

**ФАНО РОССИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

---

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



**III Всероссийская конференция  
*с международным участием***

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ДСОРБЦИИ**  
*(к 115 – летию академика М.М. Дубинина)*

**Материалы конференции  
17 -21 октября 2016 года, Москва, Россия**

**Конференция проводится при финансовой поддержке РФФИ  
(Проект № 16-03-20766 Г)**

**Партнер конференции: ОАО «Русредмет»**



**Москва – Клязьма  
2016**

**ФАНО РОССИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

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



**III Всероссийская конференция  
*с международным участием***

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ДСОРБЦИИ**  
*(к 115 – летию академика М.М. Дубинина)*

**Материалы конференции  
17 -21 октября 2016 года, Москва, Россия**

**Конференция проводится при финансовой поддержке РФФИ  
(Проект № 16-03-20766 Г)**

**Партнер конференции: ОАО «Русредмет»**



**Москва – Клязьма  
2016**

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ**  
*(к 115-летию со дня рождения М.М. Дубинина)*

Материалы III Всероссийской конференции с международным участием,  
17-21 октября 2016 г., Москва-Клязьма, Россия

В сборнике представлены материалы III Всероссийской конференции «Актуальные проблемы адсорбции», посвященной 115-летию со дня рождения выдающегося российского физико-химика академика М.М. Дубинина, внесшего большой вклад в развитие науки об адсорбционных явлениях. Работы отражают последние достижения в области теории адсорбции, состояний адсорбционных систем, синтеза, изучения свойств и применения новых углеродных и минеральных адсорбентов, цеолитов, силикагелей, композитных материалов с использованием фуллеренов и нанотрубок, металлоорганических каркасных структур (MOF-структур), адсорбентов для различных отраслей промышленности, экологии и медицины.

Рассмотрены проблемы кинетики и динамики адсорбции в различных условиях, неинертность адсорбентов, результаты расчетов параметров адсорбционных процессов и термодинамических характеристик адсорбции, в том числе в области высоких давлений. Обсуждаются результаты компьютерного моделирования адсорбционных процессов, 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, численного моделирования адсорбционных процессов.

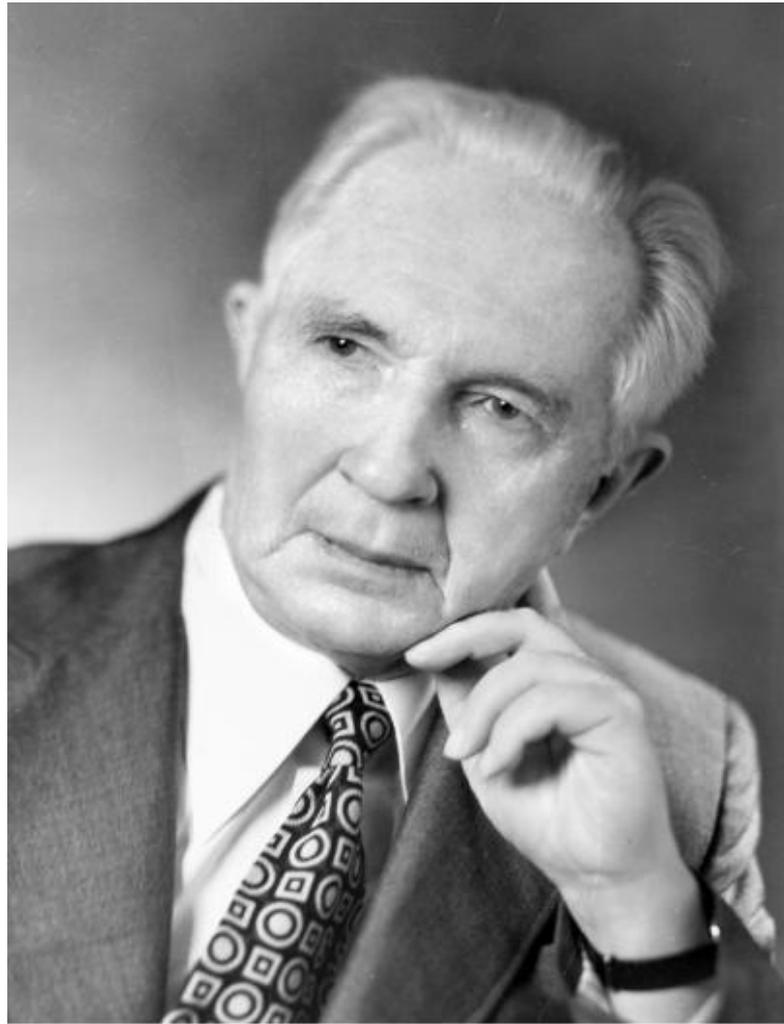
Приведенные в тезисах результаты представляют интерес для широкого круга химиков, физиков, инженеров-работников научно-исследовательских институтов и вузов, аспирантов и студентов, работающих в области изучения и применения адсорбционных процессов, синтеза адсорбентов, пористых функциональных материалов,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

III Всероссийская конференция «Актуальные проблемы адсорбции» проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект № 16-03-20766 Г. Партером III Всероссийской конференции «Актуальные проблемы адсорбции» являются ООО «НПК «Русредмет».

Ответственные за выпуск:

Академик А.Ю. Цивадзе,  
доктор физико-математических наук А.А. Фомкин,  
кандидат химических наук Г.А. Петухова,  
кандидат физико-математических наук Е.В. Хозина

© Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН



*Мих. Дубинин*

**1901 – 1993**

## **АКАДЕМИК МИХАИЛ МИХАИЛОВИЧ ДУБИНИН (1901 – 1993)**

Выдающийся физико-химик, ученый с мировым именем, организатор науки, педагог и общественный деятель, Герой Социалистического Труда, академик Михаил Михайлович Дубинин родился 1-го января 1901 года. В 2016 году отмечается 115 - ление со дня его рождения. Трудовая деятельность М.М. Дубинина началась преподавателем МВТУ им. Н.Э Баумана. На протяжении многих лет он был профессором, руководителем Лаборатории химической защиты Военной академии химической защиты. В 1943 году М.М. Дубинин был избран действительным членом Академии наук СССР.

За научные достижения в области физической химии, адсорбции, синтеза сорбентов, создания средств противохимической защиты войск Советской армии, М.М. Дубинин был удостоен двух Сталинских премий (1942 и 1950 гг.)

В 1946 году в ИФХ АН СССР под его руководством была создана Лаборатория сорбционных процессов, расширенная позже в Отдел, состоящий из нескольких лабораторий. М.М. Дубинин возглавил исследования по термодинамике, кинетике, динамике сорбционных процессов и структуре сорбентов. Им была создана широко известная в России и за рубежом Теория объемного заполнения микропор, успешно применяемая для решения разнообразных научных и практических задач в процессах адсорбционного взаимодействия веществ с поверхностью твердых тел.

М.М. Дубинин научно обосновал и предложил рациональную классификацию адсорбентов по структурным типам, которая легла в основу классификации, принятой в 1972 г. Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC).

М.М. Дубинин отдавал много сил и энергии педагогической, научно-организационной и общественной работе. Им было подготовлено более 100 кандидатов наук. Он был руководителем и консультантом более 30 докторов наук.

По инициативе М.М. Дубинина при Президиуме АН СССР была создана Комиссия по цеолитам, преобразованная затем в Научный совет по синтезу, изучению и применению адсорбентов АН СССР, который координировал всю научную и практическую работу по синтезу, исследованию и применению адсорбентов в важнейших отраслях промышленности страны, газо- и нефтепереработке, тонкой химии, экологии и медицины.

Как ученый, М.М. Дубинин отличался высокой эрудицией, глубокими знаниями, исключительным трудолюбием, работоспособностью, принципиальностью в сочетании с неизменной доброжелательностью. Жизненный путь М. М. Дубинина являет собой яркий пример самоотверженного служения науке и обществу.

М.М. Дубинин ушел из жизни 13 июля 1993 года. Созданная им научная школа продолжает развиваться, и его многочисленные ученики и последователи не только в России, но и во всем мире продолжают дело, которому М.М. Дубинин посвятил всю свою прекрасную жизнь.

*А.Ю. Цивадзе, А.А. Фомкин, Г.А. Петухова*

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИИ

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

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*119992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3.*

*E-mail: amtolmach@yandex.ru*

В докладе анализируются термодинамические и численные методы расчета температурной зависимости изотерм адсорбции газов и паров на микропористых активных углях.

Рассмотрены варианты решения задачи в рамках теории объемного заполнения микропор [1], требующие расчета температурной зависимости предельных величин адсорбции ( $a_o$ ) и характеристических энергий ( $E_o$ ). Для корректного расчета изотерм адсорбции в широком интервале температур ниже и выше критических для адсорбтивов необходимы как минимум две экспериментальные изотермы при разных температурах для определения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнениях [2]:

$$\ln a_o(T) = \ln a_o(T_0) - a(T - T_0) \quad \ln E_o(T) = \ln E_o(T_0) + b(T - T_0)$$

Аналогичные требования имеют место и при расчете температурной зависимости изотерм адсорбции на основе свойства «линейности изостер адсорбции».

Использование для соответствующих расчетов по одной экспериментальной изотерме уравнений Толмачева-Арановича [2] с приближенным расчетом  $a$  по уравнению Серпинского оказалось возможным только в небольших температурных интервалах. Оказалось, что в соответствии с решеточной моделью постоянные значения при всех температурах сохраняют два основных параметра-энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат, в то время как параметр взаимодействия адсорбтив-адсорбтив в рамках модели вакансионных растворов зависит от температуры. Поскольку вклад соответствующего терма при расчете изотермы относительно мал, расчет с удовлетворительной точностью возможен в относительно небольшом температурном интервале ( $T_{\text{экс.}} \pm 100$ ). При этом и ошибки в расчете  $a_o(T)$  незначительны.

Полностью априорный расчет изотерм адсорбции в широком интервале изменения температуры оказалось возможным осуществлять методом молекулярной динамики, разработанным авторами. Проведение расчетов с

модельной порой конечных размеров отличает нашу методику от большинства аналогичных расчетов, в которых использовались полубесконечные или бесконечные поры. В нашем случае мы могли представлять рассчитанную изотерму в относительных координатах, совпадающих с представлением экспериментальных изотерм (относительная адсорбция – относительное давление). Единственным параметром, обеспечивающим количественное совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм, является значение ширины щели, рассчитываемое по значениям  $E_o$ , которым характеризуется каждая марка активированного угля. Разработанный метод позволяет заменить физический эксперимент на численный и полностью решить задачу расчета температурной зависимости изотерм адсорбции.

### **Литература**

1. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. New York:Acad. Press. 1975. V. 9. P. 1.
2. Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г., Фоменков П.Е.//Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 339-344.

## ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ АДСОРБЕНТОВ И ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ

**Товбин Ю.К.**

*Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им.Л.Я Карпова", 105064  
Москва, пер. Обуха, д. 3; У-Е-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

Для описания адсорбционных процессов традиционно обращаются к термодинамическим методам интерпретации экспериментальных результатов, которые были разработаны Гиббсом. Раздел термодинамики, относящийся к описанию твердого тела, был наименее завершенным, поэтому он постоянно обсуждался и многократно уточнялся на протяжении предыдущего века. В теории адсорбции очень длительное время считалась, что адсорбент инертен, что исключало его деформируемость в ходе адсорбции. Это положение постепенно оспаривалось под влиянием различных экспериментальных работ. Многие работы демонстрируют влияние адсорбата на состояние непористых и пористых адсорбентов.

В адсорбционных экспериментах адсорбент может быть в состоянии полного или частичного внутреннего химического равновесия. В первом случае, в отсутствие адсорбата равновесному состоянию адсорбента плотности элементов сосуществуют с собственными элементами в паре. Это состояние является базовым (стандартным) по отношению к процессу адсорбции – от него должны отсчитываться все термодинамические состояний системы. Во втором случае отсутствует равновесие компонентов адсорбента между твердой и паровой фазами. Состояние адсорбента не задается химическими потенциалами паров своих компонентов. Обычно концентрация адсорбтива много больше концентрации паров элементов адсорбента, поэтому систему адсорбент - адсорбат можно рассматривать как несмешивающиеся фазы, даже если адсорбция происходит внутри системы пор адсорбента.

Постановка задачи об учете деформируемости адсорбента в ходе процесса адсорбции автоматически связывает состояние физико-химических свойств адсорбата с изменением механического состояния адсорбента. Переход адсорбтива в связанное состояние меняет состояние приповерхностной области непористого

адсорбента (в случае пористых адсорбентов это влияние значительно усиливается за счет существования сильно развитой поверхности). При наличии деформации адсорбент не может считаться полностью инертным и необходимо учитывать, как изменение плотности адсорбата меняет упругие характеристики твердого адсорбента и его колебательный спектр. В общем случае происходят более значительные изменения адсорбента, меняющего его поверхностный состав и структуру.

Изложена микроскопическая теория адсорбции на основе дискретно-континуальной модели решеточного газа для неинертных, в том числе деформируемых адсорбентов, у которых в ходе адсорбции меняются параметры решеток. Рассмотрены случаи полностью и частично равновесного состояния адсорбента. В первом случае адсорбент представляет собой сосуществующие твердую и паровую фазы компонентов адсорбента, а адсорбат представляет собой мобильный компонент паровой фазы произвольной плотности (вплоть до жидкой фазы адсорбата). Во втором случае реализуются несмешивающиеся фазы, в которых состояние адсорбента определяется его предисторией и описывается кинетическими уравнениями.

Обсуждаются связи микроскопической теории с термодинамическими трактовками: 1) адсорбции на открытой поверхности, 2) двумерного расслаивания мобильной фазы адсорбата на открытой однородной поверхности, 3) малых микрокристаллов в вакууме и в газовой фазе, и 4) адсорбции в пористых системах.

Анализируются существующие работы по данным вопросам и показано, что существующая термодинамика адсорбентов и большинства твердых тел построена на *постулируемой* замене неравновесных соотношением равновесными. В этих условиях применение уравнений калорического и термического состояний для описания твердых тел не является обоснованным. Неравновесные тела могут быть описаны неравновесными аналогами равновесных потенциалов, которые зависят от способа формирования этих тел и рассчитываются по кинетическим уравнениям. Но для неравновесных аналогов не выполняется фундаментальное положение термодинамики о независимости значений термодинамических функций от пути перехода между начальным и конечным состояниями.

В классической теории упругости основное внимание уделяется внешним механическим нагрузкам, тогда как в физико-химических системах традиционно основное внимание уделяется системам без внешних нагрузок. Механическое равновесие системы без внешней нагрузки означает компенсацию внутренних напряжений на любой плоскости внутри тела и на границах тела с любой внешней мобильной или твердой фазой. Переход на микроскопическом уровне к учету механических нагрузок требует детализации взаимодействий рассматриваемого твердого тела с внешними телами, передающими механическую нагрузку, например, как формируются контактные взаимодействия в трибологии.

Введенное Гиббсом положение о необходимости учета степени «деформированности» твердого тела при рассмотрении границы твердое тело – мобильная фаза является недостаточным для корректного анализа большинства твердофазных систем. Последующие работы не дали строгого анализа этого положения и в настоящее время, как правило, происходит смешение понятий химической неравновесности твердого тела и, обусловленным этим фактором, распределений механических напряжений, с понятием локальной механической устойчивости системы или механического равновесия, которое всегда выполняется в кристаллах. Микроскопический подход позволяет устранить термодинамические способы «отказов» явным образом учитывать неравновесное состояние твердого тела в виде: «пассивных сил», «направленных величин», абстрактных «внутренних переменных» или представление их в виде внешних полей, и т.д..

Микроскопическая теория явным образом связывает состояния неравновесных твердых тел с величинами парных функций распределений, которые характеризуют пространственные и временные неоднородности в расположениях компонентов твердых тел как внутри объемов адсорбентов, так и вблизи поверхностей.

Построенная микроскопическая теория применима к значительно более широкому кругу ситуаций, чем традиционная термодинамическая трактовка Гиббса даже для идеально упругой деформации. Она отражает перестройку приповерхностных областей адсорбентов и связывает любые деформационные состояния тела с атомно-молекулярными процессами как на промежуточных временах для малых химических изменений в ходе эксперимента, так и на больших

временах, когда все химические изменения уже произошли. Снято ограничение, что величина давления паров собственных элементов много меньше, чем давления паров адсорбата. Это важно для ряда оксидов, гидридов и других нестехиометрических соединений с высокой летучестью компонентов.

Переход на строго статистическое описание неравновесных состояний адсорбента дает возможность связать термодинамические построения с другими измерениями: структурными, кинетическими, механохимическими и т.д.

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

# ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АКТИВНЫХ УГЛЯХ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

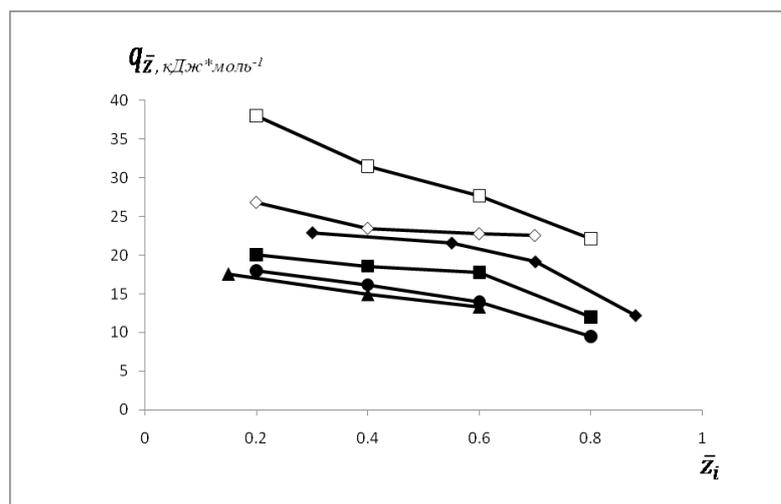
Кузнецова Т.А., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Толмачев А.М.  
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова. Химический факультет 199992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3  
E-mail: [amtolmach@yandex.ru](mailto:amtolmach@yandex.ru)

В последние годы на основании сопоставления экспериментальных и рассчитанных методом молекулярной динамики изотерм адсорбции метана на активном угле ПАУ-10 в широкой области температур было показано, что уравнения Дубинина – Радужкевича (ТОЗМ) и Толмачева – Арановича (решеточная модель) могут быть использованы для описания изотерм адсорбции и при температурах выше критической. При этом в качестве равновесно согласованных стандартных состояний использовались предельные адсорбции ( $a_0$ ) при равновесных стандартных давлениях ( $P^*$ ), которые находились линейной экстраполяцией логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры в закритическую область температур [1].

В докладе подтверждена возможность описания изотерм адсорбции различных углеводородов при  $T > T_{кр.}$  по описанной выше методике уравнениями ТОЗМ и решеточной модели, а также проведен анализ зависимостей параметров уравнений от температуры и расчет термодинамических характеристик соответствующих адсорбционных систем. Расчеты стандартных дифференциальных энтальпий ( $\Delta H_{i,T}^0(\bar{z}_i)$ ) и теплот ( $q_z$ ) адсорбции были проведены в соответствии со стехиометрической теорией адсорбции [2] по уравнениям:

$$\left(\frac{\partial \ln K_i(\bar{z}_i)}{\partial T}\right)_{P, \bar{z}_i} = \frac{\Delta H_{i,T}^0(\bar{z}_i)}{RT^2} \quad -q_z = \Delta H_{i,T}^0(\bar{z}_i) - RT^2 \left(\frac{\partial \ln P^*}{\partial T}\right)_{K_i(T, \bar{z}_i)}$$

-коэффициенты равновесия адсорбционного процесса,  $z_i, \bar{z}_i$ , – безразмерные концентрации ( $z_i = P_i / (P_s) P_i^*$ ,  $\bar{z}_i = a_i / a_{0,i}$ ). На рисунке приведены зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции от  $\bar{z}$  для адсорбции метана на активных углях ВРЛ (▲), АУК (●) и ПАУ-10 (■), этана на активных углях ВРЛ (◆) и «нуксит» (◇) и пропана а «нуксите» (□) при  $T$  212-301К.



## Литература

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

**АДСОРБЦИОННОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ МЕТАНА.  
РАСЧЁТ АДСОРБЦИИ И ПЛОТНОСТИ МЕТАНА В УГЛЕРОДНЫХ  
ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ И НАНОТРУБКАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
ДИНАМИКИ**

**Анучин К.М., Фоменков П.Е.,\* Толмачёв А.М.,\* Фомкин А.А.**

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

E-mail: [fomkinaa@phycbe.ac.ru](mailto:fomkinaa@phycbe.ac.ru)

*\*МГУ им. М.В. Ломоносова. Химический факультет*

Метан является доступным и дешёвым источником энергии. При использовании метана в качестве моторного топлива, одной из проблем является его хранение. Использование микропористых углеродных адсорбентов позволяет аккумулировать метан в необходимых объемах при относительно низких давлениях.

В работе методом молекулярной динамики в программе NAMD с использованием универсального атом-атомного потенциала OPLS-AA рассчитана адсорбция и средняя плотность метана в модельной углеродной щелевидной поре, единичных углеродных нанотрубках различного диаметра, а также в системе с тремя нанотрубками.

Моделирование адсорбции в щелевидной поре проводили следующим образом: в ячейку моделирования с периодическими граничными условиями были помещены две пластинки графена размером  $5 \times 5$  нм и 10000 молекул метана, расстояние между пластинками варьировалось от 0,7 нм до 2 нм (расстояние между центрами атомов углерода). Расчёты проводили при температуре 300 К и давлениях 200, 70 и 35 бар. Постоянство температуры и давления поддерживалось с помощью термостата и баростата. Были получены молекулярно-динамические траектории длиной в 1 нс с элементарным шагом 1 фс. Далее вычислялось среднее по траектории количество адсорбированных молекул метана в модельной поре.

Для расчета адсорбции в нанотрубках в ячейку помещали либо одну, либо три нанотрубки. В случае с одной нанотрубки рассчитали среднее количество молекул внутри неё. Для трёх нанотрубок, уложенных пучком на одинаковом расстоянии между нанотрубками, рассчитывали количество адсорбированных молекул в межтрубном пространстве и внутри них.

Полученные результаты показали, что плотность метана в щелевидной поре имеет максимумы при ширине поры 0,7 и 1,1 нм, что соответствует одному и двум адсорбированным слоям метана. Плотность метана внутри одной нанотрубки имеет максимумы для диаметров 0,785, 1,253 и 1,565 нм.

Наилучшими адсорбционными характеристиками по плотности и адсорбции метана при давлениях 70 и 35 бар, обладают щелевидные поры с шириной 0,7, 0,8 и 1,1 нм и системы с тремя нанотрубками с диаметрами 0,785, 1,253, 1,565 и 2,034 нм с расстоянием 0,7 нм между их стенками. Нанотрубки уступают щелевидным порам в показателях плотности, но выигрывают по адсорбции.

# РАССЛАИВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО АДсорБАТА НА ОГРАНИЧЕННЫХ ПО РАЗМЕРАМ РАЗНЫХ ГРАНЯХ МИКРОКРИСТАЛЛА

**Зайцева Е.С., Воронцов П.Н., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К.**

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

*Москва, пер. Обуха, д. 3;*

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

В процессе гетерогенного зародышеобразования на начальном этапе происходит двумерная конденсация адсорбированных частиц. На состояния адсорбата в двумерной паро-жидкостной системе влияют характеристики твердой подложки. Малые размеры граней микрокристаллов приводят к тому, что система становится ограниченной, т.е. объем новой фазы соизмерим с объемом исходной фазы. В этом случае также становятся соразмерными количества вещества в объемных фазах и в переходной области, и необходимо одновременно учитывать их общий баланс. Данную ситуацию позволяет использовать молекулярный подход на базе модели решеточного газа в квазихимическом приближении. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннарда – Джонса. Компоненты отличаются энергиями взаимодействия между частицами одного сорта  $\varepsilon_{ii}$ ; энергия взаимодействия между частицами разного сорта  $\varepsilon_{i\neq j}$  определялась как среднегеометрическое от  $\varepsilon_{ii}$ . (Эффекты флуктуаций плотности, ранее разработанные для данного подхода, не учитывались.)

В работе рассмотрено влияние размера системы на процессы двумерной конденсации и формирования переходной области между фазами двухкомпонентного адсорбата на микрокристалле с двумя типами граней куба  $\{100\}$  ( $z = 4$ ) и октаэдра  $\{111\}$  ( $z = 6$ ),  $z$  – число ближайших соседей, отличающиеся также по своему потенциалу и размеру. Изучены молекулярные распределения компонентов смеси адсорбата между фазами пар и жидкость, а также между различными малыми гранями микрокристаллов в зависимости от их доли на полной поверхности монокристалла. Показано, что размер граней и их потенциал влияет на ход парциальных и брутто изотерм адсорбции, а также на плотности сосуществующих фаз и границы раздела фаз между плотной и разреженной адсорбционных подсистем.

Уменьшение размера граней микрокристаллов сближает плотности сосуществующих фаз и меняет молекулярные распределения в области между фазами. Получено, что брутто-плотности расслаивающихся систем на каждой грани при фиксированной приведенной температуре зависят от характеристик обеих граней: на грани с большим потенциалом наблюдаются меньшие плотности сосуществующих фаз, а увеличение относительного размера одной из граней приводит к большему расхождению плотностей сосуществующих фаз. В итоге, брутто-плотности сосуществующих фаз на одной грани зависят от размера и потенциала другой грани, и это влияет на условия расчета процесса фазообразования.

Начато исследование процессов двумерного фазового равновесия между твердым состоянием адсорбата и его паром и жидкостью. Разработаны численные методы расчета двух ветвей химического потенциала компонентов адсорбата, находящихся в твердом и в мобильном состояниях с учетом существования собственной периодической структуры твердого адсорбата. Две ветви уравнений, описывающие молекулярные распределения, относящиеся к флюиду и твердой фазе, отличаются внутренними степенями свободы, которыми обладают частицы адсорбата: поступательными и колебательными для частиц в паро-жидкостной системе и только колебательными в твердом адсорбате.

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

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК И МОЛЕКУЛ ЭТИЛЕНА

Школин А.В., Фомкин А.А.

*Лаборатория сорбционных процессов*

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

*119071 Москва, Ленинский проспект, 31*

E-mail: [shkolin@bk.ru](mailto:shkolin@bk.ru)

Адсорбционное аккумулятивное водорода, является актуальной задачей, способной решить проблему поиска экологически безопасных видов топлива. В этом направлении наиболее перспективными являются технологии адсорбционного аккумулятивного газов так как они не требуют создания специальных условий хранения и обладают повышенной пожаро- взрывобезопасностью. Однако на настоящий момент существующие микропористые материалы не способны обеспечить выдвигаемые к ним требования по количеству аккумулятивного вещества. Поэтому правильным решением является создание принципиально новых адсорбционных материалов, с наиболее подходящей для данной задачи пористой структурой, химией поверхности пористого тела и энергией адсорбции. В описываемой области, одним из наиболее перспективных направлений адсорбции является адсорбция газов массивами углеродных нанотрубок, ориентированными в пространстве в виде пучка [Школин А.В., Фомкин А.А, Стриженов Е.М., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50. №3. С.227-235].

В работе предложен подход численного моделирования, методом молекулярной динамики, к самоорганизации супрамолекулярных структур на основе углеродных нанотрубок и молекул координаторов - этилена. Для моделирования были выбраны открытые однослойные нехиральные углеродные нанотрубки, диаметром  $\sim 10 \text{ \AA}$  и длиной  $\sim 50 \text{ \AA}$ . Свободные связи атомов углерода по краям нанотрубок были заняты атомами водорода. В качестве молекул координаторов были выбраны молекулы этилена в количестве 300, 350 и 400 молекул в ячейке моделирования. Температура исследованных систем 200 и 298 К. Расчеты проводились при помощи пакета TINKER с силовым полем OPLS-AA. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 1 фс, мгновенные снимки получали каждые 1000 фс. Ячейка моделирования представляла собой куб с гранями  $100 \text{ \AA}$ .

В результате численного эксперимента установлено, что в заданных условиях при всех исследованных температурах, и количестве молекул этилена в ячейке превышающих 400, происходила самоорганизация взаимного положения нанотрубок и молекул этилена в пучок, имеющий в сечении триангулярную упаковку. Однако, после образования супрамолекулярной структуры, дальнейшее парциальное (по 50 молекул) удаление молекул координаторов из системы моделирования (до 150 молекул) приводило к образованию пористого пространства между нанотрубками и молекулами координаторами без разрушения супрамолекулярной структуры. Среднее расстояние между нанотрубками в скоординированном состоянии составило 1.8 нм (эффективный диаметр поры 0.68 нм). Таким образом, в работе была показана возможность образования супрамолекулярных структур на основе нанотрубок и молекул координаторов этилена.

