 51,199,298	Райская Е.А.	76
Милютин В.В.	112,279,283,285, 287	Ревина А.А.	250
Михалин А.А.	131	Решетникова Ю.А.	145, 218
Михаленко И.И.	141,194	Романов Ю.А.	298
Моргун Н.П.	105	Ростокин В.И.	66
Морозова Е.М.	156	Ротко В.О.	153
Морозова С.С.	126	Рощина Т.М.	109, 187
Мудрук Н.В.	279	Румянцев Р.Н.	240,243,276
Мурдмаа К.О.	213	Рыльцова И.Г.	264
Мухин В.М.	79,81,120,122,124,126	Рычагов А.Ю.	131
		Рябина А.В.	271

Саука Ю.Д.	181, 184	Цветнов М.А.	105
Самонин В.В.	153, 191	Цивадзе А.Ю.	156, 160,196
Самсонова В.В.	255	Ципляев С.В.	131
Симонов В.Н.	294	Цыганков П.Ю.	145
Соколовский П.В	134		
Соловей В.Н.	191	Чирков Ю.Г.	66
Соловцова О.В.	196,199	Чугаев С.С.	51,298
Сосенкин В.Е.	131,259	Чугреев А.Л.	27
Спиридонова Е.А.	153, 191	Чумак К.А.	145
Стрельцова Е.А.	167		
Суворова О.В.	250	Шабанов М.П.	156, 160
Сухачев Я.П.	47	Шалыгина Е.С.	194
Сушкова К.А.	240	Шарейко А.Ю.	34
		Шашкова И.Л.	34,279
Тарасенко Е.А.	264	Шевченко В.Г.	271
Твардовский А.В.	98	Ширяев А.А.	298
Тегина О.Я.	187	Шкирская С.А.	131
Титова В.Н.	160	Школин А.В.	30, 49, 51,196,199,298
		Шония Н.К.	109,187
Ткаченко О.П.	187	Шубина Н.А.	126
Товбин Ю.К.	9, 13, 24		
Толмачев А.М.	4	Эльтеков А.Ю.	139,292
Тренихин М.В.	205	Эльтеков Ю.А.	139
Третьяков С.И.	101		
Тытик Д.Л.	250	Явич А.А.	160
		Яковлев В.Ю.	30
Убаськина Ю.А.	171		
Угрозов В.В.	41		
Устинов Е.А.	16		
Фидченко М.М.	145		
Филатова Е.Г.	178		
Фоменков П.Е.	4		
Фомкин А.А.	30,49,51,54,56,57,98,1 96,199,298		
Фридман А.Я.	156, 160		
Харитонов Т.В.	44		
Хвиюзова	90		
(Романенко) К.А.			
Хоай Тьяу Нгуен	134		
Ходосова Н.А.	163		
Хозина Е.В.	196, 199		

AUTHOR INDEX

Amirkhanashvili K.D.	303
Amiridze Z.	175
Dolaberidze N.M.	175
Khmaladze L.	303
Lomtadze O.G.	303
Metreveli L.A.	303
Mirdzveli N.	175
Miyahara M.	20
Nijaradze M.	175
Tanaka H.	20
Tsitsishvili V.G.	175,303
Ustinov E.A.	20
Zhorzholiani N.B.	303