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

# **РАЗРАБОТКА ОБЩЕЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЗАРЯДА – РАЗРЯДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

**Бограчев Д.А., Вольфович Ю.М., Рычагов А.Ю., Михалин А.А.,  
Сосенкин В.Е.**

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

На основании проведенных экспериментов, было показано, что в емкость высокодисперсных углеродных электродов (ВДУЭ) в общем случае вносят вклад следующие составляющие: зарядение двойного электрического слоя (ДЭС) и псевдоемкости редокс-реакций поверхностных групп и интеркаляции водорода в углерод при глубоком катодном зарядении. Нами была разработана общая математическая модель заряда – разряда суперконденсатора, учитывающая все эти процессы.

На основании данной модели разработана методика расчета КПД по энергии (отношение энергии разряда к энергии заряда) электрохимических суперконденсаторов (ЭХСК) в зависимости от тока, времени зарядения и разрядения и от толщины электродов. Эти зависимости очень важны при применении ЭХСК для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей. Установлено, что на зависимости КПД от тока в общем случае имеется максимум и минимум. Разработана методика нахождения оптимальных конструктивных параметров и режимов работы ЭХСК в зависимости от параметров устройства. Важно отметить, что при соблюдении ряда условий величина КПД по энергии близка к 100%, что недостижимо для аккумуляторов вследствие наличия поляризации электродных реакций. Сопоставление расчетных зарядно-разрядных кривых с экспериментальными для ЭХСК с водными электролитами и с различными типами электродов на основе активированных углей (АУ) показало их хорошее согласие между собой, что говорит о корректности разработанной математической модели и возможности ее использования для практических целей. Экспериментально были достигнуты величины КПД по энергии, превышающие 90%.

Исследованы электрохимические свойства электродов на основе активированной углеродной (АУ) ткани марки СН900 в концентрированных растворах  $H_2SO_4$  в широком диапазоне потенциалов (от -0,8 до +1 В о.в.э.)

Показано, что в области отрицательных потенциалов ( $< -0,1$  В) наблюдается протекание фарадеевского процесса интеркаляции водорода в углерод АУ. Получена максимальная величина удельной разрядной емкости 1560 Кл/г ( или 1100 Ф/г), что в несколько раз выше известных из литературы величин для углеродных электродов. Было показано, что в предельном случае глубокого катодного заряжения АУ образуется соединение  $C_6H$ .

Полученные в этой работе данные свидетельствуют о перспективности использования электродов на основе активированных углей в условиях глубокого катодного заряжения для суперконденсаторов энергетического типа.

## УРАВНЕНИЯ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ И РАВНОВЕСНЫХ ИЗОТЕРМ РЕАЛЬНОЙ АДсорбЦИИ

Макаревич Н.А.

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск, 163002. Военная академия Республики Беларусь, г Минск, 220000

E-mail: [nikma@tut.by](mailto:nikma@tut.by)

Исследование кинетики и равновесия межфазовых процессов, включая адсорбцию, экстракцию, сушку и родственные им процессы, часто проводят, соответственно, с помощью простых и модифицированных форм уравнений экспоненциального вида [1] и уравнений изотерм ленгмюровского вида [2]. В основе этих уравнений в первом случае заложена простая экспоненциальная льюисовская зависимость относительной концентрации (адсорбции, влажности и т.д.)  $MR$  от времени  $\tau$ :  $MR = \exp[-k\tau]$  (где  $k$  – называют константой процесса) для идеальных процессов [1], во втором – ленгмюровская зависимость равновесных величин адсорбции, влажности и т.д. от давления (концентрации).

Для изучения кинетики реальной адсорбции предлагается уравнение [2]

$$\Gamma_{\tau} = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c \tau)^g], \quad (1)$$

где  $\Gamma_{\tau}$  и  $\Gamma_p$  – соответственно величины адсорбции в момент времени  $\tau$  и в условиях равновесия. Введем обозначение для константы скорости реального адсорбционного процесса  $k_c^* = k_c^g$ . Здесь  $k_c$  – константа скорости идеального адсорбционного процесса. Тогда уравнение (1) примет удобный для компьютерных расчетов вид

$$\Gamma_{\tau} = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c^* \tau^g)]. \quad (2)$$

Реальную равновесную адсорбцию можно успешно изучать с помощью уравнения изотермы

$$a = a_m Kx^{1/g} / (1 + Kx^{1/g}) \quad (3)$$

Здесь  $a$  и  $a_m$  – равновесные текущая и максимальная (монослойная) величины адсорбции,  $x = P/P_s$ , где  $P$  – текущее давление,  $P_s$  – давление насыщенного пара при  $T = \text{const}$ .

В уравнениях (1-3)  $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}(\nu - 1)$  – обобщенный фактор неидеальности систем–GNF [3],  $\beta_{ord}$  и  $\alpha_{nord}$  – доля (вероятность) порядка (ассоциация) и беспорядка (диссоциация) в системе,  $\nu$  – число частиц, на которые распадается

(диссоциирует) элемент системы. GNF отслеживает любые отклонения системы от идеальности и может, в зависимости от преобладания ассоциации или диссоциации принимать значения меньше или больше единицы или равные единице для идеальной адсорбции. В докладе рассмотрены алгоритм аппроксимации экспериментальных изотерм по (2-3) численным методом по максимальным величинам достоверности  $R^2$  с использованием стандартных компьютерных программ. При этом возможен расчет не только констант скорости и равновесия реального процесса, но и коэффициентов диффузии  $D$ ,  $g$ ,  $\beta_{ord}$  и  $\alpha_{nord}$  исследуемой адсорбции.

### **Литература**

1. Lewis, W.K. The rate of drying of solids materials //The Journal of Industrial and Engineering Chemistry.1921. v.13, n.5. p.427-432.
2. Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В. Латеральные взаимодействия в кинетической модели адсорбции // Журнал физич. химии 1991 Т. 65. № 2. с.453-458.
3. Макаревич Н.А. Фактор неидеальности в классических уравнениях для газовых и конденсированных систем // ДАН Беларуси. 2016. Т.60 №1. с. 94-101.

# ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫЙ ЭЛЕМЕНТ С САЖЕВЫМ КАТОДОМ, ЗАЩИЩЕННЫМ ЛИТИЕВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ И ВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Вольфкович Ю.М.<sup>1</sup>, Бограчев Д.А.<sup>1</sup>, Виско С.<sup>2</sup>, Нимон В.<sup>2</sup>, Де Джонге Л.<sup>2</sup>

1- *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия*

2- *PolyPlus Battery Company, Berkeley, CA, USA*

E-mail: yuvolf40@mail.ru

PolyPlus Battery Co. разработала защищенные от воды литиевые электроды (ЗЛЭ), которые используются для нескольких типов “не литий-ионных” систем, включая литий - воздух, литий - вода и литий - сера. ЗЛЭ, в частности, используются, чтобы химически изолировать литиевое металлическое ядро от внешней среды и применяются в сочетании с водными или агрессивными неводными электролитами. Для системы литий-воздушного элемента (ЛВЭ) с водным электролитом были получены основные прототипы ячейки, которые уже продемонстрировали очень высокие величины удельной энергии выше 800 Втч/кг – это самая высокая величина, полученная для химических источников тока. В этой работе было проведено математическое моделирование и экспериментальные исследования, необходимые для понимания процессов в сажевом воздушном катоде ЛВЭ с водным электролитом. Была разработана сложная модель, которая впервые учитывает множество факторов. Было учтено одновременное протекание следующих реакций:  $4\text{Li} + \text{O}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 4\text{LiCl}\downarrow + 4\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  и  $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{LiOH}\downarrow$ . При достижении предела растворимости химических соединений LiCl и LiOH они выпадают в осадок, забивая часть гидрофильных пор. Кроме того, были учтены следующие факторы: ионный транспорт в порах катода, затопленных электролитом; поток электролита вследствие градиента капиллярного давления; характер забивки пор твердыми нерастворимыми продуктами реакций (НПР); уравнение Кельвина для пористых тел, которое мы модифицировали для трехфазовой системы “стенки поры – НПР– водный электролит”; адсорбция НПР к стенкам пор; диффузионные процессы в газовой фазе для молекулярного кислорода, водяного пара и газообразных продуктов реакции; газовый транспорт вследствие конденсации поступающего из окружающей среды водяного пара и вследствие химических реакций с участием молекулярного кислорода; пористая

структура катода на основе сажи марки Katjen black и его гидрофильно – гидрофобные характеристики, измеренные методом эталонной контактной пророметрии (МЭКП). Были учтены две части гидрофобной пористости воздушного катода: гидрофобная пористость самой сажи, а также гидрофобная пористость, обусловленная наличием гидрофобного связующего (ПТФЭ). Согласно полученным МЭКП экспериментальным данным в процессе разряда вначале осадок локализуется в наиболее мелких порах и только после их забивки он забивает крупные поры. На основании полученного нами модифицированного уравнения Кельвина для системы “стенки поры – НПР– водный электролит” это означает, что имеет место адгезия (адсорбция) НПР к углеродным стенкам пор катода.

Другой новый аспект нашей модели включает разбухание катода во время разряда. Модель предполагает, что, когда объем НПР превышает некоторое критическое значение, происходит деформация катода с последующим его расширением.

Из фитинга было найдено, что увеличение толщины катода в два раза больше, чем следовало бы из баланса изменения объема, а финальная толщина претерпевает увеличение примерно в 3 раза, что отвечает наблюдаемым экспериментальным данным.

Результаты экспериментов, а именно разрядные кривые и спектры импеданса до и после разряда, полученные при разных условиях, хорошо коррелируют с расчетными кривыми, полученными по разработанной модели. На основании разработанной модели было установлено влияние различных факторов на емкостные характеристики ЛВЭ.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА АДСОРБИРОВАННОГО ГЕЛИЯ В МОДЕЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ С ГРАФИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Яковлев В.Ю.\*, Школин А.В., Фомкин А.А.

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

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

Работа посвящена моделированию адсорбции гелия на углеродном адсорбенте с графитоподобной структурой поверхности. Для решения поставленной задачи использовали микропористые углеродные структуры с щелевидными порами (эффективная ширина пор  $X_0 = 0,5 - 2.5$  нм). Образование микропор моделировалось как процесс термохимического выгорания углерода гексагональных плоскостей в графите. Последовательное выгорание слоев гексагонального углерода при активации углеродного адсорбента приводит к образованию щелевидных микропор разной ширины. Моделирование последовательного извлечения гексагональных слоев из графитоподобной структуры может дать прогноз наиболее эффективной микропористой структуры адсорбентов.

В качестве исходной информации для моделирования было использовано: расстояние между гексагональными слоями углерода в графите, отсчитанное по центрам атомов  $c = 0.3354$  нм; плотность графита  $\rho_{gr} = 2.267$  г·см<sup>-3</sup>; поверхностная плотность атомов углерода в гексагональном слое графита  $\rho_{ac} = 0.3818$  атом·Е<sup>-2</sup>, ковалентный радиус атома углерода  $R_{ac} = 0.77$  Е.

Результаты расчета структурно-энергетических параметров пористой структуры модельных адсорбентов представлены в таблице 1, в которой используются следующие обозначения:  $D$  – число оставшихся слоев между щелевидными порами, шт;  $N$  – число выгоревших слоев, шт;  $X_0$  – эффективная ширина микропор, нм;  $W_0$  – удельный объем микропор, см<sup>3</sup>/г;  $E_0$ ,  $E_{He}$  – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола и гелия соответственно;  $\rho_{ads}$  – плотность модельных адсорбентов с микропорами.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов с щелевидными микропорами

Структура $D:N$	$N$	$X_0$ , нм	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$E_0$ , кДж/моль	$E_{He}$ , кДж/моль	$\rho_{ads}$ , г/см <sup>3</sup>
АУ 1:1	1	5.168	0.679	46.440	4.974	1.14
АУ 1:4	4	15.23	2.000	15.758	1.688	0.454
АУ 1:7	7	25.292	3.321	9.489	1.016	0.284

Для расчета адсорбции гелия на модельных структурах использовали математический аппарат Теории объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ). В табл.2 представлены результаты расчета количества адсорбированного гелия при  $T_{кип} = 4.21$  К и  $P_s = 101.3$ кПа.

Таблица 2. Предельная величина адсорбции гелия (4.21 К, 101.3кПа)

Структура $D:N$	$N$	Предельная адсорбция, $a_0$ , моль·г <sup>-1</sup>	Гравиметрическая плотность, % (масс)	Объемная плотность, м <sup>3</sup> (НТД)/м <sup>3</sup>
АУ 1:1	1	22.042	8.823	561.218
АУ 1:4	4	64.959	26.000	661.560
АУ 1:7	7	107.875	43.178	686.646

# РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОДНОРОДНЫХ ПЛОСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ В ОБЛАСТИ ГЕНРИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Кудряшов С.Ю.

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

E-mail: kstasu@mail.ru

В настоящее время значительное внимание уделяется различным аспектам компьютерного моделирования адсорбционных равновесий и структуры адсорбционных фаз. Представляет интерес расчет адсорбции газов и паров на однородных плоских поверхностях широкопористых адсорбентов в начальной линейной области изотермы адсорбции – в области Генри, соответствующей предельно малому заполнению поверхности адсорбированными молекулами.

В работе представлен алгоритм расчета методом Монте-Карло в «гиббсовском» ансамбле (Gibbs Ensemble Monte Carlo, GEMC) констант Генри адсорбции многоатомных квазижестких молекул, а также нежестких (с внутренним вращением) молекул на базисной грани полубесконечного кристалла графита и на графите с преадсорбированным мономолекулярным слоем коронена. Основной проблемой при проведении моделирования является расчет потенциальной энергии молекул. Для всех рассмотренных систем применяли метод суммирования атом-атомных потенциалов (ААП) «адсорбат – адсорбент», которые для упрощения вычислений брали в форме Леннарда-Джонса (6,12). Суммирование ААП по атомам углерода кристаллической решетки графита заменяли интегрированием по системе эквидистантных параллельных плоскостей с равномерным распределением атомной плотности (приближение Крауэлла). Аналогичное приближение равномерного распределения атомов модификатора в плоскости монослоя использовали в случае преадсорбированного на графите коронена. Проведение расчетов для систем «метан – графит» и «бензол – графит» с квазижесткими молекулами адсорбатов позволило уточнить параметры ААП для атомов водорода (H–H) и углерода ( $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ ,  $C_{ar} - C_{ar}$ ), параметры ААП  $C_{gr} - C_{gr}$  были взяты из литературы. Для разнородных атомов параметры ААП определяли с помощью известных правил комбинирования:  $\varepsilon_{A-B} = \sqrt{\varepsilon_{A-A} \varepsilon_{B-B}}$ ,  $\sigma_{A-B} = (\sigma_{A-A} + \sigma_{B-B})/2$ . На

примере системы «бензол – монослой коронена – графит» показано, что атом-атомное приближение позволяет проводить моделирование при наличии на поверхности графита монослоя модификатора, причем ААП с уточненными параметрами можно переносить с одной системы на другую (транзитивность ААП). Нежесткие молекулы рассматривали как системы квазижестких фрагментов с известными значениями барьеров внутреннего вращения, не зависящими от положения молекулы относительно поверхности. Вместе с тем, потенциальная энергия адсорбированной молекулы считалась зависящей от углов внутреннего вращения. Показано, что данное приближение вполне удовлетворительно как в случае молекул с высокими (этан), так и сравнительно низкими барьерами (толуол, изомерные ксилолы). При наличии в молекуле двух степеней свободы внутреннего вращения (ксилолы) их приближенно рассматривали как независимые друг от друга. При использовании указанных допущений для систем «толуол (*n*-ксилол) – монослой коронена – графит» получены результаты расчетов, хорошо согласующиеся с экспериментальными (литературными) данными. В работе обсуждаются также результаты моделирования адсорбции на графите нежестких молекул кислородсодержащих соединений (диметилловый эфир, ацетон и метанол).

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 4.110.2014/К).*

**ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА,  
СТИМУЛИРОВАННАЯ АДсорбЦИЕЙ АЗОТА И КИСЛОРОДА И ЕЕ  
ОПИСАНИЕ НА ОСНОВЕ ОБОБЩЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА  
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ б-*n***

**Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В.**

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

Исследование деформации микропористых материалов при адсорбции азота и кислорода крайне важно для повышения эффективности КБА систем, увеличения их срока эксплуатации. Развитие подходов к описанию деформации микропористых тел, стимулированных адсорбцией газов – продуктов разделения воздуха и, в частности, азота и кислорода, позволит прогнозировать срок службы адсорбента в системах разделения воздуха, и тем самым повысить эффективность выбора адсорбентов на стадии проектирования КБА системы.

В работе исследована деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции азота и кислорода, использован полуэмпирический подход к ее описанию. Установлены температурные зависимости констант уравнений, описывающих деформацию исследованных адсорбентов. Расчет проведен для давлений от 1 Па до 6 МПа, в интервале температур: при адсорбции азота в интервале температур от 178 до 393 К, при адсорбции кислорода от 273 до 393 К. Установлено что в области абсолютных давлений выше 0.05 МПа, адсорбционная деформация увеличивается с ростом давления и падает с ростом температуры. В начальной области давлений, меньших 0.05 МПа, на кривых деформации при низких температурах имеется область сжатия, которая становится менее выраженной с ростом температуры. При температуре 393 К с ростом давления азота наблюдается первоначальное расширение адсорбента.

Для установления функциональной зависимости адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции газов предложено использовать полуэмпирический подход на основе обобщенного потенциала атом-атомного взаимодействия б-*n*, описанный в [Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. №2]. Описание зависимостей адсорбционно-стимулированной деформации на основе полуэмпирического подхода при использовании обобщенного потенциала межмолекулярного взаимодействия б-*n* показало хорошее соответствие расчета

эксперименту в области средних и высоких заполнений, во всем температурном интервале. Величины констант уравнения описания деформации стимулированной адсорбцией азота и кислорода отличаются величинами, но имеют схожую температурную зависимость: константа притяжения, связанная с сжатием адсорбента падает с ростом температуры, а константа отталкивания, связанные с расширением адсорбента, слабо увеличивается во всем исследованном температурном интервале. Исключение составляют температуры, при которых адсорбенты расширяются во всем исследованном интервале заполнений микропор. Для данной области константа, связанная с силами отталкивания резко увеличивается. Показатель степени в уравнении, связанный с силами отталкивания, и в общем случае (для Леннард-Джонса) равный 6, слабо меняется во всем исследованном температурном интервале.

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

## ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН АДсорбЦИИ И ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ ЭТИЛЕНА НА ГРАФЕНЕ

Давыдов В.Я.

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

*E-mail: [VYaDavydov@phys.chem.msu.ru](mailto:VYaDavydov@phys.chem.msu.ru)*

Графен, имеющий большую удельную поверхность, и адсорбенты на основе графена представляют большой интерес для хранения и очистки веществ. В настоящее время охарактеризовать адсорбционные свойства графена сложно, так как получить в необходимом для адсорбционных измерений количестве идеальные несоприкасающиеся графеновые слои довольно трудно. Для оценки адсорбционных свойств графена можно использовать данные по адсорбции веществ на графитированной саже, имеющей однородную поверхность, как и графен. Для расчета зависимости величины адсорбции от давления и температуры, а также теплоты адсорбции от заполнения на графене можно использовать вириальные уравнения адсорбции на графитированной саже с поправкой вириального коэффициента, отвечающего за энергию взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом.

Самый простой случай, когда определены все вириальные коэффициенты уравнения адсорбции на графитированной саже. Уменьшив коэффициент, отвечающий за энергию взаимодействия с сажей на ~10%, можно оценить изотермы адсорбции и теплоты адсорбции на графене.

Если известны только начальные вириальные коэффициенты, то можно оценить последующие вириальные коэффициенты с использованием экспериментальных адсорбционных данных для графитированной сажи и затем оценить изотермы и теплоты адсорбции на графене.

В работе представлены результаты оценки адсорбции этилена при –100, –90, –80°C на графене. Первые вириальные коэффициенты уравнений адсорбции этилена на графитированной саже [1] использованы для оценки последующих коэффициентов по экспериментальным данным [2].

Представлены также зависимости теплот адсорбции этилена от заполнения на графене.

Хотя начальные теплоты адсорбции этилена на графене на ~10% меньше, чем на графитированной саже, величины адсорбции на м<sup>2</sup> графена уменьшаются в несколько раз, тогда как адсорбция на грамм графена будет во много раз больше, чем на графитированной саже из-за различий в удельной поверхности этих адсорбентов (2630 м<sup>2</sup>/г и ~10 м<sup>2</sup>/г).

### **Литература**

1. Avgul N.N., Bezus A.G., Dobrova E.S., Kiselev A.V., J. Colloid Interface Sci. 1973, Vol. 42, No. 3, pp. 486-495.
2. Bezus A.G., Kiselev A.V., Sedlacek Z., Du Pham Quang, Trans. Faraday Soc. 1971, Vol. 67, No. 2, pp. 468-482.

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

## ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ ЖИДКОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ УРАВНЕНИЯМИ ТОЗМ

**Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.**

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

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

Более полувека назад появились первые публикации М.М.Дубинина, посвященные результатам экспериментального изучения адсорбции растворенных веществ активированными углями [1, 2]. В этих работах подчеркнута основное отличие жидкофазной адсорбции, 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 настоящее время изучение процесса поглощения углеводов и их производных из водных сред путем их адсорбции активированными углями представляет как теоретический интерес для развития теории жидкофазной адсорбции, так и практический интерес для разработки сорбционной технологии очистки промышленных стоков.

В настоящей работе проведена математическая обработка в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) результатов экспериментального исследования адсорбции ароматических углеводов из разбавленных водных растворов активированными углями. Были использованы уравнения Дубинина-Радушкевича (ДР) [3] и Дубинина-Стекли (ДС) [4] для вычисления констант адсорбционного равновесия в изученных системах и проведена оценка влияния параметров пористой структуры изученных активированных углей на значения этих констант. Получено удовлетворительное совпадение рассчитанных и

экспериментально найденных параметров жидкофазной адсорбции ароматических углеводородов.

Показана возможность использования уравнений ТОЗМ для описания изотерм адсорбции ароматических углеводородов из разбавленных водных растворов различными микропористыми адсорбентами [5, 6].

### **Литература**

1. Дубинин М.М. // ЖРФХО 1926. Т. 58. С. 623; 1927. Т. 59. С. 1043.
2. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. // Ж. физ. химии. 1933. Т. 4. С. 308.
3. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. // ДАН СССР 1947. Т. 55. С. 331.
4. Dubinin M.M., Stoeckli H.F. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 75. P. 34.
5. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Ж. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 700.
6. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Ж. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 97.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДОГО ТЕЛА

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

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

E-mail: [s.tretyakov@narfu.ru](mailto:s.tretyakov@narfu.ru)

Для понимания механизма протекания межфазовых процессов необходимо знание кинетических характеристик этих процессов. Скорость протекания технологических процессов (адсорбции, сушки, экстракции), определяется скоростью переноса вещества из пограничных фаз через межфазную границу с участием твердого тела. При изучении кинетики этих процессов обычно применяют модифицированные формы уравнения Льюиса.

С учетом межчастичных (межмолекулярных) взаимодействий, т.е. для реальной адсорбции, предложено уравнение

$$\Gamma_{\tau} = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c \tau)^{\gamma}]$$

где  $\Gamma_{\tau}$  и  $\Gamma_p$  – соответственно величины адсорбции в момент времени  $\tau$  и в условиях равновесия,  $\gamma$  – степенной коэффициент, учитывающий взаимодействия частиц в адсорбционном слое, т.е. отклонение исследуемой системы от идеальности.

Введем обозначение для константы скорости реального адсорбционного процесса

$k_c^* = k_c^{\gamma}$ , тогда уравнение примет вид

$$\Gamma_{\tau} = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c^* \tau)^{\gamma}]$$

Для расчета кинетики экстрагирования твердых материалов получено уравнение:  $(C_{\tau} - C_p)/(C_0 - C_p) = B \exp(-D\tau)^{\gamma}$ ,

где  $C_p, C_0, C_p$  – соответственно концентрация целевого компонента в момент времени  $\tau$ , начальное и равновесное (конечное) значение,  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии,  $B$  – константа, определяемая экспериментальным путем.

Выражая эффективный коэффициент массопроводности реального экстракционного процесса  $D^{\gamma}$  через  $D_e$  получим:

$$(C_{\tau} - C_p)/(C_0 - C_p) = B \exp(-D_e \tau^{\gamma}).$$

Замечательным свойством уравнений является возможность получения коэффициентов  $\gamma$ , а с ними, например, путем логарифмирования равенства  $k_c^\gamma = k_c^*$  и равенства  $D^\gamma = D_e$  соответственно констант скоростей  $k_c$  и коэффициентов диффузии  $D$ , как физических констант, несущих надежную информацию об исследуемых гетерогенных системах.

Результаты расчетов  $\gamma$  позволяют выявить, с какой дисперсностью частиц твердой фазы необходимо работать, чтобы эффективно вести процесс экстракции. Уравнения аппроксимации экспериментальных данных доказывают, что изменяя гидродинамические параметры гетерогенного процесса можно создать практически идеальные условия для любой лимитирующей стадии его протекания.

Таким образом, приходим к заключению, что рассмотренные алгоритмы расчетов характеристик процессов адсорбции и экстракции веществ с участием твердой фазы не отрицают, а дополняют друг друга и могут быть использованы в оптимизации технологических процессов.

# ТЕПЛО ИЗ ХОЛОДА – НОВЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ ЦИКЛ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛА: ОПТИМАЛЬНЫЙ АДСОРБЕНТ

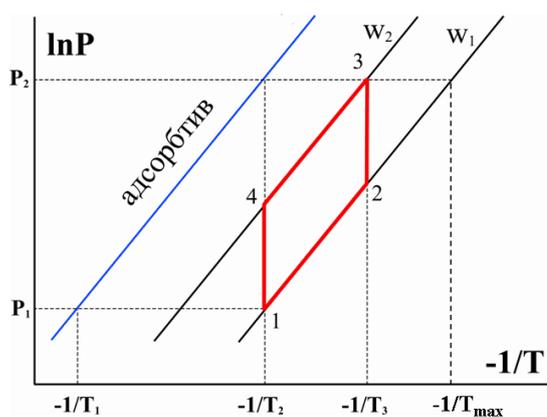
**Аристов Ю.И.**

*Институт катализа СО РАН, пр. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск, Россия*

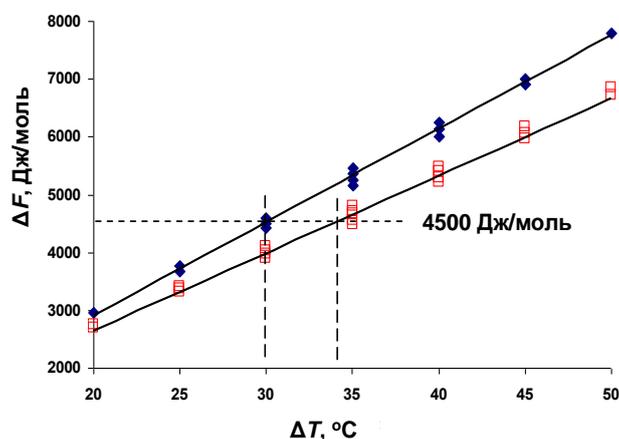
E-mail: aristov@catalysis.ru

Существенный потенциал энергосбережения в России связан с использованием возобновляемых источников энергии, в частности, тепла окружающей среды. Поскольку такое тепло имеет относительно низкий температурный потенциал, это открывает возможности для применения **адсорбционных** методов преобразования теплоты.

В этой работе обсуждается новый цикл (Рис. 1а) адсорбционного преобразования низкопотенциального тепла ("Тепло из Холода" = ТепХол), который может быть эффективным в странах с холодным климатом, в частности, в России [1]. Его особенностью является то, что регенерация адсорбента осуществляется не обычным путём его нагрева, а понижением давления адсорбтива над ним, а последнее обеспечивается исключительно за счет низкой температуры окружающей среды, т.е. без дополнительных затрат энергии, которая имеет коммерческую ценность.



**а**



**б**

Рис. 1. а - Предлагаемый изотермический цикл «ТепХол»; б - связь адсорбционного потенциала перехода с разностью  $(T_2 - T_1)$  (♦) или  $(T_{\max} - T_2)$  (□); адсорбат – метанол.

Сформулированы требования к адсорбенту, оптимальному для нового цикла. Оценено, какое сродство к метанолу (в терминах адсорбционного потенциала Дубинина  $\Delta F$ ) должен иметь оптимальный адсорбент в зависимости от температур регенерации и окружающей среды. Показано, что изобары ад-/десорбции для оптимального адсорбента должны быть близки к ступенчатым, а положение ступеньки зависит от разности температур между двумя природными источниками низкотемпературного тепла, например, 4,5 кДж/моль при  $(T_2 - T_1) = 30$  °С (Рис. 1б).

Даны рекомендации по синтезу новых композитных сорбентов метанола «соль в порах матрицы-хозяина», специализированных для цикла ТепХол в различных климатических условиях, т.е. различных значениях температур  $T_1$  и  $T_2$ .