СОДЕРЖАНИЕ		Стр.
1	Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Фоменков П.Е., Гумеров М.Р. ТЕОРИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКИХ ДЛЯ АДСОРБТИВОВ	4
2	Товбин Ю.К. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТРЕХ-АГРЕГАТНЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ И ВНУТРЕННИЕ ДЕФОРМАЦИИ АДСОРБЕНТОВ	9
3	Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПАР – ЖИДКОСТЬ В ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ	13
4	Устинов Е.А., Горбунов В.А., Акименко С.С. ТЕРМОДИНАМИКА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧИВАНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	16
5	Ustinov E.A., Tanaka H., Miyahara M. LOW-TEMPERATURE HYDROGEN ADSORPTION ON GRAPHITE: EXPERIMENTAL STUDY AND MOLECULAR SIMULATION	20
6	Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. МОДЕЛИРОВАНИЕ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА И РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ СОГЛАСОВАННЫХ СО СКОРОСТЯМИ АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ	24
7	Чугреев А.Л., Попов И.В. ДЕДУКТИВНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МЕХАНИКА АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА	27
8	Школин А.В., Фомкин А.А., Меньшиков И.Е., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ Н-ОКТАНА В ПОРАХ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА AP-B	30
9	Китикова Н.В., Иванец А.И., Шашкова И.Л., Шарейко А.Ю. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ФОСФАТНЫХ СОРБЕНТОВ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	34
10	Акулинин Е.И., Голубятников О.О., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В ЦИКЛИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ УСТАНОВКАХ ОБОГАЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ	38
11	Угрозов В.В., Волков А.В. ГАЗОПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ КОМПОЗИЦИОННУЮ МЕМБРАНУ С УЧЕТОМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ГАЗА ЧЕРЕЗ ПОРИСТУЮ ПОДЛОЖКУ	41

12	Харитонов Т.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Ларин А.В. ОПИСАНИЕ ВХОДНОГО СИГНАЛА В ГАЗОВОЙ ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ	44
13	Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Никитин К.А., Сухачев Я.П. РАСЧЁТ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ПО ДАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТЕПЛОТАМ ВОДОРОДА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА	47
14	Фомкин А.А., Прибылов А.А., Пулин А.Л., Школин А.В., Меньщиков И.Е. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ НА АДСОРБЦИЮ ВОДОРОДА	49
15	Чугаев С.С., Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛЯТОРА В СИСТЕМАХ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА	51
16	Прибылов А.А., Артамонова С.Д., Пулин А.Л., Фомкин А.А. АДСОРБЦИЯ ПРОПАНА НА СУПЕРАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С ВЫСОКИМ ОБЪЕМОМ МИКРОПОР	54
17	Артамонова С.Д., Прибылов А.А., Пулин А.Л., Немчинов Ю.М., Фомкин А.А. АДСОРБЦИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ ПРОПАНА И МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С ШИРОКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОР ПО РАЗМЕРАМ	56
18	Прибылов А.А., Пулин А.Л., Фомкин А.А. АДСОРБЦИЯ ЭТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С БИМОДАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ МИКРОПОР ПО РАЗМЕРАМ	57
19	Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Смолянский А.С. МОДЕЛИ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ФОСФАТ-ИОНОВ НА ДИАТОМИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ГИДРОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ	59
20	Зеленцов В.И. Дацко Т.Я., Смолянский А.С. КИНЕТИКА СОРБЦИИ ФТОРА МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПРИРОДНЫМ СОРБЕНТОМ	63
21	Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И., Богдановская В.А. ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫЙ АККУМУЛЯТОР. РЕГУЛЯРНАЯ БИПОРИСТАЯ МОДЕЛЬ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА	66
22	Пьянова Л.Г., Корниенко Н.В., Огурцова Д.Н., Лавренов А.В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С БИОСПЕЦИФИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	71

КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ

- | | | |
|----|--|-----|
| 23 | Кряжев Ю.Г., Аникеева И.В., Гуляева Т.И.
СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С
РЕГУЛИРУЕМЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА | 73 |
| 24 | Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д., Райская Е.А., Бельская О.Б.,
Кряжев Ю.Г.
ПРИМЕНЕНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ АДсорбЦИИ
2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ | 76 |
| 25 | Мухин В.М., Королёв Н.В.
АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ –
НОВАЯ ПЕРСПЕКТИВА УГЛЕАДСОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В
РОССИИ | 79 |
| 26 | Мухин В.М., Гутникова М.А., Курилкин А.А., Прохорова А.В.
НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМ ГАЗООЧИСТКИ
АЭС | 81 |
| 27 | Аникеева И.В., Гуляева Т.И., Кряжев Ю.Г.
СИНТЕЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЩЕЛОЧНОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК | 84 |
| 28 | Запевалова Е.С., Подъячева О.Ю., Кряжев Ю.Г.
СИНТЕЗ НОВОГО НАНОКОМПОЗИТА С АЗОТ-СОДЕРЖАЩИМИ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ, ВСТРОЕННЫМИ В
ПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ | 87 |
| 29 | Хвиюзова (Романенко) К.А., Богданович Н.И., Анциферова Д.С.,
Мелехов В.И.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ДЛЯ
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ЕЛОВЫХ ОПИЛОК | 90 |
| 30 | Дударев В.И., Драгунский А.В., Дударев Д.И.
НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ ИЗ ПРИРОДНЫХ
КАМЕННЫХ УГЛЕЙ | 93 |
| 31 | Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А.
АДсорбЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА
ФАС-3 ПРИ АДсорбЦИИ БЕНЗОЛА | 98 |
| 32 | Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Третьяков С.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ ПАРОВ АКТИВНЫМ
ДРЕВЕСНЫМ УГЛЕМ | 101 |
| 33 | Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б. | 105 |