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

### **Литература**

1. Yu.I. Aristov. Adsorptive transformation of ambient heat: a new cycle, Extended Abstracts of Heat Powered Cycles Conference 2016, Nottingham, June 27-29 2016, p. 91-92.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НОВОГО АДСОРБЦИОННОГО ЦИКЛА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛА «ТЕПЛО ИЗ ХОЛОДА»

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

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, okunev@tech.chem.msu.ru

<sup>2</sup> Институт катализа СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. Лавреньева 5

Регенерацию адсорбента в адсорбционных термотрансформаторах (АТТ) обычно проводят путем нагрев адсорбента. В работе [1] описан новый цикл АТТ с регенерацией путем сброса давления при десорбции за счет низкой температуры окружающей среды (цикл ТепХол = "Тепло из Холода"). В работе проведен термодинамический анализ нового цикла: получены уравнения баланса энергии и энтропии без учета потерь на теплообмен. На их основе изучено влияние граничных температур цикла на генерацию полезной теплоты, которая может быть использована для обогрева, и потери эксергии (рис. 1). Расчеты проведены для рабочей пары "метанол – активированный уголь АСМ-35.4" и типичных условий цикла ТепХол:  $T(\text{окружающей среды}) = (-60) - (0)^\circ\text{C}$  и  $T_2(\text{воды/грунта}) = 0 - 20^\circ\text{C}$ .

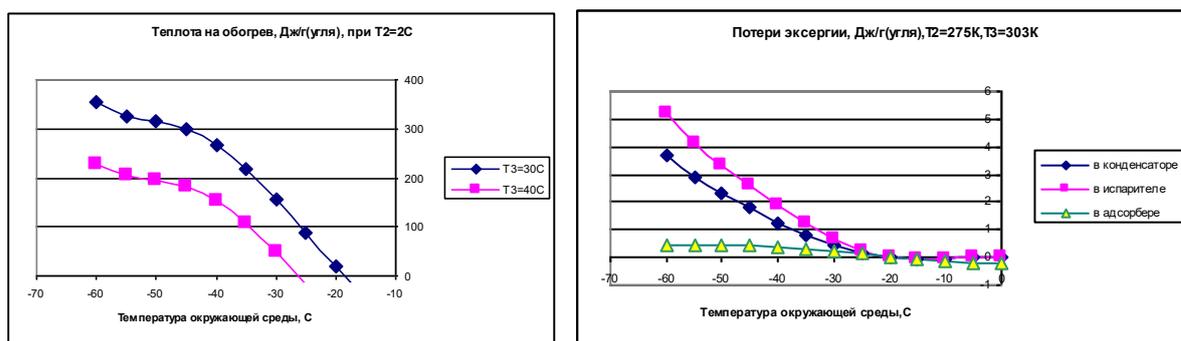


Рис. 1 (а) - зависимость теплоты, поступающей пользователю при температуре  $T_3$  от температуры окружающей среды; (б) – потери эксергии в узлах тепловой машины.

Показано, что полезную теплоту  $Q_{\text{пол}}$  можно получить, только если температура окружающей среды ниже пороговой (рис. 1а). Полученные значения  $Q_{\text{пол}}$  оказались невелики из-за малой массы метанола, обмениваемого в цикле, и уменьшаются с ростом температуры пользователя ( $T_3$ ) тепла. Рекомендовано применять адсорбенты с более резким изменением величины адсорбции между граничными изостерами цикла, например, со ступенчатой изотермой адсорбции.

Показано, что потери эксергии в условиях идеального теплообмена невелики и уменьшаются в ряду "испаритель" > "конденсатор" > "адсорбер" (Рис. 1б). Можно ожидать большие потери при учете реальных тепловых сопротивлений и теплопотерь, что планируется сделать на следующем этапе работы.

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

## АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ – КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИВИЗНЫ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ НА НЕПОРИСТЫХ И ПОРИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

**Макаревич Н.А.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г.  
Архангельск, 163002. Военная академия Республики Беларусь, г Минск, 220000*

*E-mail: [nikma@tut.by](mailto:nikma@tut.by)*

Понятие «адсорбционная активность» как первая производная адсорбции  $a$  по давлению  $p$  (концентрации  $c$ )  $G_a = (\partial a / \partial p)_{p \rightarrow 0}$  совпадает с понятием кривизна изотермы адсорбции (*isotherms steepness*)  $S_{ism}$ . Т.е.  $S_{ism}$  для плоской или макропористой поверхности адсорбента –  $S_{ism}^s = (\partial a / \partial p)_{p \rightarrow 0}$  и микропористой –  $S_{ism}^m = (\partial a / \partial p)_{p \rightarrow 0}$ , где  $a, \text{мкмоль/м}^2$  – абсолютная величина адсорбции, отнесенная к единице поверхности,  $\alpha, \text{мкмоль/м}^3$  – абсолютная величина адсорбции, отнесенная к единице объема. Автор доклада выразил эти характеристики в виде уравнений изотерм адсорбционной активности [1]. В рамках допущений, с которыми выведены известные изотермы адсорбции (Генри, Лэнгмюра, БЭТ, Арановича, Кисарова, Дубинина=Астахова и др.), получены уравнения изотерм адсорбционной активности  $g_a = f(x)$  [1], как функции относительного давления  $x = P/P_s$ , где  $P$  – текущее давление,  $P_s$  – давление насыщенного пара при данной температуре.

В простейшей адсорбционной модели Генри для идеальной адсорбции (отсутствие межчастичных взаимодействий)  $a = K_H P$  адсорбционная активность  $g_a$  выражается адсорбционной константой Генри  $g_a = K_H$ , т.е. константа Генри  $K_H$  и определяет физический смысл адсорбционной активности.

Например, для монослойной адсорбции Лэнгмюра:  $\frac{a}{a_m} = \frac{KP}{1+KP}$ , где  $K$  – константа адсорбционного равновесия, изотерма адсорбционной активности выразится в форме  $g_a = \frac{a_m K}{(1+KP)^2}$ , где  $a/a_m = \theta$  – степень заполнения поверхности,  $a$  – текущая,  $a_m$  – максимальная адсорбция. Для БЭТ:  $\theta = Cx / [(1-Cx)(1+(C-1)x)]$  адсорбционная активность  $g_a = C / [1+(C-1)(1-x)]$ , где  $C$  – константа адсорбционного равновесия. Для преобразованного уравнения Дубинина–Астахова при  $\theta = 1/e$  с

подгоночным параметром  $n$ :  $\alpha/\alpha_0 = \exp\{-[\ln x/\ln(x_{\theta=1/e})]^n\}$ ,  $g_a = -(n/x \ln x) \cdot (\ln x/\ln(x_{\theta=1/e}))^n \cdot \{\exp[-(\ln x/\ln(x_{\theta=1/e}))^n]\}$  и т.д.

*Адсорбционная активность* в строгой форме  $g_a = (\partial a/\partial \hat{a})_{a \rightarrow 0}$ ,  $a$  – активность) – сама по себе является объективной и не зависимой характеристикой конкретного адсорбционного процесса. В докладе сравниваются теоретические и экспериментальные  $g_a$  для разных видов сорбентов.

### **Литература**

1. Макаревич Н. А. Адсорбционная активность в различных модельных приближениях. // Докл. АН Беларуси. 2005. №5 С.62-68.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ Pd/V/Pd КОМПОЗИТНУЮ МЕМБРАНУ

Угрозов В.В.

*Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, кафедра  
прикладная математика, Москва, Россия 123995, ул. Щербаковская 38, E-mail:  
vugr@rambler.ru.*

Современное развитие водородной энергетики невозможно без решения проблемы получения водорода высокой чистоты. Традиционно для его получения применяются мембраны из палладия. Однако цена таких мембран весьма высока. Для уменьшения их стоимости, при сохранении производительности и селективности, разрабатываются новые металлические мембраны. Так в последнее время экспериментально исследуются свойства мембран из металлов 5-ой группы, обладающих большей проницаемостью, чем традиционные палладиевые мембраны. Среди них особый интерес представляют мембраны из ванадия (V). Однако, так как поверхность данного металла подвергается окислению, то его поверхности покрывают пленками из палладия (Pd).

В данной работе в рамках решеточной модели газа исследована проницаемость водорода через композитную мембрану- Pd/V/Pd, состоящую из слоя ванадия, покрытого пленками из палладия. Предполагалось, что перенос водорода лимитируется диффузией атомарного водорода и осуществляется при температуре выше критических температур Pd и V (т.е. в мембранных слоях не происходит фазовых переходов).

Получена система уравнений, описывающая поток атомарного водорода через композиционную мембрану Pd/V/Pd, которая была решена с помощью пакета MathCad-14. Проанализировано влияние ряда физико-химических характеристик системы -композиционная мембрана и водород (Pd/V/Pd – H) с учетом парного взаимодействия между атомами водорода в слоях мембраны на его перенос через композитную мембрану.

Показано, что мембрана - Pd/V/Pd обладает более высокой проницаемостью по водороду, чем мембрана из чистого палладия той же толщины.

Установлено, что при различии толщин пленок из палладия (т.е. при нарушении симметричности композитной мембраны) величина потока атомов водорода может

зависеть от направления переноса. Показано, что обнаруженный эффект диффузионной асимметрии в композитной металлической мембране возникает в случае конечных давлений газа на внешних поверхностях мембраны, когда влияние нелинейности изотерм абсорбции в мембранных слоях становятся заметными.

Полученные в работе результаты могут быть использованы на практике при создании эффективных композитных мембран для получения водорода высокой чистоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 16-08-00642 а, №14-08-00893а.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХМЕРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Акулинин Е.А., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И.

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

С целью изучения механизмов, системных связей, кинетических закономерностей и динамики циклических адсорбционных процессов обогащения воздуха кислородом с использованием блочных цеолитовых адсорбентов разработаны двухмерная математическая модель, описывающая с точностью  $\sim 10,5\%$  температурные и концентрационные (по азоту и кислороду) поля в газовой фазе и адсорбенте, и алгоритм решения уравнений модели динамики обогащения воздуха кислородом в установке короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА). При математическом описании принимали следующие допущения: 1) адсорбционное равновесие описывается уравнением Дубинина – Радужкевича; 2) диффузия азота и распространение тепла в блочном цеолитовом адсорбенте осуществляется как в продольном, так и в поперечном направлениях относительно движения потока по высоте адсорбента, при этом лимитирующим процессом обогащения воздуха кислородом при адсорбции азота является процесс внешней массоотдачи; 3) движение потока воздуха в транспортных порах адсорбента происходит в диффузионном режиме, а обмен молекулами между газовой фазой и микропорами адсорбента осуществляется мгновенно; 4) сплошной пористый цеолитовый адсорбент состоит из элементарных слоев, в каждом из которых концентрация адсорбированного азота и температура зависят только от времени; 5) адсорбцией кислорода из воздушного потока пренебрегаем; 6) коэффициенты продольной и радиальной диффузии азота в воздушном потоке являются функциями температуры.

С учетом принятых допущений математическая модель процесса обогащения воздуха кислородом включает дифференциальные уравнения в частных производных параболического типа, описывающие продольную и радиальную диффузию азота в транспортных порах адсорбента с учетом обмена молекулами между газовой фазой и микропорами адсорбента и распространение

тепла в воздушном потоке и адсорбенте, а также дифференциальные уравнения кинетики адсорбции азота микропорами адсорбента и изменения скорости воздушного потока в транспортных порах адсорбента. Уравнения модели дополняются соответствующими начальными и граничными условиями.

Методом вычислительного эксперимента с использованием двухмерной математической модели циклических адсорбционных процессов установлено, что:

- 1) максимальное значение концентрации кислорода  $c_{O_2}^{вых} = 91,1 \%$  достигается при числе циклов адсорбции-десорбции  $n > 18$  и времени цикла  $t_{ц} = 1,6с$ ;
- 2) экономичность (приведенные затраты) осуществления циклических адсорбционных процессов в наибольшей степени зависит от коэффициентов рецикла  $\theta$  и отношения давлений на стадиях адсорбции и десорбции  $k_p = P_{ад}/P_{дес}$ ;
- 3) при увеличении величины  $k_p$  в два раза (от  $k_p = 3$  до  $k_p = 6$ ) значение приведенных затрат увеличивается в среднем на 30,5 %, а при двукратном увеличении коэффициента рецикла  $\theta$  - на 23%. Следовательно, минимизация величины *приведенных затрат* будет также способствовать и снижению потребляемой мощности, т.е. энергосбережению при осуществлении циклических адсорбционных процессов обогащения воздуха кислородом.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №15-48-03172*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И АДСОРБЦИИ АЗОТА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ

Акулинин Е.А., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И.

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

Исследование динамики тепло- и массообменных процессов и адсорбции азота при обогащении воздуха кислородом проводилось в установке короткоциклового безнагревной адсорбции, реализующей напорную схему с вакуумной десорбцией, методами физического и вычислительного (с использованием разработанной двухмерной математической модели) экспериментов. На рисунках приведены профили концентрации кислорода в воздушном потоке по высоте адсорбента при адсорбции азота сплошным пористым цеолитовым адсорбентом в зависимости от времени в 1-ом и 18-ом циклах (рис. 1а,б), распределения по времени  $t$  концентрации азота в адсорбенте, температуры адсорбента и скорости газового потока при адсорбции в 1-ом цикле (рис. 2а,б) при заданных значениях времени  $t$ : 1 – 0,2 с; 2 – 0,4 с; 3 – 0,6 с; 4 – 0,8 с; 5 – 1,0 с.

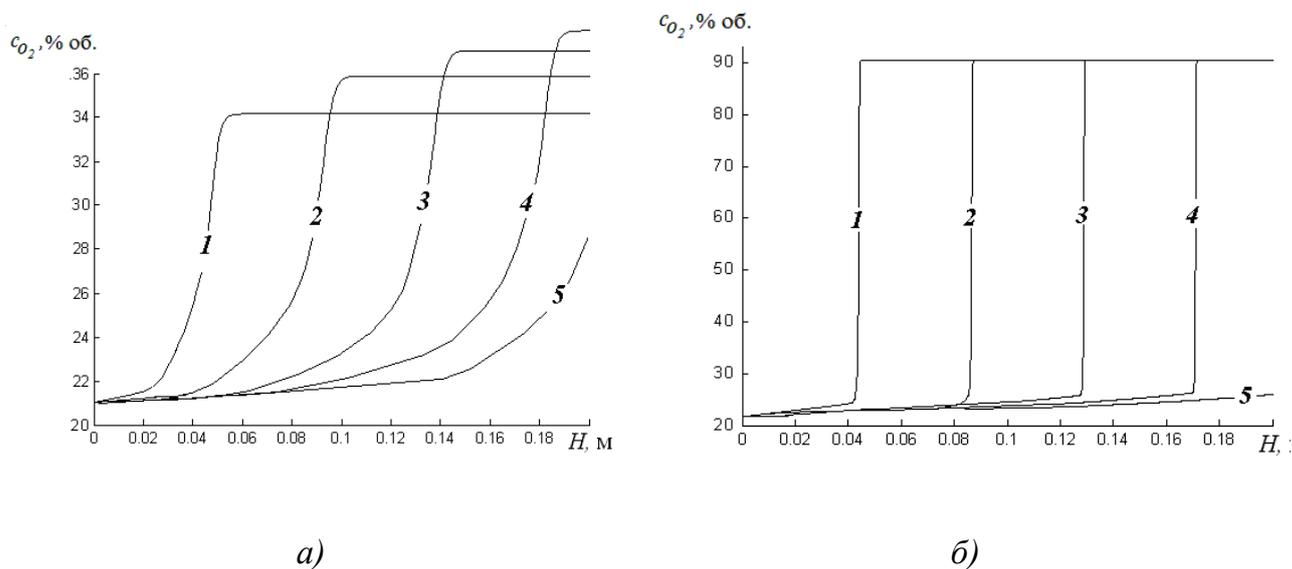


Рис. 1. Динамика изменения концентрации кислорода в газовой фазе

Анализ и интерпретация распределений полей температур и концентраций (по азоту и кислороду) в газовой фазе и адсорбенте по двум направлениям (вдоль движения газовой смеси по высоте адсорбента и в поперечном

направлении), полученные в ходе численных экспериментов, позволяют сделать следующие выводы.

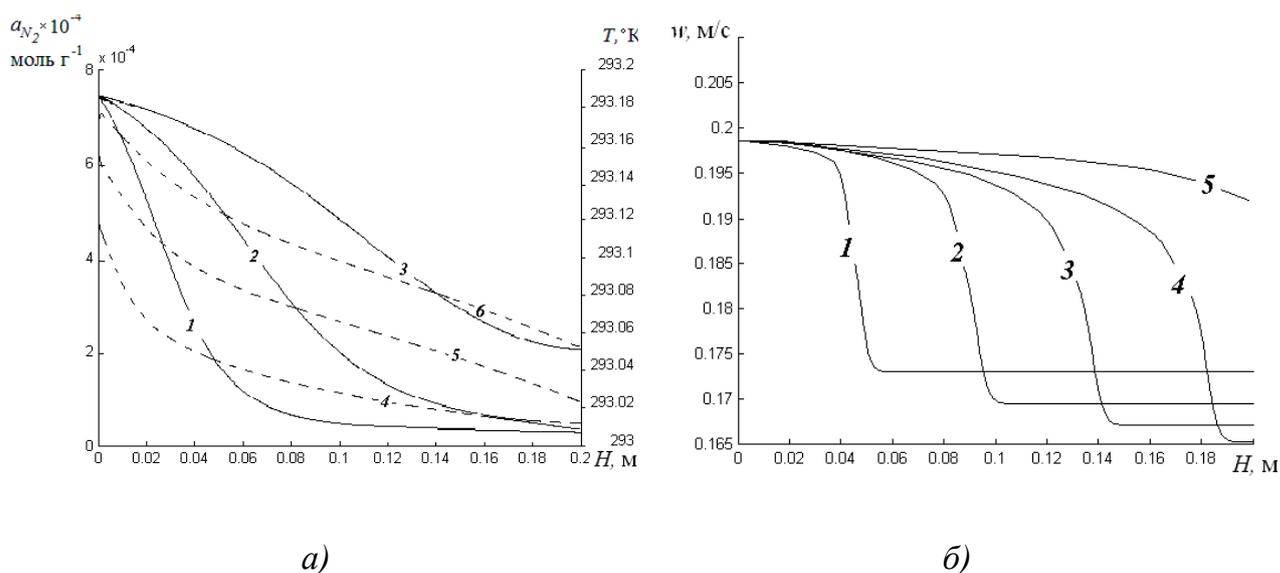


Рис. 2 Динамика распределений полей температур, концентраций и скорости

В слое адсорбента уже в первом цикле происходит некоторое накопление тепла, и это является причиной ухудшения его адсорбционной способности. Однако, нагрев адсорбента за один цикл незначителен ( $\sim 0,2^\circ\text{C}$ ), а при числе циклов  $n > 100$  температура адсорбента достигает  $\sim 45^\circ\text{C}$ , и концентрация кислорода в воздушном потоке снижается в среднем на 5% от максимального значения  $c_{O_2} = 91,1\%$ . При  $n > 18$  устанавливается динамическое равновесие тепло-и массообменных процессов, сопровождающих процесс адсорбции азота блочным цеолитовым адсорбентом, а фронты адсорбции и десорбции приобретают вид стоячих волн (рис. 1б).

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №15-48-03172*

## РАСЧЕТ ГАРАНТИРОВАННОГО ВРЕМЕНИ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ В ГЕРМЕТИЧНЫХ ОБИТАЕМЫХ ОБЪЕКТАХ

Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И.

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

Для эффективной защиты человека при воздействии неблагоприятных факторов химической и биологической природы используются системы жизнеобеспечения, включающие средства индивидуальной и коллективной изолирующей защиты органов дыхания человека, химическую основу которых составляют надпероксиды щелочных металлов. В настоящее время в качестве источников кислорода и поглотителей диоксида углерода в ряде систем регенерации воздуха в герметичных обитаемых объектах используются надпероксиды калия и натрия. Регенерация воздуха осуществляется методом хемосорбции и представляет собой нестационарный физико-химический процесс, включающий хемосорбцию надпероксидом калия диоксида углерода, выделяемого при дыхании людей, и поддержание концентраций кислорода и углекислого газа в регенерируемом воздухе в пределах 19...23 % об. и не более 1 % об., соответственно.

При регенерации воздуха протекает несколько параллельных процессов: в герметичном обитаемом объекте - выделение углекислого газа, тепла и потребление кислорода в воздухе людьми в результате их жизнедеятельности; в хемосорбционном реакторе - диффузия молекул углекислого газа и воды из потока регенерируемого воздуха к кристаллам надпероксида калия, осажденных на волокнах высокопористой матрицы; химическое взаимодействие углекислого газа и воды с надпероксидом калия и выделение кислорода в слое хемосорбента; диффузия молекул кислорода из рабочего слоя хемосорбента в поток газодыхательной смеси. Взаимодействие диоксида углерода и воды с надпероксидом калия представляет собой топохимическую реакцию, которая осуществляется на твердой поверхности хемосорбента с участием твердого вещества, газов (углекислого газа, кислорода) и жидкости (вода, гидроксид

калия). Специфика топохимических реакций обусловлена тем, что поверхность раздела фаз возникает в результате самой реакции и изменяется во времени.

Время защитного действия системы жизнеобеспечения определяется методами вычислительного (с использованием математической модели) и физического экспериментов. Под гарантированным временем защитного действия системы жизнеобеспечения понимается минимальное время защиты  $t_{защ}^{\min}$ , в течение которого концентрации кислорода (диоксида углерода) в герметичном объекте находятся в допустимых пределах ( $c_{O_2}(t_{защ}^{\min}) \geq 19\% \text{ об.}$ ,  $c_{CO_2}(t_{защ}^{\min}) \leq 1\% \text{ об.}$ ) независимо от изменения вектора неопределенных переменных в исходных данных вычислительного эксперимента и коэффициентах математической модели в заданных интервалах. Определяя величину  $t_{защ}^{\min}$  в условиях неопределенности исходных данных, мы гарантируем, что в течение этого времени все требования к комфортности дыхания людей, находящихся в герметичном объекте, выполняются.

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

# ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ СФЕРИЧЕСКОЙ ГРАНУЛОЙ СИЛИКАГЕЛЯ, ИНИЦИИРУЕМОЙ СКАЧКОМ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ

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

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, okunev@tech.chem.msu.ru

<sup>2</sup> Институт катализа СО РАН, пр. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск, Россия

Ад/десорбции газа, вызванной резким понижением/ростом температуры подложки, на которой расположен адсорбент, осуществляется на изобарических стадиях цикла адсорбционного преобразования теплоты (АПТ). В данной работе проведен математический анализ динамики сорбции паров воды на сферической грануле силикагеля Fuji RD, который используют для АПТ, и ее сравнение с экспериментальной кинетикой.

Асимптотическое поведение влагосодержания во времени исследуется на фазовой плоскости «средняя концентрация паров воды в зерне  $C^*$  – средняя температура зерна  $T^*$ ». Получены аналитические уравнения, описывающие релаксацию системы после отклонения температуры и концентрации от этих средних значений. Рис. 1а показывает, что при десорбции время релаксации возрастает с увеличением конверсии. Таким образом, процесс не может быть описан одной экспонентой, а лишь их набором, и характеризуется существенным замедлением по мере приближения к равновесию, обнаруженным экспериментально [1]. Обсуждаются причины такого замедления: является ли это результатом смены физического механизма процесса или это явление можно объяснить в рамках предложенной модели.

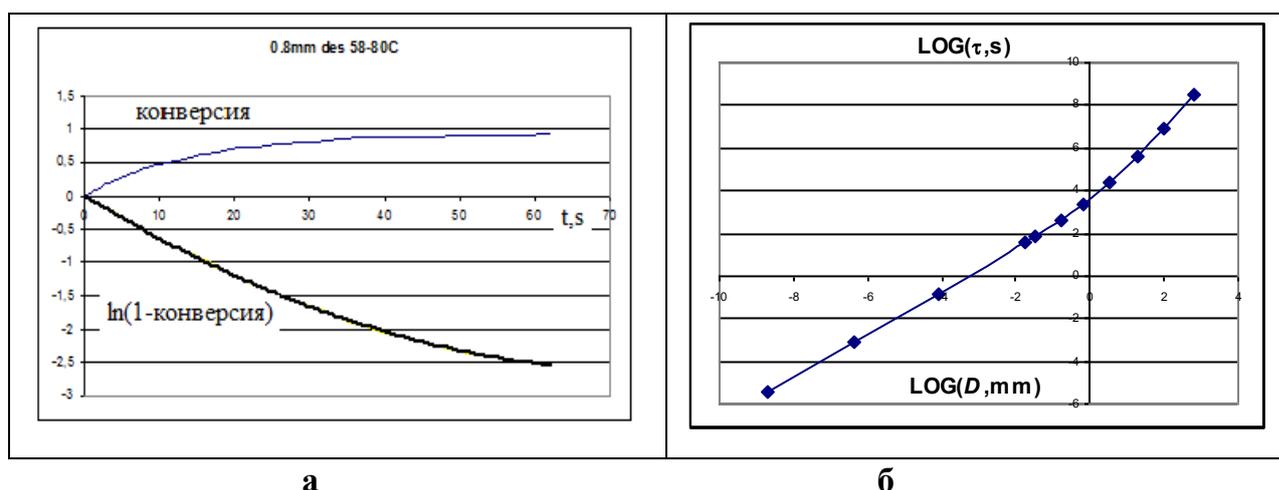


Рис. 1. (а) Отклонение релаксации процесса десорбции от экспоненциального [1], (б) зависимость характерного времени десорбции от размера зерна. Скачок температуры 58 → 80°C, давление пара 42,8 мбар.

Полученные уравнения позволяют провести анализ зависимости характерного времени процесса  $\tau$  от размера гранул силикагеля  $D$  (рис. 16). Наклон зависимости  $d(\ln \tau)/d(\ln D)$  растет с 1 для гранул  $< 0.1$  мм до 2 для гранул  $> 3$  мм. Это показывает, что при малых размерах процесс лимитируется теплопереносом к грануле, а при больших – массопереносом паров воды в грануле.

**Благодарность.** *Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 14-08-01186).*

#### **Литература**

1. Yu. I. Aristov, I. S. Glaznev, I. S. Girnik, Optimization of adsorption dynamics in adsorptive chillers: Loose grains configuration. Energy 2012, 46(1): 484–492.

**ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ:  
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЛАГООБМЕНА В  
ЗЕРНАХ ПОДЛОЖКИ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ВОДОРОДНО-  
КИСЛОРОДНОГО (ВОЗДУШНОГО) ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С  
ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, ТРАНЗИЕНТ  
ГАБАРИТНОГО ТОКА**

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

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

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

Один из важных факторов, влияющих на функционирование и срок службы низкотемпературных водородно-кислородных (воздушных) топливных элементов с твердым полимерным электролитом – оптимальная организация влагообмена в мембранно-электродном блоке (МЭБ). Эти вопросы подробно анализировались во многих работах. К сожалению, детально разбирая эти процессы в различных узлах МЭБ - в мембране нафiona, в микропористых слоях, в газодиффузионных слоях, в камерах для подачи газов - совсем не уделяется внимания влагообмену в зернах подложки, где, собственно, и происходит главное: генерация тока и образование продукта электрохимической реакции - воды.

В катодах низкотемпературных водородно-кислородных топливных элементов электрохимический процесс генерации тока происходит в зернах подложки – в трехкомпонентных образованиях, центральную часть которых составляют агломераты углеродных наночастиц с находящимися на их поверхности микрочастицами платины.

Интенсивность генерации тока существенным образом зависит от степени заполнения пор зерен подложки водой. Расчеты показывают, что величина габаритного тока активного слоя катода с зернами подложки, поры которых полностью затоплены водой, намного меньше, чем в случае, когда поры зерен подложки частично или даже полностью свободны от воды.

Влагообмен в зернах подложки складывается из трех слагаемых: процесса затопления пор зерен подложки в результате токообразования и процессов освобождения пор зерен подложки от влаги в результате испарения жидкости с последующей диффузией паров воды и фильтрацией воды от центра зерна подложки к его границам согласно закону Дарси.

В данном исследовании (оно велось средствами компьютерного моделирования) представлены конкретные примеры расчетов того, как при потенциостатическом режиме генерации тока (транзиент габаритного тока) в катоде изменяются все главные параметры системы. А именно, температура активного слоя, величина габаритного тока, степень заполнения пор зерен подложки водой и величины трех токов – затопления, осушения благодаря парообразованию влаги и фильтрации воды в зернах подложки.

# МЕТОД ЛИМИТИРОВАННОГО ИСПАРЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ АНАЛИЗЕ МИКРОПОР

**Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И.**

*Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, г.Москва, ул.*

*Ижорская, д. 13, стр.2*

[Vitkina-Darya@yandex.ru](mailto:Vitkina-Darya@yandex.ru)

В работе представлен адсорбционный метод Лимитированного Испарения для исследования пористой структуры различных материалов. Он применим для образцов практически любой химической природы, формы, дисперсности и других образцов с объемом пор от 5 мкл. На сегодняшний день диапазон измеряемых относительных давлений: 0.01 – 0.996. Принципиальной особенностью данного метода получения изотерм десорбции является отсутствие измерения или задания давления паров адсорбата. С помощью данного метода изучались особенности структуры активированных углей, углеродные ткани, сажи, образцы кремнезёмов и многие другие материалы. Многие виды полученной информации уникальны и недоступны другим методам порометрии.