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕНА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ
АДСОРБЦИИ НА АУВ «АКТИЛЕН-Б» В УСЛОВИЯХ НАВЯЗАННОГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

- | | | |
|-----------|--|------------|
| 34 | Рощина Т.М., Шония Н.К.
ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА НАНОПОРИСТЫХ И ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛАХ | 109 |
| 35 | Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.
СОВРЕМЕННЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ | 112 |
| 36 | Вольфкович Ю.М.
АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ КАК ЭЛЕКТРОНО- ИОНООБМЕННИКИ,
ОБЛАДАЮЩИЕ ГИДРОФИЛЬНО- ГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ | 117 |
| 37 | Мухин В.М., Курилкин А.А., Гурьянов В.В., Алябышев С.В.,
Королёв Н.В.
ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ МУСОРΟΣЖИГАТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ | 120 |
| 38 | Мухин В.М., Войлошников Г.И., Королёв Н.В., Курилкин А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АКТИВНОГО
УГЛЯ МАРКИ УПК НА ОСНОВЕ УГЛЕПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ В
ЗОЛОТОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ | 122 |
| 39 | Мухин В.М., Бемяк А.А., Королёв Н.В., Курилкин А.А., Гурьянов В.В.,
Алябышев С.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ
ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ | 124 |
| 40 | Мухин В.М., Головачёва Н.Е., Абрамова И.М., Прохорова А.В.,
Морозова С.С., Шубина Н.А., Гурьянов В.В., Королёв Н.В.,
Алябышев С.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В
ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ СОРТИРОВКИ | 126 |
| 41 | Иринчинова Н.В., Дударева Г.Н., Житов С.И.
СОРЕБЦИОННАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ
РУД | 128 |
| 42 | Вольфкович Ю.М., Михалин А.А., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е.,
Кардаш М.М., Кононенко Н.А., Ципляев С.В., Шкирская С.А.
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ МОЗАИЧНЫХ КАТИОНО-
АНИОНО-ОБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ С УГОЛЬНЫМИ
ЭЛЕКТРОДАМИ | 131 |
| 43 | Динь Тьен Нгуен, Везенцев А.И., Соколовский П.В., Хоай Тьяу Нгуен
АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО
ОТНОШЕНИЮ К ФЕНОЛУ, РАСТВОРЕННОМУ В ВОДНОЙ СРЕДЕ | 134 |

44	Эльтеков А.Ю., Эльтеков Ю.А. АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ	139
45	Вахрушев Н.Е., Джессу С.Л.-И., Михаленко И.И. АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА КОМПОЗИТНОМ СОРБЕНТЕ ZrO_2 –АУ	141
46	Бондарева Л.Г. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ ГЕРБИЦИДОВ КЛАССА СУЛЬФОМОЧЕВИН	143
47	Алехина М.Б., Дудолодов А.О., Чумак К.А., Решетникова Ю.А., Цыганков П.Ю. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ АРГОНА ИЗ ВОЗДУХА	145
48	Фидченко М.М., Омельяненко Л.В., Отырба Г.Г., Алехина М.Б. АДСОРБЦИЯ НЕОНОЛА НА УГЛЕРОДОМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ	149
49	Спиридонова Е.А., Ротко В.О., Подвизников М.Л., Самонин В.В. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНАМИ	153
50	Шабанов М.П., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Горбунов А.М. СОРБЦИЯ КИСЛОТ, ГИДРОКСИДОВ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СЛОИ АКТИВНОГО УГЛЕРОДА С ПРИВИТЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ N- ЭТАНОЛЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ НА ПВХ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	156
51	Шабанов М.П., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Явич А.А., Титова В.Н., Новиков А.К., Полякова И.Я. СЛОИ АКТИВНОГО УГЛЕРОДА С ПРИВИТЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ N-ЭТАНОЛЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ НА ПВХ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАК СОРБЦИОННО АКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ	160
52	Ходосова Н.А., Анисимов М.В., Бельчинская Л.И., Новикова Л.А., Жужукин К.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОЛИ МАГНИТОАКТИВАЦИИ НА РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ КЛИНОПТИЛОЛИТА	163
53	Стрельцова Е.А., Джига А.М. СОРБЦИЯ КАТИОННЫХ ПАВ БЕНТОНИТОМ	167

54	Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ЭОЗИНА Н НА ДИАТОМИТЕ	171
55	Dolaberidze N.M., Tsitsishvili V.G., Mirdzveli N.A., Nijaradze M.O., Amiridze Z.S. ALUMINOSILICATE GEL FOR OBTAINING NaX ZEOLITE	175
56	Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Гусев А.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА(II) И ХРОМА(III) МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ	178
57	Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И., Саука Ю.Д. ФОРМИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОЙ НАНОФАЗЫ В МЕЗОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОСИЛИКАТАХ ТИПА M41S	181
58	Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И., Опанасенко О.Н., Жигалова О.Л., Лукша О.В., Саука Ю.Д. СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА ПОСРЕДСТВОМ БИТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА	184
59	Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я., Ткаченко О.П., Кустов Л.М. ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СИЛИКАГЕЛЯХ. АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА	187
60	Соловей В.Н., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБИРУЮЩИЕ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ ОСУШКИ ГАЗОВЫХ СРЕД	191
61	Шалыгина Е.С., Михаленко И.И., Горбунов А.М. АДСОРБЦИЯ НИТРОФЕНОЛА НА КСЕРОГЕЛЯХ TiO ₂ И Ag-TiO ₂ , ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗНЫХ ПРЕКУРСОРОВ	194
62	Князева М.К., Соловцова О.В., Пулин А.Л., Школин А.В., Хозина Е.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ Cu-BTC	196
63	Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Школин А.В., Хозина Е.В., Фомкин А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ МОФ НА ИХ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	199
64	Горшкова Н.А., Бровко О.С., Боголицын К.Г., Богданович Н.И., Паламарчук И.А., Ивахнов А.Д., Архилин М.А. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИОАКТИВНОГО АЭРОГЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ	202
65	Бельская О.Б., Аникеева И.В., Тренихин М.В., Измайлов Р.Р., Кряжев Ю.Г.	205

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II)
НА ПОЛИВИНИЛЕНЕ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ
СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