Разработка методов исследования пористой структуры веществ до сих пор остается актуальной задачей, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и решения прикладных задач. Для микро- и мезопористых тел используются главным образом адсорбционно-структурные методы, в основе которых лежит измерение и анализ адсорбционных изотерм. Статические методы получения изотерм адсорбции чистых газов и паров считаются “классическими”. Тем не менее, сложность интерпретации в ряде случаев результатов низкотемпературной адсорбции, а также длительность измерений на установках с микровесами вызывают попытки разработок новых подходов и методов исследования.

Целью данной работы является описание принципа действия и некоторых результатов исследований пористой структуры различных материалов, полученных с помощью созданных авторами лабораторных установок на основе оригинального адсорбционного динамического метода «Лимитированного Испарения» (ЛИ). Метод ЛИ основан на анализе кинетики испарения адсорбата из рабочей ячейки с исследуемым материалом во внешнедиффузионном режиме. Процесс, осуществляемый таким способом, позволяет реализовывать квазиравновесные

условия измерения, в том числе постоянную температуру. Конечной информацией в методе ЛИ являются десорбционные изотермы различных жидкостей, полученные при температуре выше комнатной и атмосферном давлении. Особенностью является то, что измерение массы образца может происходить практически непрерывно с минимальным возможным временным интервалом (определяемым интерфейсом весов). В принципе благодаря этому, а также чувствительности аналитических весов, метод ЛИ позволяет получать подробную информацию о распределении малых объемов пор порядка нескольких микролитров.

Метод ЛИ позволяет охарактеризовать текстуру и закономерности структурообразования разнообразных материалов, отличающихся как по химической и физико-химической природе, так и форме, дисперсности, размеру и объему пор.

В настоящее время ведутся работы по усовершенствованию прибора на основе метода ЛИ. Проведение экспериментов при повышенных температурах позволит исследователям более детально изучать зону микропор. Возможность получать десорбционные изотермы при различных температурах позволит определять теплоты адсорбции.

## ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Колосенцев С.Д., Соловей В.Н.,  
Хрылова Е.Д., Подвязников М.Л.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)*

*190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26*

[samonin@lti-gti.ru](mailto:samonin@lti-gti.ru)

К настоящему времени в мировой практике накоплен значительный научно-технический потенциал производства активных углей (АУ) различного назначения на основе разнообразных видов углеродсодержащего сырья, при этом их мировое производство непрерывно возрастает. В нашей стране к настоящему времени ощущается недостаток высококачественных АУ при достаточно низком объеме их производства. Перспектива развития данного направления заключается как в совершенствовании сырьевой базы, так и технологических решений, направленных на получение высокоэффективных АУ.

Одним из доступных материалов для производства АУ является торф. Однако существующая технология производства АУ из торфа устарела, применение в качестве активатора сернистого калия оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Замена сернокислого калия, например, на смеси карбонатов и гидроксидов щелочных металлов, а также фосфорную кислоту, даст возможность значительно снизить негативное воздействие на окружающую среду и обеспечить перспективу практической реализации технологии, использующей торф в качестве исходного сырья.

В ряде случаев новое сырье является крупнотоннажным отходом (побочная продукция и отходы нефтеперерабатывающей промышленности, сельскохозяйственные отходы, угольная пыль, лигнин и т.д.) и его использование, помимо технических задач, позволяет решить проблемы утилизации этих отходов и, следовательно, охраны окружающей среды в местах их образования.

В сложившейся номенклатуре отечественных АУ отсутствуют адсорбенты сферической формы, обеспечивающей высокую прочность материалов и низкое

гидравлическое сопротивление работающей шихты адсорбента. Зарубежный опыт показывает, что именно такие сорбенты востребованы для очистки как газовых, так и жидких сред. Такое сочетание свойств получаемых адсорбентов обеспечивает технология жидкостной грануляции. Сферические сорбенты могут не только непосредственно применяться в процессах очистки газовых и жидких сред, производстве защитных тканей, но и, обладая развитым объемом мезопор, служить основой получения хемосорбентов.

Перспективным является не только разработка новых видов сорбентов, но и получение высокоэффективных углеродных адсорбентов на основе существующих АУ, модифицированных различными добавками. Эффективность адсорбентов может быть повышена модифицированием АУ добавками, имеющими специфическое электронное строение и свойства, такими, как различные гетероатомы, углеродные нанокластеры и т.п. Подобное модифицирование позволяет повысить емкость АУ по органическим веществам при адсорбции из жидких и влажных газовых сред до 1,5 – 2 раз.

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

## НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА.

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

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 163002, Архангельск, ул. Набережная Сев. Двины 17, ВШЕНуТ, [e.lagunova@narfu.ru](mailto:e.lagunova@narfu.ru)

Проводимые нами исследования показали, что возможно получать активные угли с высокими сорбционными свойствами из черного щелока сульфат-целлюлозных предприятий с регенерацией химикатов, используемых при варке целлюлозы. Для анализа были выбраны несколько образцов, полученных при разных условиях. В таблице 1 приведены режимные параметры и сорбционные свойства по йоду и метиленовому голубому (МГ) полученных углей.

Таблица 1. Характеристика условий получения и сорбционных свойств углей

№ образца	Доза NaOH	Температура пиролиза, °С	Продолжительность пиролиза, мин	Сорбция йода, %	Сорбция МГ, мг/г
1	0.8	700	30	167.5	667.8
2	0.8	700	50	165.0	621.1
3	1.1	700	50	182.8	789.4
4	0.95	650	57	150.8	683.6

Пористую структуру образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на приборе ASAP 2020 MP. Изотермы адсорбции азота использовались для расчета параметров пористой структуры следующими методами: удельная поверхность образцов рассчитывалась по известному методу BET; по десорбционной ветви изотермы определяли объемы мезопор и их распределение по размерам методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH), объемы и распределение микропор по размерам в исследованных образцах оценивались методами Horvath-Kawazoe (H-K) (таблица 2).

Таблица 2. Результаты анализа удельной поверхности и пористости по некоторым общепринятым методам исследуемых образцов.

№ обр.	Уд. площадь поверхности по ВЕТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>micro</sub> по методу Н-К, см <sup>3</sup> /г	Уд. площадь поверхности мезопор по методу ВЖ, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор/ объем микропор по ВЕТ, см <sup>3</sup> /г	Ср. размер микропор по методу Н-К, нм
1	1438	0.62	129	0.81/0.62	1.15
2	1166	0.52	96	0.66/0.52	1.15
3	1710	0.65	774	1.15/0.65	1.16
4	1208	0.50	204	0.72/0.50	1.17

На основании полученных данных можно сделать вывод, что активные угли, полученные из черного щелока методом термохимической активации отличаются высокой удельной поверхностью, достигающей по ВЕТ 1710 м<sup>2</sup>/г (образец № 3). Объем микропор составляет при этом 56...78 % от общего объема пор. Причем размер микропор составляет около 1.15...1.17 нм, что четко характеризует их как супермикропоры.

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕ-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

Мухин В.М.<sup>1</sup>, Курилкин А.А.<sup>1</sup>, Манина Т.С.<sup>2</sup>

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

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

<sup>2</sup> Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН

650000, г. Кемерово, Советский пр, д. 18

E-mail: [iccms@iccms.sbras.ru](mailto:iccms@iccms.sbras.ru)

В современных адсорбционных технологиях к получаемому продукту – активным углям (АУ) – предъявляются требования по некоторым их техническим показателям. Одним из самых важных является прочность при истирании, которая определяется выходом кокса. В ряде технологий, использующих в качестве связующего каменноугольную смолу, он довольно низкий. Одним из возможных решений является использование технологии угольно-пековой композиции (УПК) на основе каменноугольного сырья Кузбасса, заключающейся в получении дроблёных углей методом брикетирования с использованием в качестве связующего пеков по технологии аналогичной американской «Calgon Carbon Corp.» (с выпуском АУ типа «Фильтросорб») на основе отечественного сырья.

Таблица. Адсорбционные характеристики активных углей на основе брикетированной угольно-пековой композиции

№ п/п	Обгар, %	Прочность, %	Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Адсорбционная способность из водных растворов	
			V <sub>ми</sub>	V <sub>Σ</sub>	йода, %	метиленового голубого, мг/г
УПК-1	22	94	0.26	0.47	58	129
УПК-2	34	92	0.33	0.61	75	163
УПК-3	40	90	0.44	0.79	90	204
Зарубежный аналог F-400, США	40	81	0.35	0.60	70	120
АГ-3, Россия	40	72	0.25	0.80	55	100

Карбонизацию осуществляли при температуре 450 °С, а прогрессирующую активацию вели водяным паром при температуре 870 °С. Характеристика полученного угля УПК приведена в Таблице.

Как видно из Таблицы, отечественное сырьё обеспечивает получение качественных АУ угольно-пекового типа методом брикетирования, не уступающих по своему качеству углю F-400 (США) и существенно превосходящих основной отечественный продукт.

## **ВЫСОКОПОРИСТЫЙ НАНОКОМПОЗИТ С ГРАФЕНОПОДОБНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ВСТРОЕННЫМИ В УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ**

**Кряжев Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Мельников В.П.<sup>3</sup>, Запевалова Е.С.<sup>1</sup>, Павлюченко П.Е.<sup>1</sup>,  
Гуляева Т.И.<sup>1</sup>, Дроздов В.А.<sup>1,2</sup>, Лихолобов В.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН*

<sup>2</sup>*ФГБУН Омский научный центр Сибирского отделения РАН, г. Омск*

<sup>3</sup>*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва*  
*E-mail: kriaghev@ihcp.ru*

В развитие изложенных ранее [1] представлений о возможностях использования карбоцепных хлорполимеров для синтеза модифицированных углеродных материалов получен углерод-углеродный наноккомпозит (УУНК) по следующей принципиальной схеме: 1) образование стабильной дисперсии восстановленного оксида графита (ВОГ) в растворе поливинилхлорида (ПВХ) в диметилсульфоксиде; 2) дегидрохлорирование ПВХ под действием КОН в указанной дисперсии при 80 °С с целью синтеза полимера с системой сопряжения (поливинилена) в качестве прекурсора углерода; 3) соосаждение ВОГ и поливинилена и термообработка полученного аддукта в токе CO<sub>2</sub> до 900 °С.

ВОГ - продукт «взрывного» восстановления оксида графита при 700-750 °С, протекающего с расслоением оксида графита и образованием графеноподобного материала, состоящего из слабо связанных «скомканных» малослойных частиц [2]. Полученный нами УУНК, согласно данным просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, представляет собой пористую углеродную матрицу с аморфной структурой графеновых слоёв, в которой распределены конгломераты (пакеты) типа «смятые листы бумаги», содержащие 10-20 графеновых слоёв с более высокой степенью упорядоченности (межслоевые расстояния 0,38-0,42 нм). УУНК, полученный при добавке 10 % ВОГ от массы ПВХ, характеризуется удельной поверхностью  $S_{\text{ВЕТ}} = 1790 \text{ м}^2/\text{г}$  и развитым объемом как микро-, так и мезопор: 0,62 и 0,80 см<sup>3</sup>/г, соответственно. Интересно, что при одинаковых условиях синтеза и термообработки поливинилена, полученного из ПВХ без добавки ВОГ, конечный углеродный материал характеризуется существенно меньшей удельной поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}} = 1260 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и незначительным объемом мезопор. Возможно, в формировании пористой структуры композита участвуют

остаточный кислород оксида графита и инкорпорирование молекул КОН в межслоевое пространство ВОГ.

УУНК представленного типа перспективны для использования в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, электродных материалов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14 33 00018) с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.*

### **Литература**

1. Ю.Г. Кряжев, Е.С. Мартыненко, В.С. Солодовниченко и др. Углерод-углеродные и металл-углеродные наноконпозиты с наноразмерным компонентом, встроенным в пористую углеродную матрицу // Материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма, 13-17 апреля 2015, С. 48.
2. Sheka E.F., Natkaniec I., Mel'nikov V., et al. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2015. 6. P. 378.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ УПЛОТНЁННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХЧИСТОГО ГЕЛИЯ

**Мухин В.М.<sup>1</sup>, Мокшаев А.Н.<sup>2</sup>, Филимонов С.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *ОАО «Электростальское научно-производственное объединение  
Неорганика»*

*144001, г. Электросталь, Московская обл., ул. К. Маркса, д.4.*

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

<sup>2</sup> *ООО «Газпром Добыча Оренбург» 460058, г. Оренбург, ул. Чкалова, д. 1/2*

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

Гелий – редкий благородный газ, который является продуктом  $\alpha$  - распада урана, тория, актиния. Общий запас гелия в атмосфере, литосфере и гидросфере составляет  $5 \cdot 10^{14}$  м<sup>3</sup>, однако его концентрация в сухом воздухе –  $5.239 \cdot 10^{-4}$  об.%

Основными потребителями гелия в мире являются страны Западной Европы, такие как Франция и Германия. Кроме того, жидкий гелий востребован по всей России в военно-промышленном комплексе, в ядерной промышленности и в медицине (на нём работают установленные в больницах и поликлиниках томографы). Его уникальные свойства, в т.ч. сверхпроводимость, очень востребованы.

Выделение гелия из природного газа – очень сложный технологический процесс. На финишной стадии очистки гелия от примесей азота и неона применяются тонкопористые активные угли (АУ). В ООО «Газпром Добыча Оренбург» в качестве такого АУ применяли сорбент СКТ-6А.

В связи с тем, что производство АУ типа СКТ было нами закрыто в 2008 г., к настоящему времени разработан новый тип АУ для данной технологии очистки гелия на основе уплотнённого растительного сырья. Была использована технология парогазовой активации карбонизата скорлупы кокосового ореха при температуре

850-900 °С до достижения насыпной плотности 400-450 г/дм<sup>3</sup>, что соответствовало обгару 40-45 % масс.

В таблице приведена сравнительная характеристика нового активного угля ВСК-400 и используемого ранее СКТ-6А (фракция 1,0-2,5 мм).

Таблица – Характеристика активных углей

Активный уголь	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	Прочность при истирании, %	Масс. доля воды, %	Масс. доля золы, %	Объем пор, г/см <sup>3</sup>	
					суммарный	микропор
ВСК-400	428	90.4	2.8	4.6	0.83	0.55
СКТ-6А	426	68.2	3.1	18.8	0.75	0.52

Примечание: 1) ВЗД по бензолу – 89 и 72 мин., соответственно.

2) Адсорбционная способность по йоду – 950 и 820 мг/г, соответственно.

Как следует из полученных данных, пористая структура и адсорбционные свойства обоих АУ достаточно близки, однако ВСК-400 имеет более высокую прочность и низкую зольность. Испытание и последующая эксплуатация АУ марки ВСК-400 на гелиевом заводе ООО «Газпром Добыча Оренбург» позволили достичь всех необходимых эксплуатационных показателей и получить высококачественный продукт с содержанием гелия не менее 99.9999 %.

## СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА, ШУНГИТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОЧИСТКЕ ГАЗО-ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ОТ CO<sub>2</sub>

Кишибаев К.К.<sup>1</sup>, Нечипуренко С.В.<sup>1</sup>, Ефремов С.А.<sup>1</sup>, Воропаева Н.Л.<sup>2</sup>,  
Мухин В.М.<sup>3</sup>, Наурызбаев М.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского  
национального университета имени аль-Фараби (ЦФХМА), ул. Карасай батыра,  
95А, Алматы, 050012, Казахстан

<sup>2</sup> - ФГБНУ ВНИИ ранса, ул. Боевой проезд, 26, Липецк, 398037, Россия

<sup>3</sup> - ОАО "ЭНПО "НЕОРГАНИКА", ул. Карла Маркса, д.4, г. Электросталь, 144001,  
Московская область, Россия  
kanagat\_kishibaev@mail.ru

В настоящее время углеродные сорбенты широко используются в технологических процессах для адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования в газовых и жидких средах. Углеродные сорбенты могут быть получены практически из множества органических материалов физическими или химическими методами активации.

Целью работы является получение углеродных сорбентов органического происхождения на основе сополимера фурфурола и концентрата шунгитового углерода (КШУ), изучение их основных физико-химических характеристик и возможного использования полученных углеродных сорбентов в очистке газо-воздушной среды от диоксида углерода.

Проведенные исследования показали, что наибольшей удельной поверхностью обладает углеродный сорбент на основе сополимера фурфурола ( $S_{уд} = 1549 \text{ м}^2/\text{г}$ ), углеродный сорбент на основе шунгита ( $S_{уд} = 446 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Это объясняется различным соотношением объемов пор у полученных углеродных сорбентов. Стоит также отметить, что углеродный сорбент на основе сополимера фурфурола имеет низкое процентное содержание золы и высокую механическую прочность на истирание по сравнению с углеродным сорбентом на основе шунгита, которая имеет важное значение при регенерации сорбентов и возвращении их в технологический процесс. Электронно-микроскопическое исследование показывает, что поверхности углеродных сорбентов на основе сополимера фурфурола и шунгита имеют хлопьевидную структуру с большим количеством пор на поверхности. Размер пор колеблется от 2 до 30 нм для углеродного сорбента на основе сополимера фурфурола, а для КШУ - от 30 до 50 нм. Элементный анализ состава полученных углеродных сорбентов показывает, что содержание углерода в

сорбенте на основе фурфурола 84,5 мас. %, а в КШУ С - 45,4 мас. %. Кроме того, оба углеродных сорбента содержат различные количества других элементов.

Полученные углеродные сорбенты на основе фурфурола и КШУ использовались для очистки газо-воздушной среды от диоксида углерода. Диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ) – вещество без цвета и запаха, по сравнению с воздухом является более тяжелым веществом. Предельная допустимая концентрация - 2%. Сорбционную емкость  $\text{CO}_2$  измеряли при 25 °С и при давлении 4,5 МПа. Перед экспериментом образцы дегазировали при 250 °С в течении 4 ч. В результате проведенных исследований установлено, что сорбционная емкость по отношению к диоксиду углерода углеродного сорбента на основе сополимера фурфурола составляет 188 мг/г, а углеродного сорбента на основе шунгита – 92 мг/г. Полученные результаты показывают, что углеродные сорбенты на основе фурфурола и КШУ могут применяться как наполнители газовых баллонов для хранения диоксида углерода под давлением при комнатной температуре и в качестве сорбентов для очистки газо-воздушной среды от диоксида углерода.

## **УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗО-ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ОТ ТОКСИЧНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

**Кабулов А.Т., Кишибаев К.К., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В.,  
Наурызбаев М.К.**

*Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского  
национального университета имени аль-Фараби (ЦФХМА), ул. Карасай батыра,  
95А, Алматы, 050012, Казахстан  
aset.kabulov@mail.ru*

Развитие урбанизации, рост промышленных отходов и постоянное увеличение плотности городского транспорта сопровождается рядом негативных явлений, и, прежде всего, чрезмерным скоплением в атмосфере различных газо- и пылеобразных загрязнителей.

Целью работы является получение углеродных сорбентов для очистки атмосферы от вредных загрязнителей и применение их в сорбционных процессах.

В качестве углеродсодержащих материалов для получения углеродных сорбентов были выбраны шунгит, древесина саксаула и скорлупа абрикосовых косточек.

Полученные углеродные сорбенты были использованы для очистки газо-воздушной смеси от циклогексана. Циклогексан обладает сильным раздражающим воздействием на кожу и глаза. Предельно допустимая концентрация циклогексана в воздухе рабочей зоны производственных помещений  $90 \text{ мг/м}^3$ . При концентрациях, превышающих ПДК, он оказывает вредное воздействие на нервную систему. Сорбцию циклогексана из газо-воздушной среды проводили в динамических патронах диаметром 5 мм. Исследование проводили при следующих параметрах процесса: скорость потока воздуха –  $90 \text{ мкл/час}$ , скорость подачи аналита со шприцевого насоса –  $300 \text{ мг/м}^3$ , масса сорбента – 2.2 г, время одного анализа составляло 3 минуты 24 секунды. Установлено, что наибольшей сорбционной емкостью по отношению к циклогексану обладает углеродный сорбент на основе скорлупы абрикосовых косточек ( $188.6 \text{ мг/г}$ ), сорбент на основе саксаула имеет сорбционную емкость  $92.3 \text{ мг/г}$ , а углеродный сорбент на основе шунгита –  $72.4 \text{ мг/г}$ . Это обусловлено различием в значениях удельной

поверхности полученных углеродных сорбентов и различным соотношением размеров пор.

В таблице 1 представлены физико-химические характеристики углеродных сорбентов на основе скорлупы абрикосовых косточек, древесины саксаула и шунгита.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики углеродных сорбентов

Углеродные сорбенты	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Зольность, %	Адсорбционная активность по йоду, %	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г
Скорлупа абрикосовых косточек	1815	5.77	63.66	0.77
Древесина саксаула	1367	4.93	32.64	0.56
Шунгит	450	27.56	20.26	0.44

Полученные углеродные сорбенты обладают высокими адсорбционными характеристиками и могут быть использованы в очистке газо-воздушной среды от токсичного летучего органического загрязнителя – циклогексана.

## РАСТИТЕЛЬНЫЕ ЕЖЕГОДНО ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ОТХОДЫ И АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ИХ ОСНОВЕ

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

**Мухин В.М.<sup>1</sup>, Воропаева Н.Л., Киреев С.Г.<sup>1</sup>, Зеленова Т.И., Карпачев В.В.**

<sup>1</sup> ОАО «ЭНПО «Неорганика», Московская обл., г. Электросталь, РФ.  
ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рапса» (ФГБНУ ВНИИ рапса), г. Липецк, РФ. 398037, г. Липецк, Боевой проезд, 26;  
[bionanotex\\_1@mail.ru](mailto:bionanotex_1@mail.ru)

Растительные ежегодно возобновляемые сельскохозяйственные отходы являются одним из важных перспективных сырьевых источников для получения новых марок активных углей. Посевы, например, прядильного льна в мире составляют 1,5 млн. га, в странах СНГ - около 1 млн., в т. ч. на долю России приходится 51%. Лён-долгунец даёт волокно, семена и другую продукцию переработки. В среднем в урожае льна-долгунца льносолома составляет 70-75%, семена - 10-15%, солома - 10-15%. Льняная костра содержит до 64% целлюлозы и служит сырьем для производства бумаги, упаковочного и технического картона, фурфурола, вискозы, целлулоида и др. Углеродсодержащие отходы льноволокна можно использовать, в том числе, и для получения активных углей.

Параметры получаемой пористой структуры РАУ-л по методике парогазовой активации из растительных отходов льна следующие. Суммарный объём пор полученного образца по воде составляет 1,94 см<sup>3</sup>/г; объём микропор – 0,130 см<sup>3</sup>/г, объём сорбционного пространства - 0,51 см<sup>3</sup>/г; насыпная плотность - 142 г/дм<sup>3</sup>, адсорбционная способность по йоду -34%, по метиленовому голубому -39 мг/г, Суд. – 362 м<sup>2</sup>/г, E<sub>a</sub> -21,5 кДж/моль. Полученные активные угли апробированы в качестве носителей физиологически активных (нано)чипов и выявлена их эффективность, проявившаяся в повышении урожая.

В лабораторных опытах выявлено, что при предпосевной обработке семян рапса различными марками промышленных активных углей ВСК, ВСК-400, АГ-3, БАУ-А, ФАС, УБФ, в том числе полученных из растительных остатков – костры льна (РАУ-л), происходит активизация процесса прорастания семян. Число проросших семян в первые сутки проращивания возросло на 3,6% - 20,3% в зависимости от физико-химических параметров изучаемых сорбентов на основе активных углей. Энергия прорастания обработанных семян в среднем

увеличилась на 2,3%, лабораторная всхожесть - на 3,1 % (в контроле – 96,0%), длина проростов на 4,4% - 20,4%, накопление их массы на 4,5% - 15,0% по сравнению с контролем (семена ничем не обработаны).

Введение активных углей РАУ-л в качестве матриц - носителей в физиологически активные (нано)чипы с инсекто-фунгицидными и элиситорными свойствами, предназначенными для нанесения на поверхность семян при их предпосевной обработке (как обязательного звена в технологии возделывания каждой сельскохозяйственной культуры), позволило получить прибавку урожая ярового рапса в полевом опыте в 2015 году (опытное поле ФГБНУ ВНИИ рапса, г. Липецк) по сравнению с контролем (семена ничем не обработаны) на 4,88 ц/га, а по сравнению с эталоном (семена обработаны производственным протравителем - инсекто-фунгицидом в рекомендуемой фирмой-производителем дозе)- на 2,1 ц/га, что составляет 34,8% и 12,5% соответственно ( $НСР = 0,95$  ц/га).

Таким образом, получен и исследован активный уголь из растительных отходов льна (РАУ-л) с определенными физико-химическими характеристиками и параметрами пористой структуры. Достаточно развитая суммарная пористость и достаточно высокий объём сорбционного пространства позволяют использовать полученный РАУ-л в тех адсорбционных технологиях, где используются порошковые активные угли. В частности, выявлена его эффективность как матрицы-носителя с детоксикационными свойствами в составе (нано)чипов для предпосевной обработки семян масличных капустных культур.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ СОЛОМЫ РАЗЛИЧНЫХ СЕЛЬХОЗКУЛЬТУР

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

**Мухин В.М.<sup>1</sup>, Богданович Н.И.<sup>2</sup>, Воропаева Н.Л., Курилкин А.А.<sup>1</sup>,  
Карпачев В.В.**

*ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рапса» (ФГБНУ  
ВНИИ рапса), г. Липецк, РФ. 398037, г. Липецк, Боевой проезд, 26,  
E-mail: [bionanotex\\_1@mail.ru](mailto:bionanotex_1@mail.ru);*

<sup>1</sup>*ОАО «ЭНПО «Неорганика», Московская обл., г. Электросталь, РФ;*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВПО «Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В.  
Ломоносова»*

Наличие огромного количества отходов растительного происхождения, в том числе ежегодно возобновляемых и неисчерпаемых, представляет высокий инновационный ресурс для получения разнообразной полезной продукции большой и малотоннажной химии. Переработка соломы сельскохозяйственных культур в активные угли (АУ), которые с успехом применяются в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, - одно из возможных направлений использования отходов агропромышленного комплекса (АПК) для создания новых материалов.

Целью проводимых нами исследований является получение различными методами АУ из соломы сельскохозяйственных культур (РАУ), посевы которых в России занимают огромные площади, что открывает большие перспективы для разработки новых функциональных (нано)материалов со специфическими свойствами различного назначения.

Для обоих методов активации характерно следующее. Активные угли на основе первичных отходов масличных капустных культур (солома рапса и рыжика) имеют более высокую плотность 135-140 г/дм<sup>3</sup> и, следовательно, более высокую прочность, что, очевидно, объясняется тем, что содержащиеся в них масла играют роль связующего и уплотняют каркас готового АУ. В результате при активации развивается большой объем сорбционного пространства  $W_s$ , что приводит к высокой адсорбции йода 30-40% и МГ 82-87 мг/г. АУ на основе первичных отходов сурепицы и горчицы белой имеют также развитый объем  $W_s$  и, следовательно, хорошую адсорбцию йода 44-50% и МГ 64-73 мг/г. АУ на основе первичных растительных отходов сои, редьки, нигера тоже дают неплохие

адсорбционные и физико-химические характеристики, но они уступают по своим показателям АУ из вышеуказанных масличных капустных культур.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, с одной стороны, большую эффективность парогазовой по сравнению с химической активацией при получении активных углей (АУ) из растительных углеродсодержащих сельскохозяйственных отходов. Так, средний размер сформированных пор АУ, полученных при парогазовой активации, примерно в 1,5 раза больше, чем при химической активации. Также в этом случае значительно больше и суммарный объем пор, и удельная поверхность АУ. С другой стороны, что касается развития микропор в полученных АУ, тут ситуация сложнее. Для некоторых образцов АУ объем микропор не зависит от используемого метода активации; для других – больше при применении метода парогазовой активации, тогда как в случае образца АУ из соломы нигера наблюдается обратная тенденция. Однако, если взять долю микропор полученных АУ, то в случае использования метода химической активации она на порядок выше, что достаточно закономерно для всех образцов.

Последний вывод подтверждает предположение, что полученные активные угли методом парогазовой активации с развитым суммарным объемом пор ( $V_{\Sigma}$ ) от 2,2 до 4,0 см<sup>3</sup>/г могут быть модифицированы различными химическими агентами, получая хемосорбенты и катализаторы.

## ПЕРЕРАБОТКА ПЕРВИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ В АКТИВНЫЕ УГЛИ КАК (НАНО)СТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

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

**Воропаева Н.Л., Мухин В.М.<sup>1</sup>, Горшков В.И., Горшкова Э.К.,  
Гурьянов В.В.<sup>1</sup>, Лексюкова К.В.<sup>1</sup>, Карпачев В.В.**

*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт рапса» (ФГБНУ ВНИИ рапса), г. Липецк, РФ. 398037, г. Липецк, Боевой проезд, 26, [bionanotex\\_1@mail.ru](mailto:bionanotex_1@mail.ru); т.89158547467  
<sup>1</sup>АО «ЭНПО «Неорганика», Московская обл., г. Электросталь, РФ.*

В настоящее время во многих странах мира наблюдается дефицит доступного углеродсодержащего сырья, необходимого для получения различных марок активных углей (АУ), производство которых, в связи с обострением экологических проблем, а также успешным освоением новых областей их применения, все более возрастает. Альтернативой применению ископаемых углей может служить производство пористых углеродных материалов из ежегодно возобновляемого растительного сырья – первичных сельскохозяйственных отходов. Переработка сельхозостатков в новую полезную продукцию является одним из мировых приоритетов современности.

Нами изучается возможность получения АУ из сельхозостатков различных сельскохозяйственных культур (РАУ), в частности, масличных, для получения новых функциональных (нано)материалов со специфическими свойствами разнообразного назначения, в том числе для решения многих проблем АПК.

Методика получения АУ состоит в следующем. Растительные отходы, например, сои измельчают, загружают в стальную реторту, которую закрывают крышкой с отводами и помещают в электропечь, подавая в реторту азот для создания инертной атмосферы. Реторту нагревают до 450-500 °С и выдерживают при конечной температуре карбонизации в определенном интервале времени. После завершения процесса карбонизации реторту охлаждают до комнатной температуры, выгружают карбонизат, определяют выход продукта и проводят его исследование. Затем переводят реторту в режим активации. В ней идет процесс активации карбонизата перегретым водяным паром при температуре 820-850 °С. После завершения активации ретортную печь охлаждают до комнатной температуры, выгружают полученный активный уголь и определяют его

адсорбционную способность и другие физико-химические показатели, а также биоактивность.

Параметры получаемой пористой структуры АУ из растительных отходов сои приведены в таблице. Суммарный объем пор полученного образца составляет 2,27 см<sup>3</sup>/г; объем сорбционного пространства - 0,51 см<sup>3</sup>/г; насыпная плотность - 135 г/дм<sup>3</sup>. Полученные активные угли апробированы в качестве носителей физиологически активных (нано)чипов и выявлена их эффективность за счет повышения урожая.

Образец соломы	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Объем сорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	Адсорбционная способность по:		Зола общая, %
				йоду, %	метиленовому голубому, мг/г	
Соя	2.27	0.51	135	49	61	30.8

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ УГЛИ, СФОРМОВАННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ЖИДКОСТНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ**

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

Быстро растущие масштабы производства и высокие экологические требования ведут к необходимости повышения степени очистки сточных вод и газовых выбросов, что непременно диктует поиск новых и все более эффективных способов удаления различных загрязнений из них. Но, несмотря на интенсивные поиски заменителей, пока не удалось найти иного материала, который был бы столь эффективен в качестве средства очистки воздушных и газовых сред от широкого спектра загрязнений, в главной степени – органических, как активный уголь (АУ). Можно выделить два основных направления развития: синтез новых материалов по новым технологиям и увеличение активности традиционных сорбентов путем регулирования поверхностных свойств введением модифицирующих добавок в АУ.

Целью представляемой работы является создание универсальных высокоэффективных сорбентов путем модифицирования АУ, получаемых по технологии жидкостной грануляции [1], различными добавками для обеспечения избирательного поглощения органических загрязнений за счет изменения химической природы углеродной поверхности. По разработанной методике формования в жидкой среде получен углеродный сорбент сферической формы, после – модифицированный методом пропитки готового АУ следующими модификаторами: микроконцентрациями фуллеренов  $C_{60}$  и азот- и серосодержащей добавкой – тиомочевинной.

В ходе комплексного исследования процессов адсорбции растворенных органических соединений (нефть, бензин, ПАВ) из жидких сред установлено, что образец сферического АУ, пропитанный смесью модификаторов, является наиболее эффективным для поглощения рассматриваемых органических адсорбтивов из водных сред. Статическая емкость по нефти на 40% выше по

сравнению с исходным АУ при исходной концентрации нефти в растворе 100 мг/л. Статическая емкость по бензину при исходной концентрации 40 мг/л в два раза больше емкости исходного АУ. Повышается адсорбционная активность по ПАВ (ОП-10), причем в области низких концентраций извлекаемого компонента (до 15 мг/л) модифицированный АУ проявляет более высокие адсорбционные свойства: емкость в два раза больше емкости исходного АУ. Полученные результаты показывают, что определяющим фактором при сорбции органических веществ на таких углях становится не их пористая структура, а повышение гидрофобности углеродной поверхности и электрокоагуляционный механизм коалесценции органических веществ в поверхностном слое.

### **Литература**

1. Соловей В.Н., Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д. Применение жидкостной грануляции для получения углеродных сорбентов сферической формы // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2015. – № 31. – С. 84 – 88.

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

**Петухова Г.А., Дубинина Л.А., Онойко А.Я.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,*

*119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4,*

E-mail:petukhova\_galina@mail.ru

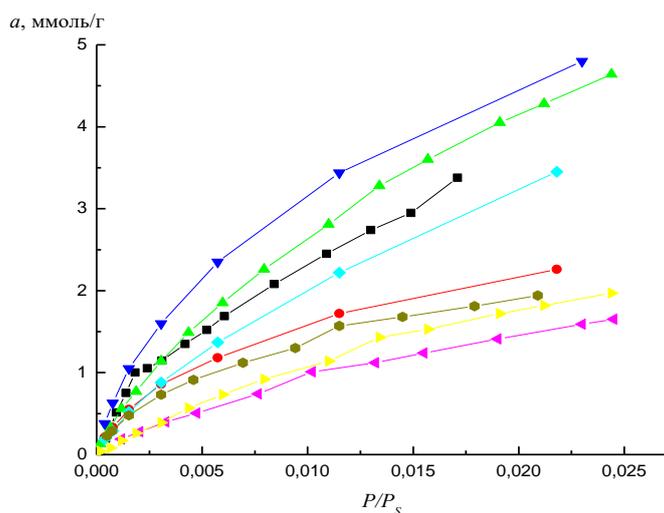
Ряд существенных проблем, охватывающий техногенные выбросы в атмосферу диоксида углерода, влияющего на интенсивность парникового эффекта, системы жизнеобеспечения на космических кораблях и подводных лодках, создание специальных защитных сред для хранения сельскохозяйственной продукции, связанных с выделением  $\text{CO}_2$  в замкнутые пространства, вызывает потребность в создании высокоэффективных методов и сорбентов для извлечения и концентрирования диоксида углерода из газовых сред и атмосферы.

В адсорбционных методах извлечения и концентрирования диоксида углерода, основанных на применение цеолитов, существенным недостатком, усложняющим процесс, является необходимость предварительной тщательной осушки газов и сложность регенерации сорбента.

Современные углеродные адсорбенты характеризуются высокой сорбционной способностью по диоксиду углерода, развитой пористой структурой, гидрофобностью, технологически регулируемым диапазоном пор и химическим состоянием поверхности.

Целью работы является исследование адсорбции  $\text{CO}_2$  активными углями с различной пористой структурой и химией поверхности, на основе различного сырья и с различной степени обгара.

Равновесная адсорбция диоксида углерода при 273 К исследовалась на высоковакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами чувствительностью  $\sim 20$  мкг при нагрузке до 0,2 г в интервале относительных давлений от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$ . Предварительно осуществляли вакуумирование при 673 К и давлении  $10^{-3}$  Па.



Изотермы равновесной адсорбции паров  $\text{CO}_2$  при 273 К на образцах активных углей:  $\blacktriangledown$ - ПАУ-СВ,  $\blacktriangle$  - СКТ-6А,  $\blacksquare$  - СКТ-7Б,  $\blacklozenge$  - ФАС-Э,  $\bullet$  - АГ-5,  $\bullet$  - ФСТ,  $\blacktriangleright$  - МАС,  $\blacktriangleleft$  - АГ-3П

Показано, что повышенная адсорбция диоксида углерода на активных углях связана с повышенным электростатическим взаимодействием молекул с оксидными комплексами на поверхности углей.

Проведен сравнительный анализ адсорбции паров диоксида углерода и бензола, а также параметров уравнений ТОЗМ (ДР, ДС), описывающих микропористую структуру изученных активных углей.

Изучены особенности адсорбции диоксида углерода в зависимости от размера микропор поверхности углей.

## ВАРИАНТ ОЦЕНКИ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

**\*Ларин А.В., \*Полунина И.А., \*\*Прокудина Н.А., \*\*Соколова А.А.**

*\*Федеральное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4*

*\*\* Ассоциация делового сотрудничества в области передовых комплексных технологий «АСПЕКТ», 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86*

*e-mail: [larin@phyche.ac.ru](mailto:larin@phyche.ac.ru)*

Микропористая структура активированных углей значительно отличается от регулярной микропористой структуры цеолитов и металлоорганических каркасов: она может включать в себя различные виды распределений микропор по размерам. Известны варианты описания адсорбции паров веществ на активированных углях теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Целью работы явилась оценка микропористой структуры образца активированного угля, когда изотерма адсорбции азота не отвечает известным моделям ТОЗМ.

Сорбционную емкость по азоту при  $-196^{\circ}\text{C}$  измеряли объемным статическим методом с помощью газоанализатора ASAP 2020, Micromeritics (ГСИ № 46147-10). Объект исследования – активированный уголь марки F-J (фирма Блюхер, Германия).

Изотерма адсорбции азота на активированном угле в интервале относительных давлений от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 0.1 в координатах ТОЗМ (1) с показателем степени  $n = 2$  не является линейной и не отвечает моделям ТОЗМ, рассмотренных в литературе.

Эта же изотерма адсорбции в координатах ТОЗМ, когда  $n = 4$ , имеет хорошую линейную зависимость в широком интервале относительных давлений (от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 0.005) с высоким значением коэффициента детерминации, а рассчитанные параметры характеристической энергии адсорбции и объема микропор имеют разумные значения. При увеличении относительного давления свыше 0.005 происходит отклонение величин адсорбции от расчетных величин, что свидетельствует о наличии в адсорбенте двух независимых микропористых структур. В интервале относительных давлений от 0.005 до 0.1. были рассчитаны разницы величин адсорбции, полученных экспериментально и расчетным путем.

Далее были рассчитаны параметры второй микропористой структуры для трех  $n$ , равных 2, 3 или 4. Сравнение суммарных объемов микропор с теми же величинами, вычисленными с помощью  $t$ - и  $\alpha_s$ -методов, показало, что вторая микропористая структура аппроксимируется уравнением ТОЗМ с показателем степени, равным 3.

Анализ результатов по модели Хорваса-Кавазое для щелевидных пор показывает, что наблюдается бимодальное распределение объема пор по размерам с максимумами, равными 0.42 нм и 0.34 нм, что соответствуют предложенной трактовке микропористой структуры исследуемого образца активированного угля.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что анализируемый образец активированного угля имеет микропористую структуру, описание которой удобно проводить с использованием двухчленного уравнения теории объемного заполнения микропор с увеличенными показателями степени, равными 4 и 3. Вычисленные параметры микропористой структуры позволят более детально анализировать адсорбцию различных веществ на этом образце активированного угля.

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

# ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, РЕНТГЕНОВСКОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ И РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ширяев А.А.<sup>1</sup>, Pre P.<sup>2</sup>, Аверин А.А.<sup>1</sup>, Волощук А.М.<sup>1</sup>, Волков В.В.<sup>3</sup>,  
Rouzaud J.-N.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Ленинский пр. 31 корп.. 4, 119071 Москва,  
[shiryayev@phycbe.ac.ru](mailto:shiryayev@phycbe.ac.ru)

<sup>2</sup> GEPEA, Mines de Nantes, 44307 Nantes Cedex 03, France

<sup>3</sup> Институт кристаллографии РАН, Ленинский пр. 53, 119333 Москва

<sup>4</sup> Ecole Normale Supérieure, 75231 Paris, France

Нанопористые углеродные адсорбенты состоят из пачек дефектных графеновых слоев, соединенных между собой и образующих микродомены с упорядоченной структурой. Современные методы анализа изображений, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяют получить некоторую информацию о расположении и организации графеновых слоев. В настоящей работе представлены результаты сравнительного изучения адсорбентов, полученных из разных прекурсоров при различных условиях активации (ФАС; ряд французских адсорбентов) с помощью анализа ПЭМ изображений, малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и рамановской спектроскопии и изотерм адсорбции N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>.

Показано, что ультрамикропоры преимущественно локализованы в окрестностях краевых и других протяженных дефектов в графитовых микрокристаллитах. Для супермикропор (0.7-2 нм) характерны неправильные морфологические формы; как правило, они образованы хаотично распределенными графитоподобными кристаллитами.

Разложение спектров комбинационного рассеяния изученных образцов позволяет объяснить наблюдаемые различия между образцами особенностями их нанотекстуры (протяженность графеновых слоев и их кривизна); обнаружены корреляции с долей микропор.

По данным ПЭМ в большинстве случаев стенки пор не могут быть представлены как атомно-гладкие поверхности. Асимптотическое поведение кривых малоуглового рассеяния от системы рассеивателей с шероховатыми поверхностями или при наличии градиента электронной плотности может

отклоняться от закона Порода. Приводятся результаты прямого расчета кривых МУР от объектов с различной шероховатостью, моделирующих поры сложной морфологии. Полученные данные указывают на некорректность расчета объема закрытых пор с привлечением закона Порода в общем случае. Экспериментальное изучение сорбентов методом МУР позволило установить, что основной вклад в интенсивность малоуглового рассеяния дают поры, ответственные за адсорбцию  $N_2$ ; вклад пор, адсорбирующих  $CO_2$ , существенно меньше.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОД – УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Рычагов А.Ю.<sup>1</sup>, Вольфович Ю.М.<sup>1</sup>, Кряжев Ю.Г.<sup>2,3</sup>, Лихолобов В.А.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119091, Москва, Ленинский проспект, 31, строение 4. РАН, Москва

e-mail: rychagov69@mail.ru

<sup>2</sup>ФГБУН Омский научный центр Сибирского отделения РАН, Омск

<sup>3</sup>ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения  
РАН, Омск

Исследованный материал представлял собой наноккомпозит с частицами восстановленного оксида графита, встроенными в углеродную матрицу, формирующуюся при дегидрохлорировании и последующей термообработке поливинилхлорида. Удельная поверхность по БЭТ композита составляла 1790 м<sup>2</sup>/г при сопоставимых значениях объема микро– и мезопор: 0,62 и 0,80 см<sup>3</sup>/г, соответственно.

Электрохимические исследования композита применительно к его использованию в суперконденсаторах (ЭХСК) проводились методами импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА) в водных электролитах: 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1М LiClO<sub>4</sub> и 6М КОН. Величины емкости в среднем составили от 80 до 120 Ф/г. ЦВА кривые, полученные в щелочном электролите, показали высокую обратимость заряд-разрядных процессов в широком интервале скоростей развертки потенциала. Отмечен относительно низкий саморазряд. Установлено протекание двух параллельных процессов заряжения, сильно отличающихся по кинетике. Полученные результаты говорят о высокой обратимости заряда - разряда. Глубокая катодная поляризация электрода в щелочном электролите показала высокое перенапряжение выделения водорода и возможность повышения разрядной емкости за счет краевых адсорбционных процессов. Отмечена низкая окисляемость материала.

Показана устойчивость работы электрода в 1М LiClO<sub>4</sub> в широком интервале потенциалов с емкостями около 80 – 90 Ф/г. Наиболее ярко различия в механизмах заряжения проявляются при сравнении спектров импеданса, полученных в КОН и LiClO<sub>4</sub> с равными величинами емкостей. Поляризационное сопротивление образца в LiClO<sub>4</sub> существенно выше, чем в КОН. Однако форма спектра в LiClO<sub>4</sub> имеет

вид, более характерный для двойнослойного заряжения пористых электродов, в то время как для КОН спектр показывает влияние медленных процессов заряжения, деформирующих спектр в области низких частот. Мнимая (емкостная) составляющая импеданса в обоих электролитах практически совпадает, хотя имеются значительные расхождения спектров по величинам действительных сопротивлений. Несмотря на различный характер емкостных зависимостей в двух электролитах, величины емкостей при потенциалах, близких к точке нулевого заряда, оказываются одинаковыми. Среди рассмотренных водных электролитов наибольший интерес с точки зрения создания ЭХСК представляют щелочные и рН-нейтральные электролиты. Основным преимуществом щелочных электролитов является достаточно высокая удельная емкость и низкий саморазряд. Основным преимуществом рН-нейтрального электролита ( $\text{LiClO}_4$ ) является большое окно потенциалов (более 1500 мВ), позволяющее получать высокие (для водных электролитов) величины энергии. В целом, исследованный композит можно рассматривать как материал, перспективный для использования в ЭХСК с высоким энергетическим КПД.

*Исследование выполнено при поддержке грантом Российского научного фонда (проект № 14 33 00018).*

# ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ И КАТИОНО-АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ (ОПРЕСНЕНИЯ) ВОДЫ

Вольфкович Ю.М.<sup>1</sup>, Бограчев Д.А.<sup>1</sup>, Рычагов А.Ю.<sup>1</sup>, Михалин А.А.<sup>1</sup>,  
Кардаш М.М.<sup>2</sup>, Кононенко Н.А.<sup>3</sup>, Айнетдинов Д.В.<sup>2</sup>, Фоменко М.А.<sup>3</sup>,  
Сосенкин В.Е.<sup>1</sup>, Милютин В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский  
пр. 31, 119071, Москва,

[yuvolf40@mail.ru](mailto:yuvolf40@mail.ru)

<sup>2</sup>Энгельсский государственный технологический институт, Энгельс

<sup>3</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар

Как известно, активированные угли (АУ) представляют собой электронно-ионообменники, содержащие большое количество различных поверхностных групп (ПГ) и обладающие адсорбционными свойствами. Электронная проводимость и высокие величины удельной поверхности (500 – 2500 м<sup>2</sup>/г) АУ обусловили широкое применение электродов на основе АУ в электрохимических суперконденсаторах (ЭХСК) а также для емкостной деионизации воды (ЕДВ). Осуществлено математическое моделирование и экспериментальная верификация процессов ЭХСК. При этом учтено: заряджение двойного электрического слоя (ДЭС), фарадеевские редокс- реакции ПГ, процессы переноса в порах электродов и сепаратора и пористая структура электродов. Показано, что на зависимости КПД по энергии от тока имеется максимум. Рассчитаны оптимальные режимы работы ЭХСК. КПД может приближаться к 100%, что недостижимо для аккумуляторов.

Проведено экспериментальное исследование и математическое моделирование установки для ЕДВ. Было впервые установлено, что энергозатраты при получении чистой питьевой воды снижаются при увеличении поверхностной проводимости (ПП) АУ электродов, которая пропорциональна обменной емкости АУ, обусловленной ПГ. Поскольку при получении чистой питьевой воды энергозатраты лимитируются ионным сопротивлением пористого сепаратора, то для дальнейшего снижения энергозатрат при ЕДВ впервые осуществлена замена обычного пористого сепаратора на катионо- анионообменную мембрану с мозаичной структурой (ММС). При этом мы использовали два варианта таких ММС: 1) ММС, изготовленные путем смешивания с частицами полиэтиленового связующего суспензии частиц катионообменной смолы КУ-2 и анионообменной

смолы АВ-17 и их дальнейшей прокатки и 2) ММС на основе матрицы из новолочных фенол-формальдегидных волокон, на которых синтезировали катионитовую смолу КУ-1 и анионитовую смолу ЭДЭ-10П). Такие мембраны даже в чистой воде имеют достаточную ионную проводимость вследствие наличия функциональных групп. Итак, в данной установке для ЕДВ даже в чистой питьевой воде реализуется приемлемая электропроводность ( $\sim 1$  мкСм/см): в АУ электродах - за счет ПГ, а в ММС - за счет функциональных групп.

*Работа была выполнена в рамках проектов РФФИ №14-03-00082а и № 14-08-00766.*

## **СОРБЕНТ ИЗ ПОРИСТОЙ ТКАНИ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СЛОЯ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ АКТИВНОГО УГЛЯ С ЭТАНОЛОЦИКЛАМНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПВХ**

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

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

Синтезирован сорбент в виде системы: пористая ткань на основе целлюлозы – пористый слой из соединений активного угля с этанолацикламными производными ПВХ с границей фаз из групп, связывающих целлюлозные цепи с частицами угля и этанонциклами. Установлены состав и плотность системы, ткани и слоя, оценена толщина слоя и показано, что его формируют частицы угля. Определены удельная поверхность и объем пор, показана последовательность их заполнения. Исследовано поглощение паров гексана и бензола, серной кислоты, гидроокиси натрия и аммиачных комплексов никеля, меди и цинка. Установлено, что растворители заполняют поры слоя и ткани с образованием комплексов «хозяин – гость». Аквакомплексы серной кислоты прочно связываются азокрауновыми группами в стеках пор слоя и не переходят в ткань, аквакомплексы гидроокиси натрия равномерно распределены между слоем и тканью, а комплексы металлов связываются в основном лигандными группами целлюлозы. Установлено, что в спектре люминесценции слоя имеется сложная полоса, относящаяся к переходам в частицах угля. Показано, слой является прямозонным полупроводником.

## **СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СЛОЯ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЯ И ЭТАНОЛАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВХ, ПРИШИТОГО К ПОРИСТОЙ ТКАНИ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

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

*ИФХЭ РАН, 119091, Москва, Ленинский проспект, д. 31.*

Исследовано строение слоя из соединений активного угля с этаноламиновыми производными ПВХ, пришитого к волокнам пористой ткани на основе целлюлозы. Эффективная толщина слоя около 33 нм,  $S \approx 533$  м<sup>2</sup>/г, адсорбционный объем - 0.77 см<sup>3</sup>/г, в том числе мезопор 0.56 см<sup>3</sup>/г. Параметры микропор:  $W_0 = 0.155$  см<sup>3</sup>/г,  $E_0 = 16.06$  кДж/моль,  $x_0 = 0.62$  нм. Слой формируют частицы угля, занимающие 90 % его объема. Через эфирные группы они связаны с этаноламиновыми производных ПВХ и целлюлозными цепями. Частицы находятся на расстояниях, обеспечивающих электронную проводимость. Полоса люминесценции имеет сложную структуру. В ней имеется плечо 386 нм, размытый максимум 419 нм и плечо 462 нм. Это указывает на формирование не менее трех объединенных систем  $\pi$  электронов. Исследована сорбция гексана, декана, бензола толуола, бензальдегида, диоксана, бензилового спирта, циклогексанона, 1,4 – диоксана, диметилсульфоксида, диметилформамида и этаноламина. Молекулы, поглощенные из газовой фазы, дискретно связываются углеродными структурами в комплексы, что приводит к изменениям в спектре люминесценции и электронной проводимости слоя. Молекулы, поглощенные из жидкой фазы, ассоциируют с молекулами из комплексов. Это сопровождается дальнейшими изменениями в спектре люминесценции и электронной проводимости слоя.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ШУНГИТА

**Полунина И.А., Петухова Г.А., Гончарова И.С., Полунин К.Е., Буряк А.К.**  
*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, 119071, Ленинский просп.,31. E-mail: polunina@phyc.ace.ru*

Минеральные шунгиты имеют низкую удельную поверхность, слабо развитую пористость и малую адсорбционную емкость. Однако это очень доступный, дешевый и экологически чистый продукт. В Карелии имеются большие природные запасы этого минерального сырья, которое проявляет бактерицидные свойства, используется в процессах очистки и обезвреживания жидких и газообразных продуктов.

Цель работы – создание на основе модифицированного шунгита нанодисперсного сорбента со специфической структурой, а также изучение состава и физико-химических свойств нового сорбционного материала. В качестве объекта исследования был выбран минеральный шунгит-III из месторождения «Загогино» (Карелия, РФ). Природный шунгит представлял собой грубодисперсный порошок черного цвета с удельной поверхностью  $2 \text{ м}^2/\text{г}$  и суммарным объемом пор  $0,046 \text{ см}^3/\text{г}$ . Для повышения дисперсности шунгит подвергался механохимической обработке в шаровой и бисерной мельницах и дезинтеграции в ультразвуковом диспергаторе. В результате удалось получить полидисперсный порошок, с преимущественной фракцией, содержащей частицы размером 20–50 нм. Величина удельной поверхности порошка, рассчитанная по методу БЭТ из экспериментальной изотермы адсорбции азота на поверхности модифицированного шунгита, составила  $70,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , суммарный объем пор  $0,336 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Исследование полученного сорбента методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа EDAX позволило установить, что в результате модифицирования и отсеивания крупных частиц порошок исходного шунгита обогатился ценным углеродным компонентом – доля углерода увеличилась с 35 до 76%, а доля кремнезема, соответственно, уменьшилась. Попытка создания развитой системы микропор в нанодисперсном шунгите по схеме активации углей привела, однако, к полному выгоранию всего углерода в результате его окисления водяным паром при  $800^\circ\text{C}$ . При этом удельная поверхность образца несколько увеличилась. Термостойкость нанодисперсного шунгита понизилась, по

сравнению с исходным, в составе которого углерод частично сохранялся при нагревании вплоть до 1000°C. По-видимому, механохимическая обработка шунгита приводит к разрушению его двухкаркасной структуры, рвутся связи углеродной матрицы с силикатным каркасом и минералами, разрушаются надмолекулярные углеродные образования, появляется большое количество несвязанного углерода, дефектных структур и активных центров.

Таким образом, в результате многократной дезинтеграции шунгита-III удалось получить обогащенный несвязанным углеродом нанодисперсный порошок шунгита с разрушенным минеральным каркасом, содержащий микропримеси переходных металлов-катализаторов (W, Cr, V, Mo, Co, Ga, Mn). Это повышает химическую и поверхностную активность шунгита, позволяет использовать модифицированный нанодисперсный шунгит как новый специфический сорбент, наполнитель и пигмент композиционных материалов, катализатор и перспективный материал для развития нанотехнологий.

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

**ФОРМИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА**

**Белецкая М.Г.<sup>1</sup>, Богданович Н.И.<sup>2</sup>, Романенко К.А.<sup>2</sup>, Шутова А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> СЖС Восток Лиметед, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
163002, г. Архангельск, ул. Набережная Сев. Двины 17, ВШЕНиТ,  
[n.bogdanovic@narfu.ru](mailto:n.bogdanovic@narfu.ru)

Утилизация лигноцеллюлозных отходов, образующихся в процессе переработки древесного сырья на предприятиях химико-лесного комплекса, длительное время остается одной из основных нерешенных проблем при создании комплексных схем рационального использования древесины. Термическая переработка этих отходов, к которым в том числе относится гидролизный лигнин, процессами пиролиза позволяет получать ценные продукты, из которых основным является твердый обуглероженный остаток (древесный и активный уголь ДУ и АУ).

Задачей данной работы являлось получение углеродных адсорбентов из гидролизного лигнина. В качестве метода активации гидролизного лигнина был выбран термохимический с использованием гидроксида натрия в качестве активирующего агента. В ходе эксперимента требовалось выяснить влияние технологических параметров на выход и свойства полученного активного угля. Синтез адсорбентов осуществлялся в 2 стадии: карбонизация гидролизного лигнина, и последующая активация угля-сырца. Таким образом, был реализован центральный композиционный ротатабельный униформ - план второго порядка для трех переменных, варьирующихся на 5 уровнях. В качестве меняющихся параметров были выбраны температуры предпиролиза и термохимической активации, а также дозировка активирующего агента. Полученный активный уголь в последующем подвергался выщелачиванию, и была исследована его сорбционная активность по трем основным сорбатам: метиленовый голубой (МГ), йод, гексан. Были сняты изотермы адсорбции указанных адсорбатов из жидкой фазы и получены уравнения регрессии, адекватно описывающие влияние режимных параметров на выходные параметры, характеризующие процесс.

По результатам экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- на выход активного угля влияет температура предпиролиза, оптимальное значение  $400^{\circ}\text{C}$ ;
- при минимальной и максимальной температуре предпиролиза получаем максимально легкий уголь;
- при высокой температуре предпиролиза получается уголь с высокими сорбционными свойствами;
- повышение дозировки щелочи не приводит к значительному повышению сорбционных свойств;
- для получения угля с наибольшей осветляющей способностью по МГ температура пиролиза должна быть не ниже  $675^{\circ}\text{C}$ ;
- уголь с высокой активной поверхностью будет получен при максимальной температуре предпиролиза данного интервала.

## ФОРМОВАНИЕ БЛОЧНЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

**Стриженов Е.М., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Школин А.В.**  
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31,  
E-mail: [Strizhenov@list.ru](mailto:Strizhenov@list.ru)*

В задачах очистки традиционно и закономерно основную роль отводят адсорбционным свойствам адсорбента. Однако во множестве задач принципиальную роль играют и другие свойства: плотность упаковки, твердость, прочность на истирание, отсутствие уноса адсорбента и пыления. Так в области адсорбционного аккумулирования природного газа (метана) и других технических газов высокая плотность упаковки обеспечивает высокие аккумулирующие характеристики; отсутствие пыления – необходимое качество газа, подаваемого на двигатель или другой потребитель газа; твердость и прочность – долговечность используемого адсорбента. В некоторых системах очистки специального назначения также предъявляются повышенные требования к долговечности, отсутствию уноса адсорбента и качественному составу газа для дыхания человека (противогазы). В научно-информационных источниках часто предлагается формирование адсорбента в форме моноблока для обеспечения высоких показателей указанных выше свойств, но при этом редко представлены результаты исследования параметров формирования, их влияния на свойства конечных моноблоков.

На свойства формованных блочных активных углей влияют следующие параметры формирования: марка, фракционный состав и форма гранул исходного адсорбента; марка и количество связующего; величина давления и продолжительность выдержки под давлением при прессовании; режим сушки полученных образцов и т.д. Перспективным представляется процесс горячего формирования, т.е. нагрева и сушки образцов без снятия давления. Комбинация параметров формирования обеспечивает необходимые свойства блочных активных углей для каждой поставленной задачи. На рис. 1 представлена фотография нескольких полученных блочных активных углей из адсорбента АУ-1. Комбинация параметров формирования позволяет повысить плотность упаковки адсорбента с исходной 450 до 750 кг/м<sup>3</sup> (порозность, включая макро- и мезопористость, около

16%, причем половина занята связующим); твердость – на уровне 1.0-1.5 НВ, что немногим уступает дереву; а также минимальный уровень пыления.

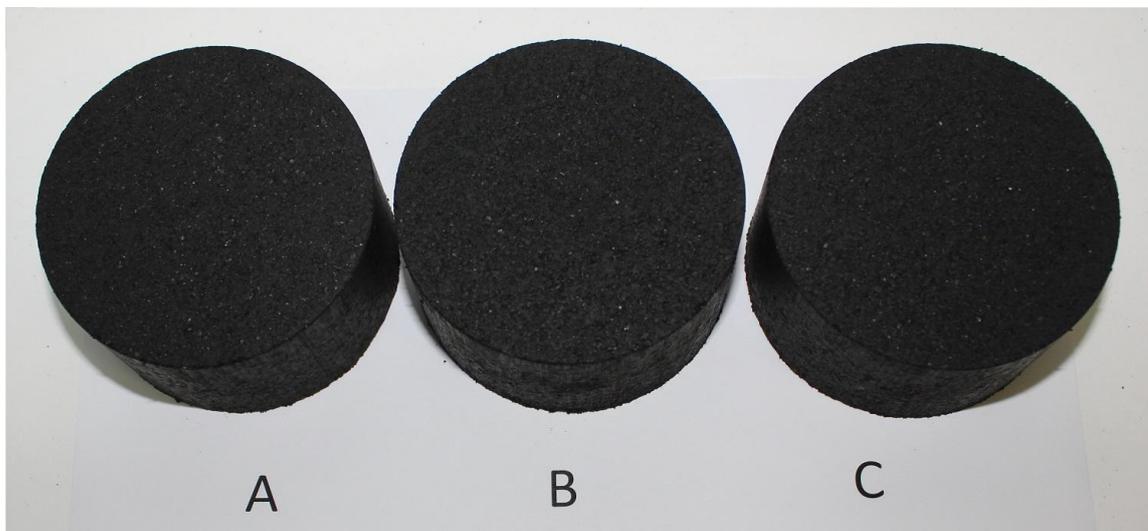


Рис. 1 – Фотография блочных активных углей из адсорбента АУ-1.

## **СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ**

**Вольперте А.<sup>1</sup>, Добеле Г.<sup>1</sup>, Залане З.<sup>1</sup>, Вервикишко Д.<sup>2</sup>, Школьников Е.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Латвийский государственный институт химии древесины, ул. Дзербенес 27,  
1006 Рига, Латвия*

<sup>2</sup>*Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, г. Москва, ул.  
Ижорская, д. 13, стр.2.*

*E-mail:gdobele@edi.lv*

Основными проблемами свойств углеродных электродов для суперконденсаторов на данный момент являются эффективные параметры пористой структуры с обеспечением соответствующего размера пор углеродного материала и выявление роли кислорода для снижения сопротивления электродов. Обеспечение низкой стоимости углеродного материала является неременным условием производства.

В результате работы получены данные по влиянию режимных параметров процесса термохимической активации древесины на пористую структуру активированных углей. В качестве химических активаторов использованы гидроксиды натрия и калия. Продемонстрировано влияние основных стадий термокаталитического синтеза на формирование пористой структуры активированного угля. Установлены главные факторы, определяющие свойства углеродных материалов: удельная поверхность, объем и размеры пор, дисперсность частиц, а также их влияние на емкостные и рабочие свойства суперконденсаторов. Для характеристики кислородсодержащих групп углеродных материалов использована иммерсионная калориметрия, позволяющая оценить энтальпию при смачивании материала полярными и неполярными жидкостями.

Установлены корреляции между параметрами пористой структуры активированных углей и электрохимическими характеристиками суперконденсаторов на их основе [1,2]. Показано, что, используя данные

материалы в суперконденсаторах, можно достичь высоких значений удельной емкости: более 380 в водном ( $H_2SO_4$ ) и 170 Ф/г в органическом электролитах. Это дает основание утверждать, что угли данного типа на основе древесного сырья перспективны в различных типах суперконденсаторов с учетом их низкой себестоимости и относительно простой технологии получения.

### **Литература**

1. G. Dobele, A. Volperts, G. Telysheva, A. Zhurinsh, D. Vervikishko, A. Sametov, E. Shkolnikov, J. Ozolinsh. Wood based activated carbons for supercapacitors with organic electrolyte. *Holzforschung*, 2015, 69, 6, 777-784.
2. A. Volperts, G. Dobele, A. Zhurinsh, D. Vervikishko, E. Shkolnikov, J. Ozolinsh. "Wood based activated carbons for the electrodes of supercapacitors with sulphuric acid electrolyte". *New Carbon Materials* (in print)

*Работа выполнена при финансовой поддержке Латвийской государственной программы Nr.6 ResProd project Nr.3 и проекта 666/2014.2*

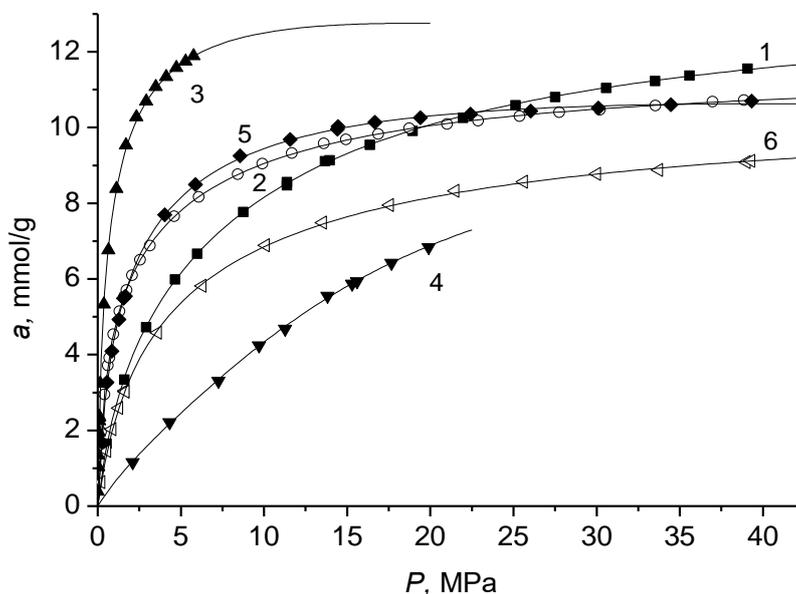
# ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ МИКРОПОРИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ АДсорБЕНТАМИ

Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.

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

E-mail: [pribylov\\_34@mail.ru](mailto:pribylov_34@mail.ru)

На объемно-весовой установке высокого давления, подробно описанной ранее [1], были измерены изотермы адсорбции водорода, азота, аргона, метана и углекислого газа в микропористых углеродных адсорбентах АУК и AP1 при температуре  $T=303$  К, значительно пре-вышающей критическую для всех газов, кроме углекислого, до равно-весного давления газовой фазы, достигающего 40 МПа (кроме систем  $\text{CO}_2$  – АУК и  $\text{H}_2$  – АУК). По структурным характеристикам использованные угли мало отличаются: объемы микропор, определенные по ТОЗМ, равны 0,51 для АУК и 0,49  $\text{см}^3/\text{г}$  для AP1. Рассчитанные по [2] изотермы адсорбции полного содержания  $a(P)$  приведены на рисунке. Все изотермы имеют обычный для адсорбции в микропорах вид.



Изотермы  $a(P)$  при  $T = 303\text{K}$  для систем: 1 – Ar–АУК, 2 –  $\text{CH}_4$ –АУК, 3 –  $\text{CO}_2$ –АУК, 4 –  $\text{H}_2$ –АУК, 5 –  $\text{CH}_4$ –AP1, 6 –  $\text{N}_2$ –AP1

Так, при  $P = 5$  МПа величины адсорбции равны:

Газы	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
<i>a</i> ( <i>P</i> ), ммоль	11.8	8.2	6.1	5.4	2.3

Такие величины адсорбции хорошо согласуются с величинами критических температур используемых газов и характеристиками дисперсионного взаимодействия адсорбент – адсорбат.

### **Литература**

1. *А.А. Прибылов, С.М. Калашиников, В.В. Серпинский.* // Изв. АН СССР, Серия химич. 1990. С. 1233.
2. *А.А. Прибылов, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова.* // Изв. АН СССР, Серия химич. 2010. С. 1965.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА БЛОЧНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ

Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Харитонов В.М.,  
Анучин К.М., Вербин Д.С.

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

Для обеспечения газом удаленных потребителей в районах, куда прокладка трубопровода представляется не целесообразной, необходимо определить новые подходы к транспортировке и хранению природного газа. Эта проблема может быть решена с использованием технологии адсорбционного аккумулирования. Для эффективного решения задач адсорбционного аккумулирования требуется применение специфических блочных адсорбентов, отличающихся особыми структурно-энергетическими характеристиками, высокой плотностью и повышенными прочностными свойствами, особенно к циклическим нагрузкам. В работе исследованы адсорбционные свойства блочного микропористого углеродного адсорбента АС1К в интервале температур от минус 80 до плюс 80 и давлений вплоть до 10 МПа.

При исследовании статических режимов заправки метаном газового хранилища, заполненного АС1К установлено, что оптимальные температуры заправки, позволяющие достичь показателя  $160 \text{ нм}^3(\text{CH}_4)/\text{м}^3(\text{сист.хран.})$ , находятся в низкотемпературной области. Минимальные затраты энергии пришлись на «изотермическую» выдачу газа из предварительно охлажденных до температур близких к  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  адсорберов. Самые высокие затраты энергии выдачи газа пришлись на область от минус  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  до минус  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . В области «умеренного» охлаждения  $60 \text{ нм}^3(\text{метана})/\text{м}^3(\text{МАГХ})$  можно аккумулировать при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  при давлениях от 4,8 МПа, при минус  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  - при давлениях от 3,8 МПа; при минус  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  - при давлениях от 3,3 МПа; при минус  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  - при давлениях от 2,7 МПа. С дальнейшим понижением температуры резко возрастают удельные затраты энергии на аккумулирование метана, хоть при этом и возрастает количество запасенного газа. Установлено, что максимальное количество выдаваемого газа  $275,8 \text{ нм}^3(\text{метана})/\text{м}^3$  может быть получено при минус  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  (91,1% от аккумулированного количества газа при заправке). Исследованы тепловые режимы работы адсорбента АС1К.

Максимальное изменение температуры адсорбера при закачке метана с атмосферного давления до 10 МПа при начальной комнатной температуре адсорбера 20°C составило около 40 °С и при заправке, и при выдаче газа. В обоих случаях, с наличием теплоизоляции и без нее, время восстановления температуры газа внутри адсорберов составляло более 24 часов. При этом использование внутреннего и внешнего теплообменников для восстановления температуры адсорберов, позволило сократить время заправки, с условием сохранения температуры метана внутри адсорбера на начальном уровне, до 2 часов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.607.21.0079 от 20 октября 2014 г., Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0079.*

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ УГОЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ

**Проценко О.А., Ефремов С.А., Кишибаев К.К., Ахметова К.С.,  
Нечипуренко С.В., Тасибеков Х.С., Наурызбаев М.К.**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. E-mail: [Oksana\\_kz9@mail.ru](mailto:Oksana_kz9@mail.ru)*

Углеродсодержащие сорбенты, имея ряд ценных характеристик, широко известны в золотоперерабатывающей промышленности.

Цель работы: определение роли сорбентов в зависимости от сырья и условий получения в золотоперерабатывающей промышленности.

В работе исследованы сорбенты, приготовленные на опытно-промышленном заводе Центра физико-химических методов исследования и анализа: саксаул (УС), абрикосовые косточки (АУ), грецкий орех (ГОУ), шубаркульский уголь (ШУ), кокосовый орех (УКО), береза (БАУ), шунгит (КШУ). Физико-химические характеристики сорбентов представлены в таблице.

Сорбент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Механическая прочность, %	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Йодное число мг/г	СОЕ, мг/г
УКО	1116.8	95.2	0.57	60.38	7.2
БАУ	857.9	35.5	0.40	58.14	7.5
АУ	805.9	96.3	0.21	5.54	7.0
ШУ	450.3	78.2	0.45	8.03	7.1
ГОУ	356.9	96,9	0.56	3.81	6.9
УС	240.6	27.7	0.42	49.57	4.7
КШУ	239.2	86.9	0.21	6.91	2.5

Сорбцию проводили из промышленного цианидного раствора с концентрацией золота 3,2 мг/л. Кислотность раствора рН=9.8. Соотношение сорбент:цианистый раствор (Т:Ж) варьировали от 1:20 до 1:200. Время сорбции составляло 1 час и 24 часа. Наибольшей адсорбционной активностью к золоту

обладает уголь ГОУ при этом он оказался весьма селективным при  $pH = 9.8$ . Изменение соотношения фаз Т:Ж от 1:20 до 1:100 существенно не влияет на сорбцию золота углями ШУ и ГОУ в то время как увеличение соотношения Т:Ж для остальных сорбентов приводит к уменьшению степени извлечения золота из растворов. Установлен ряд сорбентов, рекомендуемых для извлечения золота при соотношении цена:эффективность: ГОУ>АУ >УКО>ШУ>КШУ>БАУ>УС. ГОУ, АУ, УКО количественно извлекают золото из растворов, обладают высокой прочностью и сорбционная обменная емкость (СОЕ) до 7 мг/г по отношению к золоту.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ - АКТИВНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Кулькова Т.А.<sup>1</sup>, Дмитриенкова А.Г.<sup>1</sup>, Топоров Ю.П.<sup>1</sup>, Седлячек Я.<sup>2</sup>, Лизон Б.<sup>2</sup>,  
Петухова Г.А.<sup>1</sup>, Буряк А.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина  
Российской академии наук

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; e-mail:  
e-mail: [takulkova@gmail.com](mailto:takulkova@gmail.com)

<sup>2</sup>Технический университет, Зволен, Словакия,  
e-mail: [sedliacik@tuzvo.sk](mailto:sedliacik@tuzvo.sk)

Разработка способов и методов улучшения физико-механических и физико-химических свойств сорбирующих наполнителей полимерных композиций является необходимым при производстве материалов, в состав которых помимо основных компонентов введены нано- и микроструктуры, способные образовывать покрытие необходимой толщины и обеспечивать изготовляемому материалу высокие механические свойства, вследствие равномерного распределения частиц по всему объему композиции, образуя структуру в виде пространственной сетки. Сорбционная активность наполнителей способствует эмиссии вредных веществ, выделяемых из клеевых композитных материалов.

Для увеличения адсорбционной способности за счет развития удельной поверхности, исследуемые образцы шунгита прошли предварительную обработку: измельчение при помощи планетарной шаровой мельницы серии PULVERISETTE 6 (FRITSCH, Германия) способом сухого помола до порошкообразного состояния до гранул (размер частиц менее 40 мкм) и при помощи вибромеханического размола на вибромельнице MTA KUTESZ (Венгрия); измельчение до наноразмеров при помощи бисерной мельницы DYNO-MILL MULTI LAB (Испания) с применением технологии мокрого размола; коллоидное измельчение, позволяющее достичь фракцию нано-размеров при помощи гранул циркония в жидкой среде под воздействием механических сил; механоактивация сухим способом помола до порошкообразного состояния; кислотная активация в среде 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 97 °С в течение 7,5 часов; термообработка в печи при T=400<sup>0</sup>С и 600<sup>0</sup>С; воздействие электромагнитного поля (ЭМП СВЧ).

Указанные способы модифицирования позволяют достичь устойчиво стабильных размеров мелкодисперсных материалов и обеспечить измельчение до

размеров его частиц порядка  $90\text{ нм} \div 40\text{ мкм}$ , а также увеличивают удельную поверхность образцов в 3-5 раз.

Изучена эмиссия формальдегида из композитных материалов с модифицированными наполнителями. Показано, что активные сорбционные наполнители снижают эмиссию формальдегида, способствуют процессам клеобразования, придавая композитным клеям необходимую консистенцию, улучшают кинетику проникновения в шпон, равномерность (гомогенность) распределения по поверхности и способствуют уменьшению расхода клея.

Обобщение этих факторов позволило установить оптимальное содержание нано- и мелкодисперсного наполнителя в клеевой композиции: от 3 % до 15 % (по массе) для мелкодисперсного порошка шунгита, сибунита, сажи, активированного угля, шунгита в сочетании с монтмориллонитом и каолиновыми глинами в композитном клее. Модификация клеев с целью снижения токсичности древесных клееных материалов и повышения эффективности технологического процесса склеивания, является одним из актуальных направлений дальнейшего развития деревообрабатывающих производств.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Кулькова Т.А.<sup>1</sup>, Дмитриенкова А.Г.<sup>1</sup>, Седлячек Я.<sup>2</sup>, Петухова Г.А.<sup>1</sup>,

Буряк А.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина  
Российской академии наук

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;

e-mail: [takulkova@gmail.com](mailto:takulkova@gmail.com)

<sup>2</sup>Технический университет, Зволен, Словакия, e-mail: [sedliacik@tuzvo.sk](mailto:sedliacik@tuzvo.sk)

Цель данного исследования – создание новых композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками, такими как износостойкость, влагостойкость, эластичность и прочность и пониженная эмиссия свободного формальдегида из материала, на основе древесины, клея и активного сорбирующего наполнителя. В качестве основы связующего в предлагаемой клеевой композиции, выбран карбамидоформальдегидный клей марки KBÚ Kronores 1000-1800, при значении pH: 7.2-8.7; плотностью: 1270 – 1300 кг/м<sup>3</sup>; растворимостью в воде: 1:1; вязкостью 300-1000 мПа с/20 °С; массовой долей сухого остатка в рабочем растворе min 65% и содержанием свободного формальдегида 0.2 %; с классом эмиссии по формальдегиду E1. Для определения пределов механической прочности на излом склеенных соединений без модификаторов и с модификаторами были приготовлены образцы трехслойной фанеры размером 320x320 мм.

В качестве активного наполнителя апробирована серия сорбентов: механоактивированный и термоактивированный при T=400 °С и T=600 °С наношунгит с размерами частиц 97÷236 нм; активированный и механоактивированный БАУ-7, мелкодисперсные порошки шунгита, сибунита, сажи с зернением с зернением менее 40 мкм -40÷50; 50÷60; 60÷80; 80÷90 мкм, активированный ЭМП и СВЧ шунгит. Кроме того в состав вводились образцы минеральных сорбентов (каолины марок КЖВ и КБЕ-2 и кислотно-активированный монтмориллонит) для образования слоя, препятствующего проникновению клея во внутренние слои древесины, а также оптимальной вязкости композитного клея.

Изучено влияние термообработки при 400 °С, 600 °С, а также предварительной обработки электромагнитным полем на структурные изменения шунгита.

Показано, что наибольшая прочность (4.37 МПа) образцов клееных композитных материалов достигается при введении механоактивированного шунгита с фр. <40 мкм.

Введение наполнителей снижает остаточные напряжения в клеевом слое, что сопровождается повышением прочности адгезионной связи.

Показано, что углеродные сорбенты и глины могут служить не только наполнителями, но и сшивающими агентами, также способствующими увеличению прочности, образуя структуру в виде пространственной сетки, которая упрочняется при горячем прессовании фанеры при температуре 105 °С, что и приводит к повышению механических свойств композитного материала.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

**Ланин С.Н., Рычкова С.А., Власенко Е.В., Виноградов А.Е., Вирясов М.Б.,  
Ланина К.С.**

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический  
факультет, Москва, Россия  
E-mail: svetlanrychkov@yandex.ru*

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам поверхности детонационный наноалмаз (ультрадисперсный алмаз, УДА) находит широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе в качестве адсорбента. УДА обладает такими свойствами, как механическая прочность, отсутствие набухания в органических растворителях, а также гидролитическая стабильность в широком диапазоне рН, что делает его достаточно перспективным адсорбентом. Известно, что частицы УДА состоят из алмазного ядра, внешней углеродной оболочки и слоя функциональных групп (гидроксильные, карбоксильные и др.). Таким образом, ультрадисперсный алмаз можно отнести к слабополярным адсорбентам, способным как к специфическим взаимодействиям, так и к неспецифическим. В частности, для таких адсорбентов проявляются закономерности сорбции, характерные для обращено-фазовой (ОФХ), нормально-фазовой (НФХ) и ионообменной (ИОХ) хроматографии. Способность УДА проявлять ионообменные свойства может существенно влиять на удерживание органических веществ, содержащих кислотные или основные группы. Кроме того, возникает вопрос о том, каким образом необходимо подготавливать колонку, заполненную таким сорбентом, для получения воспроизводимых экспериментальных данных.

В данной работе методом динамической и статической сорбции исследовано влияние модифицирования поверхности ультрадисперсного алмаза (УДА) на адсорбцию молекул органических веществ, обладающих свойствами кислот, оснований и амфотерных соединений. Показано, что предварительное промывание колонки раствором ортофосфорной кислоты способствует увеличению удерживания оснований за счет десорбции веществ, блокирующих кислотные центры сорбента, а промывание гидроксидом аммония приводит к уменьшению адсорбции основных соединений, что связано с переводом кислотных групп УДА в

катионную форму. Построены изотермы адсорбции на УДА из бинарных растворов: пиридина и воды, пиридина и ацетонитрила. Показано, что использование буферных растворов, содержащих соли, оказывает существенное влияние на адсорбцию ионогенных соединений вследствие адсорбции катионов на поверхности УДА, обладающего ионообменными свойствами.

*Работа выполнена при поддержке гранта НШ-8845.2016.3*

## АДСОРБЦИОННОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА

**Фомкин А.А.**

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

*[fomkinaa@mail.ru](mailto:fomkinaa@mail.ru)*

Природный газ метан обладает высокой энергоемкостью и широко распространен в качестве одного из основных видов топлива в энергетических установках, используется для получения химических продуктов, в металлургии для дутья и в других отраслях промышленности. Тем не менее, уровень газификации России, не смотря на большие запасы природного газа, составляет только около 60%. Расширение применения этого источника энергии в наибольшей степени зависит от решения проблемы его эффективного хранения и транспортировки. Хранение природного газа в адсорбированном состоянии обладает рядом преимуществ по сравнению с известными технологиями компримированного природного газа (КПГ) и сжиженного природного газа (СПГ). В технологии важное значение имеют, также методы транспортировки природного газа. Известные методы транспортировки природного газа: трубопроводный, сжатый газ в баллонах, сжиженный природный газ в специальных емкостях, требуют высоких затрат на создание таких систем, при этом высоки энергозатраты, предъявляются повышенные требования к безопасности эксплуатации, характерна низкая вариантность доставки газа потребителям, требуется высококвалифицированный персонал для обслуживания.

Альтернативой этим технологиям может стать адсорбционное аккумулирование природного газа метана и его транспортировка в адсорбированном состоянии. Исследования, проведенные в области адсорбции метана, показали, что наиболее подходящими для этих целей являются углеродные микропористые адсорбенты (УМА) с высоким объемом микропор и гетерогенностью поверхности. Вариантность этих характеристик определяется в значительной степени используемым сырьем. Известны технологии получения УМА из сырья растительного происхождения, каменного угля, полимеров, также существует способ, основанный на выщелачивании не углеродных компонентов из металлических и не металлических соединений углерода. Вопрос влияния

структурно-энергетических параметров адсорбентов является ключевым при создании адсорбционных энергетических систем.

В работе исследована адсорбция метана на микропористых углеродных адсорбентах различного происхождения, обладающих значениями объема микропор  $W_0$  от 0.44 до 0.95 см<sup>3</sup>/г и характеристической энергии адсорбции  $E_0$  от 13.5 до 30 кДж/моль при давлениях до 30 МПа и интервале температур от 220 до 350 К. По данным адсорбционных измерений рассчитаны удельные объемные характеристики  $V_{уд}$  накопителей метана на указанных адсорбентах при давлениях 7 и 20 МПа. Для большинства адсорбентов при 7 МПа и 303 К значение  $V_{уд}$  варьируется от 110 до 160 м<sup>3</sup>нтд. СН<sub>4</sub> /м<sup>3</sup>. Определены удельные объемные характеристики накопителей метана с адсорбентом на основе карбида кремния АУК: при 7 МПа и 303 К  $V_{уд}$  равно 205 (м<sup>3</sup>нтд, СН<sub>4</sub>/м<sup>3</sup>).

Приведены результаты разработки адсорбционных газовых терминалов для транспортировки природного газа потребителям, адсорбционных газовых аккумуляторов для автомобилей и наземных газовых хранилищ.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.607.21.0079 от 20 октября 2014 г., Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0079.*

# ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ АККУМУЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА С МИКРОПОРИСТЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

**Меньшиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Прибылов А.А.,  
Школин А.В.**

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

Решение проблемы эффективного и безопасного хранения и транспортировки природного газа является важной и актуальной задачей современной энергетической отрасли, как в России, так и за рубежом в связи с интенсивным расширением географии использования этого энергоресурса. Существующие способы хранения природного газа метана, представленные технологиями КПГ (компримированный природный газ) и СПГ (сжиженный природный газ) во многом не отвечают требованиям энергетической эффективности, безопасности и универсальности применения вследствие специфических условий их работы: высокие давления, криогенные температуры и т.д. Перспективным направлением в решение данной проблемы является технология хранения газа в пористых материалах, адсорбционно-активных к основному компоненту природного газа – метану.

В работах показано, что одними из наиболее эффективных материалов пригодных для решения задачи адсорбционного аккумулирования природного газа метана являются микропористые углеродные адсорбенты. Согласно ТОЗМ М.М. Дубинина, микропористые адсорбенты обладают несколькими основными параметрами: объем микропор  $W_0$ , характеристическая энергия адсорбции  $E$  и эффективная ширина поры  $X_0$ , которые непосредственно влияют на свойства адсорбционных систем и могут сильно отличаться в зависимости от происхождения исходного сырья адсорбента или технологии производства. Однако при выборе адсорбента с определенными структурно-энергетическими свойствами (СЭХ) необходимо также учитывать и внешние термодинамические условия его работы в рамках конкретной задачи, такие как давление и температура.

Проведены исследования адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах разного происхождения, обладающих значениями  $W_0$  от 0.40 до 0.95

см<sup>3</sup>/г, характеристической энергии  $E_0$  от 13.5 до 30 кДж/моль при давлениях до 30 МПа и интервале температур от 303 до 333 К. Построены зависимости адсорбции метана от структурно-характеристических параметров:  $W_0$  и  $E_0$ . На основе ТОЗМ рассчитаны адсорбционные равновесия метана на 10 модельных АУ, различающихся шириной и объемом пор, а также энергией адсорбции и построены изобары адсорбции в зависимости от ширины микропор модельного АУ и его удельной поверхности. Показано, изобары адсорбции имеют максимум эффективности, который одновременно зависит от термодинамических свойств системы  $P$  и  $T$  и от СЭХ адсорбента.

*Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы». Соглашение № 14.607.21.0079. Уникальный идентификатор проекта: RFMEFI60714X0079.*

## **СОРБЕНТЫ ИЗ АНТРАЦИТА КУЗБАССА - МОЛЕКУЛЯРНОЕ СИТО, АККУМУЛЯТОР МЕТАНА - СТРУКТУРА, СВОЙСТВА.**

**Бервено В.П., Бервено А.В., Устинов Е.А., Пенцак Е.О., Богашов А.**  
*ООО «Сорбенты Кузбасса», ИОХ РАН, ИХТТМ СО РАН*

Адсорбенты получали на основе антрацита Листвянского месторождения Кузбасса (Сибантрацит). Измельчали в вибромельнице до прохода через сито 40 мкм. Затем смешивали со связующими, в основном среднетемпературным каменноугольным пеком, увлажняли, гранулировали на плоской матрице с отверстиями 0,8 мм. Активировали полученный материал в 150-литровой циркуляционной колпаковой печи. Все синтезированные угли анализировали экспрессным методом молекулярных щупов – по данным хроматографии гелия, водорода, моно- и диоксида углерода, азота, кислорода, метана при 30 °С. Определяли удельные удерживаемые объёмы газов, коэффициенты селективности их разделения в углях. Для эффективных в выделении водорода образцов гранулированных углей по выходным кривым компонентов синтез-газа анализировали динамические характеристики удерживания CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> при комнатной температуре и давлении до 0,2 МПа.

Для образцов с высокими удельными удерживаемыми объёмами метана анализировали адсорбцию метана при давлении до 10 МПа весовым методом. Уголь в адсорбере уплотняли. Перед изучением адсорбции газов в динамических или статических условиях уголь в адсорберах продували ВЧ азотом (около 350 мл/мин) при 150 °С до снижения точки росы в выходящем азоте до -40 °С. Характеристики пор в угле анализировали по данным низкотемпературной адсорбции водорода, азота. Текстуру углей изучали по данным сканирующей электронной микроскопии, элементный состав – по данным энергодисперсионной спектроскопии.

Динамику выхода компонентов синтез-газа из адсорбера с загрузкой 0,7 кг гранулированного молекулярного сита анализировали при продувке 250 мл/мин газа при давлении около 0,2 МПа с составом CO-28,2%об, CO<sub>2</sub> – 13,4, CH<sub>4</sub> – 445ppm. Насыпная плотность загрузки – 0,7кг/л. После адсорбера газ поступал в анализатор «Инфракар». Данные о составе непрерывно с интервалом в 1 с записывались в ПК. Длительность промежутка времени от подачи синтез-газа в

адсорбер до появления в газоанализаторе CO (0,14%) - 17 мин, CO<sub>2</sub> - 178 мин, CH<sub>4</sub> - 50 мин. Удельные удерживаемые объёмы CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> равны 6,6, 97 и 22 л/кг соответственно.

Равновесную адсорбцию CH<sub>4</sub> определяли в уплотнённом до 0,52 кг/л порошковом угле. При 10 МПа в адсорбере было около 0,17 г CH<sub>4</sub>/г угля, или около 170 л CH<sub>4</sub>/л адсорбера.

*Работа выполнена при поддержке фонда «Сколково», Кузбасского технопарка, администрации Кемеровской области, Фонда содействия инновациям, АО «Сибантрацит»*

## **ПЕРСПЕКТИВЫ АДСОРБЦИОННОГО ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА**

**Чучин В.Н., Панченко К.О., Караулов В.В., Казарин С.В., Григоруца Н.В.**

*ООО "Устюггазсервис"*

*160000, Россия, г. Вологда, ул. Зосимовская, 31,*

*E-mail: ugs@ugs35.ru*

Природный газ, основным компонентом которого является метан, является одним из наиболее перспективных видов газового топлива для разнообразных потребителей, таких как, например, отопительные котлы, электрогенераторы и двигатели внутреннего сгорания. Использование газового топлива, а в частности природного газа имеет существенные экологические преимущества по сравнению с традиционными видами топлива на основе нефтепродуктов, кроме того разведанных запасов природного газа с учетом сланцевого газа при сохранении потребления хватит еще как минимум на 200 лет. Наиболее перспективным среди способов хранения и транспортировки природного газа к конечному потребителю является активно развивающаяся технология адсорбционного аккумулирования. Преимущественное положение адсорбционных систем хранения метана обусловлено следующими основополагающими факторами. Заправка, хранение и использование метана производится при давлениях среднего диапазона 7-10 МПа, то есть отсутствует необходимость создания специальных условий для обеспечения работоспособности таких систем. Энергоэффективность адсорбционных систем определяется: а) снижением энергетических затрат на заправку газа, по сравнению с системами с традиционными системами хранения газа в сжатом виде (9-10 МПа); б) возможностью работы систем при пониженном давлении вплоть до 3.5 МПа без потери абсолютной эффективности хранения; в) отсутствием энергозатрат и потерь топлива при хранении метана, по сравнению с системой сжиженного природного газа. Повышенная пожаро-взрывобезопасность ввиду особых условий взаимодействия метана с пористым материалом: сильное диспергирование метана за счет поля адсорбционных сил в микропорах адсорбента.

В данной области исследования разработка эффективных адсорбентов и определения параметров их применения – это ключ к успеху. Компания ООО «Устюггазсервис» выступая индустриальным партнером ИФХЭ РАН в рамках

проекта Минобрнауки провело разработку и изготовление экспериментального стенда для исследований сорбционных и термодинамических характеристик при статических и циклических условиях работы масштабированных образцов новых адсорбционных материалов. Разработаны методики исследований сорбционных, термодинамических и прочностных характеристик при статических и циклических условиях работы второй партии масштабированных образцов новых адсорбционных материалов. По предложенным методикам проведен комплекс исследований адсорбционных материалов, разработанных в ИФХЭ РАН.

В результате коллективной работы по проекту удалось получить технологию создания перспективных адсорбционных материалов, разработать масштабированный образец мобильного адсорбционного газового хранилища метана, на специализированном экспериментальном стенде провести комплекс испытаний в широком температурном интервале от минус 80 до плюс 80 °С и установить оптимальные термодинамические параметры использования адсорбционных систем. В настоящее время компания занимается проведением маркетинговых исследований, определением основных параметров продукта, который потенциально будет выводиться на рынок и составлением бизнес-плана проекта.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.607.21.0079 от 20 октября 2014 г., Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0079.*

# **РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЗАПРАВКИ И ВЫДАЧИ ГАЗА ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗЦА МОБИЛЬНОГО АДСОРБЦИОННОГО ГАЗОВОГО ХРАНИЛИЩА**

**Гущин Н.С., Башева А.А., Гоциридзе Г.Г., Афонский А.Б., Кузема И.К.,  
Колесникова Е.О., Каменская И.В., Каменская И.И.**

*ООО "ГЕОТ"*

*115088, Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4, 1А, e-mail: geot53@bk.ru*

В последние годы все актуальнее становятся задачи использования альтернативных и конкурентных видов топлива, прежде всего для мобильных систем хранения и транспортировки. Здесь наиболее перспективным представляется использование природного газа в качестве топлива, так как он обладает относительной дешевизной, рядом экологических преимуществ по сравнению с традиционными видами топлива, и большим объемом разведанных запасов. Однако существующие методы хранения и транспортировки природного газа (трубопроводный, компримированный и сжиженный) не в полной мере отвечают существующим потребностям рынка. В этой связи в последние годы развитие получил адсорбционный метод хранения газа.

В работе были проведены исследования циклических процессов заправки и выдачи газа из экспериментального образца мобильного адсорбционного газового хранилища. Цель исследований – установить закономерности влияния числа циклов или доказать отсутствие влияния числа циклов заправки и выдачи газа на основные показатели эффективности: количество аккумулируемого и выдаваемого газа, затраты энергии.

Режим заправки подбирался таким образом, что в течение рабочего дня можно было осуществить 2 полных цикла заправки и выдачи газа. Таким образом, один цикл осуществлялся приблизительно от 3,5 до 4,0 часов. Основным ограничителем при исследованиях циклических процессов процесс выдачи газа и компрессор природного газа, поскольку именно его производительность задавала максимальную скорость выдачи газа и соответственно минимальную продолжительность процесса.

Цикл заправки и выдачи газа состоял из периода заправки длительностью около  $70 \pm 10$  минут, включающий в себя перепуск газа из ресивера высокого давления в адсорберы до давления около 7,0 МПа с последующим выравниванием

температур с окружающей средой с недоохлаждением  $10^{\circ}\text{C}$ ; и период выдачи газа длительностью  $140\pm 20$  минут, включающий в себя откачку газа из адсорберов компрессором природного газа с последующим выравниванием температур с окружающей средой с недогревом  $10^{\circ}\text{C}$ .

Следует отметить, что давление заправки выбиралось таким образом, чтобы все заправляемое количество газа подавалось из ресивера высокого давления, без использования компрессора природного газа.

При исследовании циклических процессов были проведены две серии циклических экспериментов по 50 циклов в каждой. В пределах каждой из серий не обнаружено четкой закономерности влияния числа циклов на количество аккумулируемого или выдаваемого газа, а также на удельные затраты электроэнергии на заправку или выдачу газа. При этом установлено значительное влияние температуры окружающей среды, что объясняется проведением «изотермической» заправки со сбросом теплоты адсорбции в окружающую среду и аналогичной «изотермической» выдачи газа с подводом теплоты из окружающей среды для компенсации теплоты десорбции.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.607.21.0079 от 20 октября 2014, Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0079.*

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА МАСШТАБИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

Панченко К.О., Караулов В.В., Казарин С.В., Григоруца Н.В.,  
Подколзина Е.А., Гулина О.Н., Долгачева С.О., Тетерин Д.В.

ООО "Устюггазсервис"

160000, Россия, г. Вологда, ул. Зосимовская, 31, e-mail: ugs@ugs35.ru

Физическая адсорбция газов в микропористых адсорбентах всегда сопровождается выделением теплоты адсорбции. Выделение теплоты при адсорбции положительно сказывается на увеличении диффузии молекул метана в порах и, следовательно, увеличению скорости заправки адсорбционного аккумулятора. С другой стороны, увеличение температуры адсорбента уменьшает адсорбцию. Особенно важно учитывать эти обстоятельства при построении крупных адсорбционных систем. Ввиду чего, в работе для определения тепловых характеристик адсорбционных систем был разработан специализированный стенд, рис.1., и методика измерения.

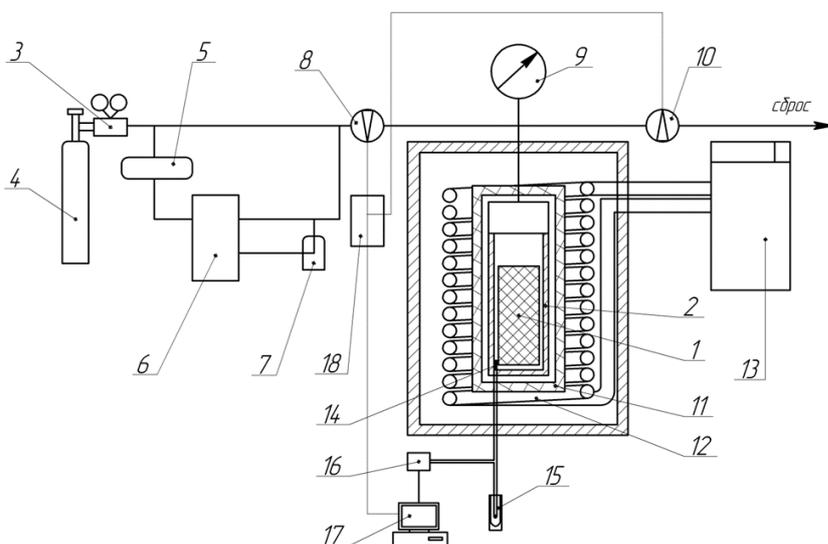


Рис. 1 – Блок-схема лабораторного испытательного стенда для определения тепловых величин адсорбции – десорбции природного газа (метана) на масштабированных образцах адсорбента.

Здесь: 1 – масштабированный образец адсорбента; 2 – адсорбер на высокое давление; адсорбер на высокое давление; 3 – двухступенчатый редуктор; 4 – баллон с газом; 5 – ресивер низкого давления для подачи метана в компрессор; 6 – метановый компрессор; 7 – ресивер высокого давления; 8 – электромагнитный клапан; 9 – манометр; 10 – электромагнитный клапан; 11 – адиабатическая оболочка; 12 – теплообменник; 13 - крио- термостат; 14 – термопара; 15 - сосуда

дьюара со льдом; 16 – прецизионный мультиметр; 17 – персональный компьютер; 18 – блок управления электромагнитными клапанами.

Разработанные стенд и методика измерения позволили определять удельные изменения температуры адсорбента в процессе адсорбции и десорбции на масштабированных образцах адсорбентов при температуре эксперимента от минус 40 до плюс 50 °С при изменении давления природного газа в адсорбере от 0.1 вплоть до 20 МПа.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.607.21.0079 от 20 октября 2014 г., Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0079.*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ИССЛЕДОВАНИЯ СТАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ И ДЕСорбЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Панченко К.О., Караулов В.В., Казарин С.В., Григоруца Н.В.,  
Подколзина Е.А., Гулина О.Н., Долгачева С.О., Тетерин Д.В.  
ООО "Устюггазсервис"

160000, Россия, г. Вологда, ул. Зосимовская, 31, e-mail: ugs@ugs35.ru

Адсорбция и ее объемные и массовые характеристики по отношению к системе хранения являются крайне важными техническими параметрами для систем аккумулирования газов. Однако, в технических устройствах чаще удобно использовать не величину адсорбции газа, а величину полной десорбции газа с адсорбента. Обычно измеряют десорбцию при изменении давления от максимального до 0.1 МПа. Для измерения столь важной адсорбционной характеристики как десорбция или «съем» газа с адсорбента, разработан стенд и методика исследования адсорбционных материалов (рис.1).

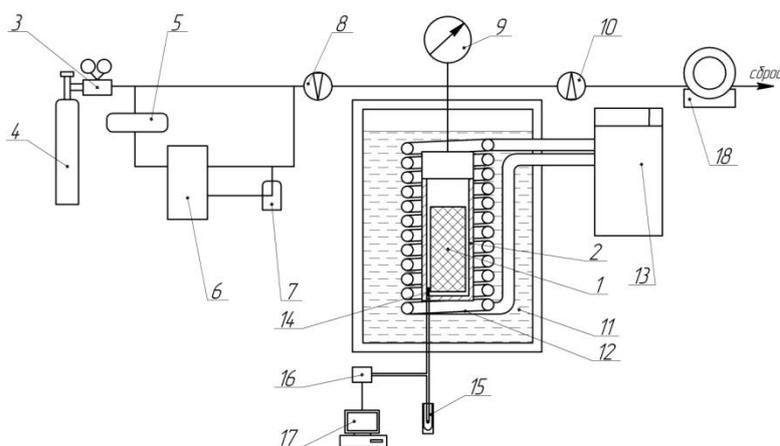


Рис. 1 – Блок-схема лабораторного испытательного стенда для определения величин десорбции природного газа (метана) с масштабированного образца адсорбента.

Здесь: 1 – масштабированный образец адсорбента; 2 – адсорбер; 3 – двухступенчатый редуктор; 4 – баллон с газом; 5 – ресивер низкого давления для подачи метана в компрессор; 6 – метановый компрессор; 7 – ресивер высокого давления; 8 – электромагнитный клапан; 9 – манометр; 10 – электромагнитный клапан; 11 – этиловый спирт; 12 – теплообменник; 13 - крио- термостат; 14 – дифференциальная термопара; 15 - сосуда Дьюара со льдом; 16 – прецизионный мультиметр; 17 – персональный компьютер; 18 – расходомер газа.

Стенд предназначен для создания необходимого давления (до 20 МПа) в адсорбере с масштабированным образцом адсорбента при заданной температуре в интервале от минус 80 °С до плюс 200 °С и последующего плавного сброса давления до атмосферного через прибор контроля расхода газа. В опытах определялось количество природного газа (метана) вышедшее из блока с адсорбентом в зависимости от давления в адсорбере во времени. Стенд и методика измерения величин аккумулярования и «съема» газа имеет крайне важное значение, как для научных исследований, так и для решения технологических задач в области адсорбции газов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.607.21.0079 от 20 октября 2014 г., Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0079.*

## СОРБЦИОННЫЕ УСТРОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ УПРАВЛЯЕМОЙ АДСОРБЦИИ

**Самонин В.В., Подвизников М.Л., Спиридонова Е.А.**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)*

*190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26*

[samonin@lti-gti.ru](mailto:samonin@lti-gti.ru)

Применение классических сорбирующих материалов в традиционных порошкообразных и гранулированных формах не всегда позволяет надеяться на получение значительного эффекта. Для данной цели необходимо использовать принципиально новые сорбирующие материалы и сорбционные изделия, отличающиеся по строению, составляющим элементам и, как следствие, функциональным возможностям. Примером таких технических решений являются так называемые сорбционные устройства, включающие в свой состав элементы для подвода или отведения энергии различных форм. Формы энергии, которые могут быть использованы для данной цели и иллюстрируются в данной работе представлены тепловой энергией, энергией электромагнитного, магнитного и электрического поля, а также, световой энергией – разновидностью электромагнитной формы энергии. В качестве сорбирующих материалов, которые использовались для создания сорбционных устройств в работе представлены неорганические сорбенты и активные угли, а также новые материалы, которые до недавнего прошлого не использовались для сорбционных целей. Ярким примером таких материалов могут служить фуллерены, которые характеризуются уникальным строением и свойствами и придают специфические сорбционные характеристики модифицируемым ими материалам.

Наряду с этим, интенсификация сорбционных процессов, сопровождающихся повышенными нагрузками на сорбирующие материалы, компактирование технологических установок, использующих адсорбенты, ведет к необходимости создания сорбирующих материалов в виде блоков, таблеток или закрепленной шихты сорбирующих гранул. В настоящей работе рассматриваются технологические приемы, характеристики и направления использования, новых сорбционно-активных материалов на основе фуллеренов, сорбирующих материалов в виде изделий, а также сорбционных конструкций, в состав которых

входят элементы для подвода и отведения энергии различных форм для интенсификации сорбционно-десорбционных процессов.

### **Литература**

1. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Никонова В.Ю., Спиридонова Е.А., Шевкина А.Ю. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. – СПб.: Наука, 2009. – 271 с. ISBN 978-5-02-025346-9

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

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНИОНОГЕННЫХ ПАВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

**Бондарева Л.П., Заугольникова А.Г.**

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,*

*394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19,*

*e-mail: larbon@mail.ru*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) считают наиболее распространенными органическими поллютантами водоемов. ПАВ образуют на поверхности воды пленку, препятствующую насыщению воды кислородом, а также могут вызывать эвтрофикацию водоемов, усиливая рост водных растений. Анионогенные ПАВ наиболее агрессивны по отношению к живым организмам, поэтому существует необходимость постоянного контроля содержания данных соединений в водах различного генезиса. Удаление АПАВ из воды сопряжено с большими трудностями – при биохимическом окислении они почти не разрушаются, механизмы их взаимодействия с различными адсорбентами изучены недостаточно. В связи с этим в работе изучены характеристики поглощения АПАВ различными полярными и неполярными сорбентами и разработана методика концентрирования и потенциометрического определения АПАВ в водном растворе.

В качестве АПАВ выбраны олеат натрия и додецилсульфат натрия, которые согласно классификации по физико-химическому механизму действия (классификация П. А. Ребиндера) относятся к группе ПАВ, обладающих моющим действием. В качестве сорбентов выбраны ионообменные смолы, активированные угли, энтеросорбент, а также коммерческие сорбенты бытового назначения. Определение концентрации АПАВ в водных растворах проводили экстракционно-фотометрическим методом. Установлено, что мезопористые шунгит, полисорб, кремень и активированный уголь марки SV-50, имеют более высокие значения адсорбции АПАВ по сравнению с другими изученными сорбентами. Поглощение из водной среды наилучшим образом протекает на неполярных сорбентах SV-50 и шунгите.

Изотермы адсорбции в выбранном интервале степеней поглощения имеют вид, близкий к линейному, что позволило рассчитать коэффициенты межфазного распределения АПАВ. Обоснование применимости уравнения Генри проводили

аппроксимацией полученных зависимостей уравнением Фрейндлиха. Рассчитанный эмпирический показатель степени, имеющий смысл отклонения изотермы адсорбции от линейности, принимает значения не менее 0,83 для всех изученных систем. Исходя из предположения, что адсорбция при малых концентрациях АПАВ протекает по мономолекулярному механизму, по уравнению Ленгмюра рассчитаны максимальные адсорбции и константы адсорбционно-десорбционного равновесия. Адсорбционная эффективность угля SV-50 для АПАВ вероятно обусловлена развитой сетью мезопор, соизмеримых с размерами молекул сорбтива, в совокупности с высокой энергией активных центров.

В работе предложен сорбирующий слой, состоящий из активированного угля марки SV-50 и волокна ФИБАН АК-22-1, подобран раствор для элюирования аналита – сульфат натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и определены характеристики концентрирования АПАВ: коэффициент концентрирования и степень извлечения. Аналитическое определение концентрации АПАВ в элюате проведено с помощью анионселективного электрода компании Вольта. Сравнение предложенного способа со стандартной методикой позволило рекомендовать сорбционно-потенциометрический метод для определения АПАВ в водных растворах.

*Работа выполнена в рамках Госзадания № 4.2186.2014/К от 17.07.2014*

**СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИСЛОЕМ «АССОЦИИРОВАННЫЙ  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ –  $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИН»  
В УСЛОВИЯХ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**Быков Е.С., Копытин К.А., Синьков И.Ю., Онучак Л.А.**

*ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королёва», ул. акад. Павлова, д. 1, 443011 Самара, Россия.  
E-mail: void92@mail.ru*

Использование ассоциированных супрамолекулярных жидких кристаллов и макроциклических соединений в качестве модификаторов позволяет получить адсорбенты с универсальными селективными свойствами, которые способны разделять сложные смеси как структурных, так и оптических изомеров. Послойное нанесение данных модификаторов на плоскую физически и химически однородную поверхность углеродного адсорбента Carborack Y (CpY), являющегося аналогом графитированных термических саж, дает возможность регулировать селективные свойства получаемого адсорбента. В качестве полярных ориентантов слоя молекул незамещенного  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) были использованы полярные жидкие кристаллы: 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ) и 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил (8ОЦБ).

В работе изучены селективные свойства бислойных углеродных адсорбентов CpY/ГЭОЦАБ/ЦД и CpY/8ОЦБ/ЦД по отношению к структурным (ксилолы) и оптическим (камфены, ментолы, бутандиолы-1,3, бутандиолы-2,3) изомерам в условиях газо-адсорбционной хроматографии на основе анализа температурных зависимостей констант Генри адсорбции и термодинамических характеристик адсорбции.

Установлено, что оба адсорбента селективно адсорбируют изомерные ксилолы в следующем порядке: *m*-, *p*-, *o*-изомер, что характерно для жидкокристаллических модификаторов.

Выявлено, что модифицированные адсорбенты по-разному адсорбируют неполярные энантиомеры камфена. В отличие от адсорбента CpY/ГЭОЦАБ/ЦД, который энантиоселективности по отношению к камфенам не проявил, у адсорбента CpY/8ОЦБ/ЦД обнаружена умеренная энантиоселективность по отношению к данным энантиомерам, что объясняется большей доступностью макроциклической полости у последнего.

Определено, что наибольшие значения энантиоселективности для изученных адсорбентов наблюдаются для полярных энантиомеров, склонных к образованию водородных связей (ментолы и бутандиолы). Оба адсорбента проявили умеренную энантиоселективность по отношению к изомерам ментола в связи со стерическими затруднениями при образовании водородной связи. Для энантиомеров бутандиолов, в особенности для бутандиолов-2,3, имеющих в своем составе гидроксильные группы при двух хиральных атомах, наблюдается значительное увеличение энантиоселективности.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания по гранту № 4.110.2014/к*

## СОРБЦИОННАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI) В КОЛОННАХ С ЗАЖАТЫМ СЛОЕМ АДСОРБЕНТА

**Климова О.В., Дударев В.И., Дударева Ю.И.**

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
Кафедра общеобразовательных дисциплин  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
e-mail: [kcud@mail.ru](mailto:kcud@mail.ru)*

Сорбционная очистка является одним из перспективных способов извлечения ионов хрома из сточных вод. Для очистки хромовых стоков, в качестве реакторов выбраны адсорберы с неподвижным слоем. Одним из основных преимуществ данных аппаратов – отсутствие истираемости адсорбента.

Хромовые стоки на производстве выделяются отдельной линией, поэтому на извлечение ионов хрома (VI) не оказывают влияния ионы других металлов. Стоки проходят через усреднитель для корректировки pH, оптимальную кислотность среды (pH=1–2) поддерживают добавлением раствора кислоты. Затем хромовый сток насосом подается в нижнюю корпусную часть адсорбера, далее происходит процесс сорбции на углеродном адсорбенте. Очищенный сток выводится из адсорбера через отверстие в верхней части аппарата. Концентрация ионов хрома на выходе из аппарата не превышает ПДК. Для организации непрерывного процесса очистки предложено использовать два адсорбера: после насыщения углеродного адсорбента в первом аппарате его переключают на перезагрузку, а второй включают на сорбцию. Во время перезагрузки адсорбент направляется в десорбер, куда подается 1 %-ный раствор гидроксида натрия. Для перезагрузки адсорберов применяется гидротранспорт угля по трубопроводам. Регенерированный адсорбент направляется в бак с адсорбентом для повторного использования в процессе сорбции. Сорбционные возможности адсорбента позволяют использовать его в 6 циклах сорбционно-десорбционного процесса. Отработанный адсорбент из

адсорбера отводится в смеситель. Далее его предлагается направлять на глубокую регенерацию, заключающуюся в обработке материала горячим водяным паром при температуре 750 °С.

Расчет основных параметров адсорбера производился согласно методике, предусмотренной справочным пособием к СНиП 2.04.03-85 с учетом данных, полученных в ходе опытных исследований. Высота загрузки одного адсорбера – 6 м, скорость перемещения воды – 12,75 м/ч, высота адсорбера – 7,5 м, диаметр адсорбера – 1,2 м. Продолжительность работы одного адсорбера до регенерации адсорбента 21 день, до перезагрузки адсорбента – 57 суток.

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА АДсорбЦИЮ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Ревина А.А., Суворова О.В.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН) 119071 Москва, Ленинский пр. 31, корп.4.*

*Институт материаловедения современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ РХТУ им. Д. И. Менделеева*

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

Многие исследователи адсорбционных и каталитических свойств углеродных наноматериалов обнаружили, что функциональная активность композитов зависит не только от степени очистки исходных образцов, особенно от следов катализатора, но и от предварительной обработки поверхности перед нанесением НЧ различных металлов. Такие функционализированные наноструктуры, благодаря своей структуре, различной морфологии, электрическим, каталитическим, механическим свойствам, обладают широким потенциалом применения: от электродов батареек до электронных устройств и армирующих волокон и покрытий для получения более прочных композитных материалов. В настоящей работе будут представлены результаты, полученные при изучении адсорбции НЧ различных металлов, НЧ  $Me_n^{m+}$  на поверхности: 1) УНВ после термохимического активирования [Раков Э.Г.], 2) углей из природного растительного сырья [В.М. Мухин, Н.Л. Воропаева], 3) других адсорбентов. Проведенные исследования показали, что НЧ металлов, кроме того, что усиливают или меняют селективность каталитических свойств использованных углеродных материалов, являются хорошими индикаторами, позволяющими определять влияние условий предварительного модифицирования поверхности перед внедрением НЧ металлов.

В работе представлены результаты исследования адсорбционных и электрокаталитических свойств УНВ (д.х.н. Ракова Э.Г.) и ОУНТ и МУНТ (Швеция), углей из растительного сырья, УНК, модифицированных наночастицами металлов (Ag, Pt, Pd, Fe), полученных в обратно мицеллярных растворах 0.15M АОТ в изооктане при значениях коэффициента солюбилизации  $[H_2O]/[AOT]$ ,  $\omega_0$ , в диапазоне от 1 до 10. Используются два метода синтеза НЧ (разработки «ООО Ланаком»): *радиационно-химический* (RadChem) и *химический* (Chem) в присутствии восстановителя, кверцетина Qr. Для измерения спектров оптического

поглощения мицеллярных растворов и их изменения при адсорбции НЧ металлов использовали спектрофотометр U-3310 «Hitachi».

- Установлено: а) радиационное воздействие на УНТ, УНВ и УНК позволяет в полтора раза увеличить эффективность адсорбции НЧ (НЧ Ag); б) кратковременное воздействие (до 40сек) ультразвука улучшает на 20÷60% адсорбцию НЧ, но при длительном воздействии ультразвука адсорбция заметно ухудшается и часть НЧ выпадает в осадок.

- Выводы о высокой каталитической активности НЧ металлов и углеродных нанокompозитов, на их основе были сделаны на основе результатов электрокаталитических измерений методом циклической вольтамперометрии при использовании одноразовых планарных электродов, содержащих  $n_i$  слоев (до 3) нанокompозитов УНК / НЧMe<sub>n</sub><sup>m+</sup>. Установлено, что их каталитическая активность в несколько раз выше химически модифицированных углеродных материалов. Полученные результаты позволили сделать вывод о возможном использовании композитных материалов не только на основе НЧ благородных металлов Pt и Pd, но и металлических НЧ Fe и особенно биметаллических НЧ Fe/Ni(Co) для электродов в топливных элементах и катализаторов в химических производствах.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МАРГАНЦА

Иванец А.И.<sup>1</sup>, Лупашку Т.<sup>2</sup>, Настас Р.И.<sup>2</sup>, Кузнецова Т.Ф.<sup>1</sup>, Азарова Т.А.<sup>1</sup>,  
Постолаки Л.В.<sup>2</sup>, Гынсарь И.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
220072 Минск, ул. Сурганова 9/1,

[Andreiivanets@yandex.ru](mailto:Andreiivanets@yandex.ru)

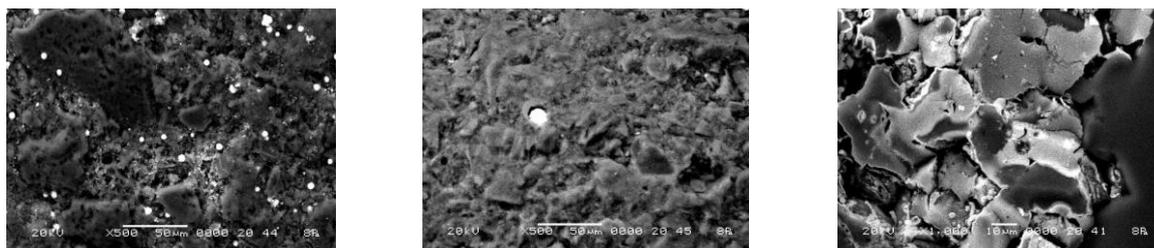
<sup>2</sup>Институт химии Академии наук Молдовы, MD-2028 Кишинев, ул. Академией, 3

В настоящей работе микропористые углеродные адсорбенты с кислотной (серия С) или основной (серия Е) природой поверхности импрегнировали водными растворами хлорида марганца(II) с последующей обработкой едким натром или гидратом аммиака и прокаливанием при разных температурах. Конечная цель такого модифицирования – использование полученных углеродно-минеральных сорбентов для каталитического окисления ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $NO_2^-$  в водных средах.

Установлено, что обработка активных углей с кислотной природой поверхности (серия С) хлоридом марганца(II) и гидратом аммиака в целом приводит к росту значений удельной поверхности по БЭТ,  $A_{BET}$ , внешней поверхности,  $A_{ext}$ , поверхности мезопор,  $A_{BJH ads}$  и  $A_{BJH des}$ , и микропор,  $A_{DA micro}$ , но к падению значений объема мезопор,  $V_{sp ads}$ . Одновременно несколько повышаются значения объема микропор,  $V_{micro}$ , и удельной поверхности микропор,  $A_{micro}$ , вычисленной по формуле  $A_{micro} = A_{BET} - A_{ext}$  с использованием  $t$ -метода. Такая тенденция сохраняется при подъеме температуры обработки углей до 450°C. Выявлено, что у образцов с основной поверхностью серий Е-3 и Е-3Н после химического модифицирования характер изменения величин площади поверхности и объема пор в большей степени зависит от температуры термообработки, чем у «кислотных» образцов серии С-3Н. Удельные объемы микропор,  $V_{micro}$ , у образцов серии Е-3 падают при 300-450°C и возрастают при 600°C от 0.282 у исходного образца до 0.298 см<sup>3</sup>/г. У образцов серии Е-3Н при 450-600°C величина  $V_{micro}$  незначительно растет в тех же пределах. У модифицированных углей серии Е наряду с ростом объема мезопор,  $V_{sp ads}$ , и площади поверхности,  $A_{BET}$ ,  $A_{ext}$ ,  $A_{BJH ads}$ ,  $A_{BJH des}$  и  $A_{DA micro}$ , происходит падение значений удельной поверхности микропор,  $A_{micro}$ . Изменения средних размеров пор во всех случаях малосущественны.

Исследование образцов методом электронной микроскопии (рис.) позволило выявить существенные различия их тонкой структуры. Для образцов серии Е-3

характерно образование осадков, состоящих из отдельных частиц округлой формы с повышенным содержанием марганца (рис. а). Изменение состава модифицирующего раствора (серия Е-3Н) заметно снижает содержание марганца на поверхности частиц (рис. б). Структура поверхностей образцов серии С-3Н свидетельствует об активном химическом взаимодействии угля с модификатором с образованием сложных по строению и составу кислородсодержащих соединений марганца (рис. 1в).



а

б

в

Рис. 1 Структура поверхностей образцов модифицированных активных углей: а – Е-3-600; б – Е-3Н-600; в - С-3Н-600

*Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № X15МЛД-021).*

## **АДСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД**

**Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дударева О.В.**

*Иркутский национальный исследовательский технический университет*

*664074, г.Иркутск, ул.Лермонтова, 83.*

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

Окисленные руды составляют большую часть из балансовых запасов никельсодержащих руд, доступных для промышленной переработки. Однако эти руды не пригодны для традиционного пирометаллургического извлечения никеля [1]. Согласно разрабатываемой в настоящее время хлораммонийной технологии, компоненты окисленной руды, содержащие оксиды металлов при нагревании смеси до 300°C образуют с хлоридом аммония переходные комплексные соединения, разлагающиеся с образованием растворимых хлоридных солей металлов. Водное выщелачивание образующихся смесей с последующей ступенчатой обработкой растворов аммиачной водой при определенном значении кислотности среды и фильтрацией осадков позволяет последовательно разделять металлы, содержащиеся в руде [2].

Углеродные сорбенты способны к специфическому извлечению никеля при определённых условиях [3]. 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 удельную поверхность более 500 м<sup>2</sup>/г и механическую прочность на истирание до 95%.

Использование адсорбционной стадии доизвлечения ионов никеля углеродными сорбентами позволяет провести более полное извлечение металла из

растворов выщелачивания, которые образуются на каждой стадии процесса. Никель извлекается углеродными сорбентами из растворов в щелочной среде при комнатной температуре. При повышенной температуре процесс извлечения ускоряется [3]. Селективное извлечение целевого компонента требует применения точного технологического регламента. Испытание сорбционного передела на 4 стадии аммиачного выщелачивания окисленной руды показывает, что никель извлекается почти полностью. При его десорбции образуются чистые концентрированные растворы, пригодные для прямого электролитического получения никеля.

### **Литература**

1. *И.Ф. Худяков, С.Э. Кляйн, Н.Г. Агеев.* Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов. – М.: Металлургия, 1993-432 с.
2. *В.А. Борисов.* Исследование взаимодействия хлорида аммония с оксидами металлов 4 периода периодической системы Д.И. Менделеева. Автореферат диссертации канд. техн. наук, Томск, 2010, с. 14-15.
3. *Г.Н. Дударева.* Сорбционное извлечение и аналитическое определение никеля. Иркутск, изд-во ИРНИТУ, 2015 г. 154 с.

# ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ИЗОМЕРНЫХ ДИПИРИДИЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ HYPERCARB™

**Сайфутдинов Б.Р.**

*Самарский государственный технический университет*

*443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244,*

E-mail: sayf\_br@mail.ru

Пористые графитоподобные углеродные материалы обладают очень высокой адсорбционной селективностью при разделении веществ с близким пространственным строением молекул, не достижимой при разделении на других известных кремнеземных и полимерных адсорбентах. В жидкостной хроматографии среди углеродных адсорбентов наибольшее распространение получил пористый графитированный углерод (ПГУ) HyperCarb™, созданный темплатным методом путем графитизации пироуглерода, представляющего собой зеркальную реплику исходного мезопористого силикагеля. С помощью данного адсорбента удалось достичь разделения самых разных позиционных и геометрических изомеров, а также диастереомеров.

Для понимания механизма адсорбции веществ из растворов на ПГУ необходимо знать зависимость термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) от молекулярного строения адсорбатов, а также состава и природы жидкой фазы, из среды которой происходит адсорбция. К сожалению, данные по ТХА из растворов на ПГУ малочисленны, т.е. практически отсутствуют.

Цель данной работы – установление зависимости ТХА изомерных дипиридилов и ряда их производных из водно-органических растворов на ПГУ от молекулярного строения адсорбатов и состава и природы жидкой фазы.

Нами изучена адсорбция 2,2'-дипиридила, 4,4'-дипиридила, 6-метил-2,2'-дипиридила, 6,6'-диметил-2,2'-дипиридила, 5,5'-диметил-2,2'-дипиридила, 4,4'-диметил-2,2'-дипиридила, ди(2-пиридил)кетона, 2,2'-дипиридил-*N*-оксида и 2,2'-дипиридил-*N,N*-диоксида на ПГУ в интервале от 313.15 до 333.15 К из их растворов в смешанных растворителях MeCN–H<sub>2</sub>O, MeOH–H<sub>2</sub>O и *i*-PrOH–H<sub>2</sub>O. Концентрацию MeCN варьировали от 40 до 90 об. % с шагом 10 об. %. Концентрации MeOH и *i*-PrOH были неизменными и составляли 70 об. %.

Установлено, что с увеличением концентрации MeCN в объемном растворе исследованные дипиридилы адсорбируются слабее, несмотря на необычный ход концентрационных зависимостей энтальпии и энтропии, свойственный их адсорбции на ПГУ. С увеличением концентрации MeCN в растворе величины  $|\Delta_a H^\circ|$  и  $|\Delta_a S^\circ|$  возрастают, в то время как величина  $|\Delta_a G^\circ|$  закономерно уменьшается. Такую же картину мы наблюдали при изучении термодинамики адсорбции на сверхсшитых полистиролах с предельными степенями сшивания и связывали такое поведение этих ТХА с возникновением новых центров адсорбции по мере увеличения содержания органического компонента в водном растворе.

Интересно отметить, что при адсорбции исследованных соединений на ПГУ отсутствует компенсационный эффект как при адсорбции из MeCN–H<sub>2</sub>O растворов разного состава, так и при адсорбции из сред MeCN–H<sub>2</sub>O, MeOH–H<sub>2</sub>O и *i*-PrOH–H<sub>2</sub>O. В то же время существуют компенсации между значениями энтальпии и энтропии, измеренными при адсорбции одного и того же вещества из сред разного состава.

*Работа поддержана Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания (проект № 1288) и стипендии Президента России молодым ученым и аспирантам (проект № СП-134.2015.1).*

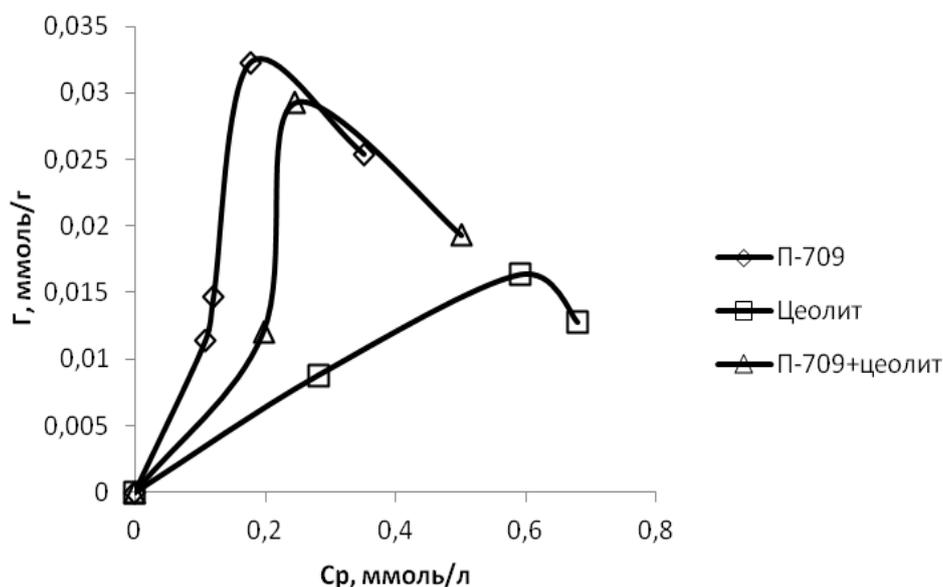
## АДСОРБЦИЯ М-КСИЛОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Цветнов М.А., Прусак П.А., Моргун Н.П., **Хабалов В.В.**

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

Проблема очистки водных сред, извлечения из них углеводородных компонентов нефти сохраняет свою актуальность. Основная решаемая задача при этом заключается в выборе адсорбента, который должен одновременно показывать и эффективность и экономичность. В настоящем сообщении приведены предварительные результаты исследования сорбция м-ксилола из водных растворов на углеродном адсорбенте класса сибунитов П-709, цеолите Чугуевского месторождения Приморского края и на их смеси в отношении 1:1 по массе.

Полученные нами изотермы сорбции м-ксилола из водных растворов на выбранных адсорбентах представлены на рисунке.



Как видно, по увеличению адсорбируемости м-ксилола из водных растворов, адсорбенты можно расположить в ряд: цеолит < смесь П-709-цеолит < П-709.

Нами был проведен корреляционный анализ полученных изотерм по известным уравнением адсорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина), его результаты представлены в таблице.

Коэффициенты достоверности аппроксимации изотерм адсорбции уравнениями.

Уравнение Сорбент	П-709	Цеолит	П-709+цеолит
Ленгмюр	0.7117	0.8339	0.2206
Фрейндлих	0.5159	0.7244	0.0702
Дубинин	0.606	0.784	0.1154

Экспериментальные изотермы на исследованных образцах наилучшим образом описываются уравнением Ленгмюра. Вероятно, это связано со строением молекулы адсорбата, которое не способствует осуществлению объемного заполнения микропор. Для более подробного выяснения этого вопроса будут полезны дополнительные исследования.

М-ксилол из водных растворов с концентрациями до 1 ммоль/л вполне удовлетворительно поглощается смешанным сорбентом из углеродного сибунита П-709 и цеолита Чугуевского месторождения Приморского края в соотношении 1:1 по массе.

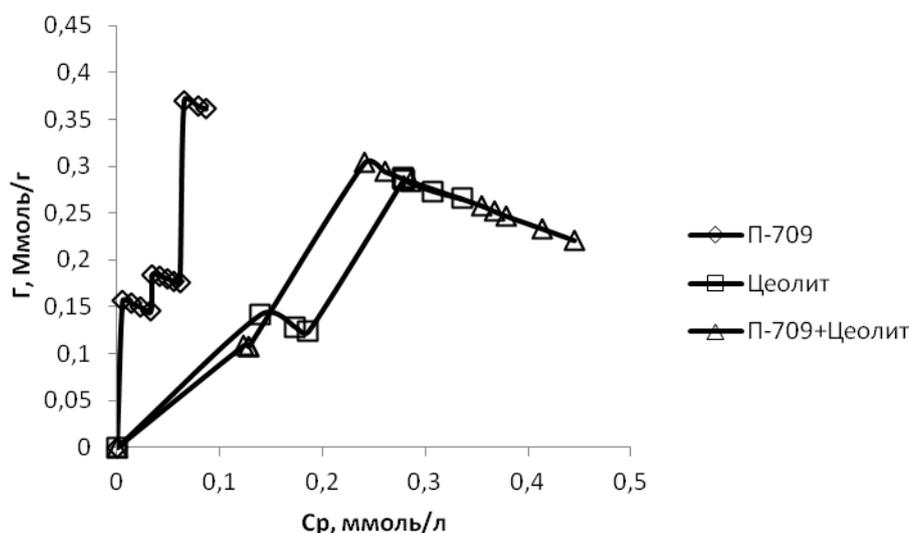
## АДСОРБЦИЯ О-КСИЛОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Цветнов М.А., Колмаков С.А., Моргун Н.П., **Хабалов В.В.**

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

Очистка водных сред и извлечение из них углеводородных загрязнителей остается одной из актуальных задач. Выбор адсорбента для этого должен одновременно удовлетворять целям эффективности и экономичности. Нами была исследована сорбция о-ксилола из водных растворов на углеродном адсорбенте класса сибунитов П-709, цеолите Чугуевского месторождения Приморского края и на их смеси в отношении 1:1 по массе.

Полученные изотермы сорбции о-ксилола из водных растворов на выбранных адсорбентах представлены на рисунке.



Как видно, по увеличению адсорбируемости о-ксилола из водных растворов, адсорбенты можно расположить в ряд: цеолит < смесь П-709-цеолит < П-709.

Нами был проведен корреляционный анализ полученных изотерм по известным уравнением адсорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина), его результаты представлены в таблице.

Коэффициенты достоверности аппроксимации изотерм адсорбции уравнениями.

Уравнение Сорбент	П-709	Цеолит	П-709+цеолит
Ленгмюр	0.1879	0.7598	0.8516
Фрейндлих	0.4161	0.8161	0.6674
Дубинин	0.3325	0.8006	0.7585

Экспериментальные изотермы на индивидуальных образцах наилучшим образом описываются уравнением Фрейндлиха, а на смешанном сорбенте – Ленгмюра. Наилучшая сходимость изотермы с уравнением Фрейндлиха вероятно связана с физико-химическими особенностями водного раствора о-ксилола, для объяснения отличия механизма сорбции на смеси сорбентов от чистых образцов требуются дополнительные исследования.

Смешанный сорбент из углеродного сибунита П-709 и цеолита Чугуевского месторождения Приморского края в соотношении 1:1 по массе может быть использован для сорбции о-ксилола из водных растворов с концентрациями до 1 ммоль/л.

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ МИКРОПРИМЕСЕЙ

<sup>1,2</sup>Самченко Н.А., <sup>1</sup>Подвязников М.Л., <sup>1</sup>Самонин В.В.

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., дом 26

<sup>2</sup>Центр исследования и контроля воды, 195009, Россия, Санкт-Петербург, пр. Комсомола, дом 9

[n\\_rogova@mail.ru](mailto:n_rogova@mail.ru), [samonin@lti-gti.ru](mailto:samonin@lti-gti.ru)

Актуальность темы заключается в исследовании, позволяющем оценить остаточные количества органических веществ в питьевой бутилированной воде после ее дополнительной очистки с использованием многослойных сорбционных систем.

В исследовании использовались несколько (пять) видов бутилированной воды, которая была очищена на двух бытовых фильтрах, один из которых содержал активированное углеродное волокно.

Предварительно был проведен анализ вод на наличие легколетучих органических веществ. Для извлечения примесей органических веществ использовался метод динамической газовой экстракции. Для разделения - газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой НР-1, длиной 100 м и толщиной пленки неподвижной фазы 1 мкм. Предел обнаружения (по толуолу) составил 0.00002 мг/дм<sup>3</sup>.

В образцах воды были обнаружены следовые количества изопропанола, ацетона, пропанола, бутанола-2, бензола, бутанола-1, пропилацетата, толуола, бутилацетата, этилбензола, м,п-ксилола, циклогексанола, о-ксилола, стирола, мезитилена,  $\alpha$  – метилстирола.

Хроматографический анализ проб до и после очистки на фильтрах показал, что эффективность очистки воды от органических микропримесей на многослойной сорбционной системе, содержащей активированные углеродные волокна, в среднем по веществам составила 79,8%, в то время как эффективность очистки воды на сорбционной системе, не содержащей активированные углеродные волокна - 73,3%.

Таким образом, присутствие в фильтре дополнительного слоя с активированными углеродными волокнами позволяет увеличить эффективность очистки бутилированной воды, что способствует достижению более высокого качества питьевой воды.

## АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В СИСТЕМЕ ХЛОРФЕНОЛ – С(Au,Cu,Ag)

**Заев Д.А., До Май Тхиеу (Вьетнам), Михаленко И.И.**

*Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Миклухо-Маклая, 6*  
[mikhalenko\\_ii@pfur.ru](mailto:mikhalenko_ii@pfur.ru)

Углеродные нанопористые сорбенты широко используются для очистки воды, воздуха, разделения и очистки газов, они перспективны для создания источников тока. При обсуждении адсорбционных свойств необходимо учитывать геометрические изменения поверхностного слоя оксидных (цеолиты) и в большей степени углей, вызванные адсорбцией. Наблюдаемая активация GAC (СЕКА, Франция) и углеволокна (Химволокно, Светлогорск) с  $S_{уд}=400 \text{ м}^2/\text{г}$  при адсорбции хлорфенолов /ХФ/, на которую указывает увеличение константы Генри  $K_G$  по мере выдерживания водных адсорбционных систем, связана с появлением новых центров адсорбции вследствие увеличения поверхности за счет диспергирования угля (эффект Ребиндера) и деформации. Добавки биоактивных элементов влияют на этот процесс (табл.1): медь и серебро ингибируют, а золото ускоряет «разработку» поверхности угольного сорбента.

**Табл.1.**  $K_G$  (л/г) GAC–4ХФ

Дни	0	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Au <sup>+3</sup>
1	0,06	0,04	0,04	0,08
3	0,21	0,15	0,12	0,27
6	0,88	0,43	0,31	0,96

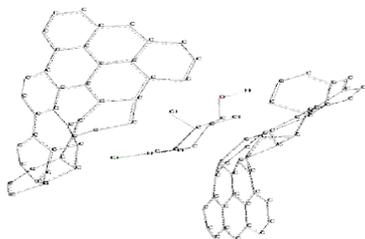
**Табл.2.** Энергии связи 4-хлорфенола с  $C_{400}$ -Au, Ag и других молекул хлорфенолов с  $C_{400}$  (ккал/моль)

Au <sub>4</sub>	Au <sub>7</sub>	Au <sub>8</sub>	Au <sub>13</sub>	Ag <sub>4</sub>	Ag <sub>6</sub>	Cu <sub>7</sub>
50	380	437	нет	23	13	27
C <sub>400</sub>	фенол	3-ХФ	4-ХФ	2,4ДХФ	2,4,6-ТХФ	
	16	103	103	19	23	

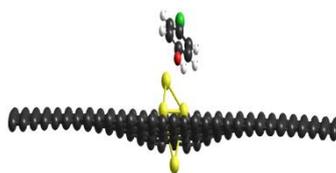
Методом Amber (HyperChem 8.0.8) была проанализирована энергетика взаимодействия молекул ХФ с одной углеродной пленкой (графен  $C_{400}$ ) и с двумя пленками (ХФ в щели графита  $2C_{400}$ ), а также влияние «встроенных» в пленку  $C_{400}$  кластеров Au<sub>n</sub>, Cu<sub>n</sub>, Ag<sub>n</sub> на прочность связи хлорфенолов с оптимизацией структур (табл.2). Наименьшее влияние на связь 4-ХФ оказывает серебро, наибольшее золото с  $n \leq 10$ . Ориентация молекулы 4ХФ в системе  $C_{400}$ -Au<sub>n</sub> зависит от размерности и конфигурации кластера золота. Наибольшие значения прочности связи с «чистой» пленкой  $C_{400}$  у моно-ХФ. Другие значения энергии связи молекул ХФ получены

для поверхностной локализации металлических кластеров (расстояние 1,5 Å от  $C_{400}$ ).

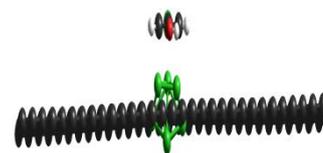
Деформация гексагональной плоскости углерода при адсорбции имеет место в случае локализации ХФ в щели  $2C_{400}$  (а) и с встроенным (б) и поверхностным кластером Au, тогда как для кластеров Ag и Cu искажения незначительны (в).



**а.  $2C_{400} + 2,4,6\text{-ТХФ}$**



**б.  $C_{400}Au_4 + 4ХФ$**



**в.  $C_{400}Cu_7 + 4ХФ$**

Таким образом, хлорсодержащие молекулы фенольного ряда способны при взаимодействии со слоями углерода изменять их геометрию. Малоатомные кластеры золота, не только влияют на строение углеродного моноатомного слоя с адсорбтом, но и увеличивают энергию связи хлорфенола с поверхностью  $C_{400}$ .

## НОВЫЕ КАРКАСНЫЕ MOF-СТРУКТУРЫ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ НА УГЛЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Маркова Е.Б.<sup>1,2</sup>, Батракова М.К.<sup>1</sup>, Школин А.В.<sup>1</sup>, Фомкин А.А.<sup>1</sup>,  
Цивадзе А.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральной бюджетное учреждение Академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский пр.д. 31, к.4. e-mail: shkolin@bk.ru

<sup>2</sup>Федеральной государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН), 117198, Москва, Миклухо–Маклая д. 6.  
E-mail: [ebmarkova@gmail.com](mailto:ebmarkova@gmail.com)

Синтез новых пористых материалов является крайне важной задачей для решения задач химической, нефтехимической и газовой отраслях промышленности. В этом направлении перспективным представляется синтез новых металлорганических каркасных структур. Однако несмотря на то, что металлорганические структуры обладают хорошими адсорбционными характеристиками за счет высокой энергии адсорбции и регулярной пористой структуры, их технологические характеристики такие как стабильность пористой структуры, прочностные характеристики и способность выдерживать циклические нагрузки не соответствуют даже уровню существующих промышленных адсорбентов. В связи с этим, перспективным представляется синтез металлорганических каркасных структур на углеродных подложках, что в перспективе позволит объединить лучшие свойства двух видов адсорбентов.

В работе проведен синтез металлорганических каркасных структур на углеродных подложках AP-B, АГН-2, АРТ-1, БАУ и MeКС. Определение параметров пористой структуры производилось по изотерме стандартного пара азота при 77 К. На подложки осаждали металлорганическую каркасную структуру MOF – 199. Определение параметров пористой структуры проводили на основе теории объемного заполнения микропор. Результаты анализа представлены в

таблице 1 ( $W_0$  – удельный объем микропор,  $\text{см}^3/\text{г}$ ,  $E_0$  – характеристическая энергия адсорбции,  $\text{кДж/моль}$ ;  $x_0$  – эффективная полуширина микропор,  $\text{нм}$ ;  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность по БЭТ,  $\text{м}^2$ ;  $W_s$  – суммарный объем пор,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $W_{\text{ме}}$  – удельный объем мезопор,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $S_{\text{ме}}$  – поверхность мезопор,  $\text{м}^2$ ).

Таблица 1. Параметры пористой системы активированных углей MOF-структуры

Адсорбент	$W_0$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$E_0$ , $\text{кДж/моль}$	$x_0$ , $\text{нм}$	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2$	$W_s$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{ме}}$ , $\text{м}^2$	$W_{\text{ме}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$
$\text{Cu}(\text{tbc})_2$	0.25	37.8	0.32	551.3	0.30	20.1	0.05
AP-B/Cu(BTC)	0.14	60.1	0.20	297.3	-	-	-
AP-B	0.20/0.04	18.7/10.0	0.64/1.2	462.7	0.25	33.7	0.01
АГН-2/MOF-199	0.08/0.06	20.7/10.6	0.58/1.13	188.3	-	-	-
АГН-2	0.30/0.04	19.9/9.6	0.60/1.25	732.2	-	-	-
АРТ-1/MOF-199	0.02	17.6	0.48	44.4	0.12	8.4	0.1
АРТ-1	0.39	24.1	11.4	892.6	0.44	30.6	0.05
БАУ/MOF-199	0.12/0.04	14.1/9.3	5.77/1.20	271.8	0.16	30.9	0.01
БАУ	0.28/0.04	19.6/9.7	5.77/1.20	582.8	0.33	33.7	0.01
MeKC/MOF-199	0.02	34.7	0.48	42.5	0.06	25.2	0.04
MeKC	0.33	24.9	9.61	739.6	0.43	43.2	0.10

Из таблицы следует, что нанесение MOF- структур на поверхность активного угля приводит к уменьшению объема микропор, но при этом существенно возрастает характеристическая энергия адсорбции.

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЮИРОВАНИЯ МЕТАНА НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

Ларин А.В.

Федеральное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4  
e-mail: [larin@phycbe.ac.ru](mailto:larin@phycbe.ac.ru)

Для оценок адсорбционных свойств микропористых адсорбентов широко используется метод газовой хроматографии (ГХ). При изучении адсорбционных свойств металлоорганических каркасов (МОФ) метод ГХ используется не столь часто по сравнению с другими микропористыми адсорбентами. В практике распространены МОФ, кристаллы которых имеют малые размеры, что создает большие сопротивления потокам подвижной фазы при проведении исследований. В этой связи, исследования МОФ, имеющих кристаллы малых размеров, более удобно проводить в ГХ на колонках относительно малой длины, где разработанные ранее теории не применимы.

Цель работы – газохроматографическое измерение теплоты адсорбции и оценка эффективности элюирования метана на металлоорганическом материале  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .

Эксперимент проведен на хроматографе «Цвет-100», детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, адсорбируемое вещество – метан. Адсорбент – МОФ  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Образец этого материала HKUST-1 был любезно предоставлен профессором С. Каскелем и доктором М. Розе (Технический Университет Дрездена, Германия). Условия опыта: длина слоя адсорбента – 80 мм. Скорость газа-носителя, измеренная при комнатной температуре, находилась в интервале от 14.9 до 15.9  $\text{см}^3/\text{мин}$ , температура опыта изменялась от 58.7 до 20.3  $^{\circ}\text{C}$ . Перепад давления на упакованной таким образом колонке изменялся от 0.25 до 0.20 бар.

На той же колонке без адсорбента, в тех же интервалах температуры и скорости были измерены проявительные кривые метана, характеризующие внеколоночное размытие. При этом были рассчитаны начальные