- | | | |
|----|--|-----|
| 66 | Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С., Коротких Е.М., Волков А.Я.,
Писарев О.А. | 209 |
| | СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКС
НАНОЧАСТИЦ VI C B-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ | |
| 67 | Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. | 213 |
| | АДСОРБЦИЯ И ИЗОСТЕРИЧЕСКИЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбции ГАЗОВ В
ПОЛИМЕРНЫХ АДсорбЕНТАХ | |
| 68 | Решетникова Ю.А., Алехина М.Б., Макарищева Д.Д., Дудолодов А.О.,
Иванов А.Г. | 218 |
| | МОНОМОДАЛЬНЫЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ ДЛЯ
АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ | |
| 69 | Кировская И.А. | 223 |
| | ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДсорбЕНТОВ $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ | |
| 70 | Кировская И.А. | 232 |
| | ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АДсорбЕНТОВ НА
ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ZnS-CdTe | |
| 71 | Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Попов Д.С., Ильин А.А., Ильин А.П.,
Сушкова К.А. | 240 |
| | ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНОГО Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРА,
ПРОМОТИРОВАННОГО МАГНИЕМ | |
| 72 | Денисова К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П. | 243 |
| | КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФЕРРИТА КОБАЛЬТА | |
| 73 | Тытик Д.Л., Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Бусев С.А., Высоцкий В.В.,
Суворова О.В., Ревина А.А. | 250 |
| | НЕРАВНОВЕСНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПЕРИОД ИНДУКЦИИ
ПРИ ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В
ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНОЙ СИСТЕМЕ | |
| 74 | Архилин М.А., Богданович Н.И., Самсонова В.В. | 255 |
| | СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ГЕМАТИТА | |
| 75 | Дзязько Ю.С., Огенко В.М., Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е. | 259 |
| | ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АДсорбЕНТ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ
ГИДРАТИРОВАННЫЙ ОКСИД ЦИРКОНИЯ И ОКИСЛЕННЫЙ ГРАФЕН | |

76	Тарасенко Е.А., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е. ИЕРАРХИЧЕСКИЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ	264
77	Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Васильев А.В. СЕЛЕКТИВНОСТЬ АДсорбции АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ ЯДОВ НА АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ	267
78	Рябина А.В., Шевченко В.Г. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции АЗОТА НА ПОРОШКАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОГЕЛЕМ ВАНАДИЯ	271
79	Мельгунов М.С., Аюпов А.Б., Мельгунова Е.А. ОСОБЕННОСТИ АДсорбции N ₂ И O ₂ ПРИ 77К В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 0.001 - 800 ТОРР НА НЕПОРИСТЫХ Al ₂ O ₃ , TiO ₂ И CeO ₂	274
80	Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Горянская В.А., Ильин А.А., Ильин А.П. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОЛИБДАТОВ ХРОМА (III) ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ	276
81	Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Маслова М.В., Мудрук Н.В., Милютин В.В., Некрасова Н.А. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ТЕКСТУРНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФОСФАТОВ Ti-Ca-Mg	279
82	Милютин В.В., Некрасова Н.А., Кондруцкий Д.А. СОрбЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ⁹⁰ У ДЛЯ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ	283
83	Зеленин П.Г., Милютин В.В. ИЗВЛЕЧЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СОрбЕНТАМИ	285
84	Каптак В.О., Милютин В.В. НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ	287
85	Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. АДсорбЦИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ	292
86	Симонов В.Н. КИНЕТИКА АДсорбЦИИ И БЫСТРОДЕЙСТВИЕ КВАРЦЕВЫХ АДсорбЦИОННЫХ СЕНСОРОВ	294
87	Меньшиков И.Е., Фомкин А.А., Киселев М.Р., Романов Ю.А., Ширяев А.А., Школин А.В., Чугаев С.С., Петухова Г.А. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ АДсорбЕНТЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПАРОВ СПГ В СИСТЕМАХ	298

АВТОНОМНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ

88	Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ПРОЛИВОВ НЕСИМЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА	301
89	Кулькова Т.А., Пулин А.Л., Петухова Г.А., Буряк А.К. АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭМИССИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ	302
90	Amirkhanashvili K.D., Zhorzholiani N.B., Metreveli L.A., Tsitsishvili V.G., Lomtadze O.G., Khmaladze L. SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING COMPOUNDS BASED ON LIDOCAINE	303
91	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	304
92	AUTHOR INDEX	307
93	СОДЕРЖАНИЕ	308

**Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах:
всероссийский интернет-симпозиум с международным участием.
14-18 октября, 2019, Москва, Россия. Материалы интернет-симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН,
2019. – 316с. ISBN 978-5-4465-2561-4**

ISBN 978-5-4465-2561-4



9 785446 525614 >

Подписано в печать 20.11.2019 г.
Формат 60х84/16

Усл. печ. л. 18,37. Тираж 100 экз.
Заказ № 27

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук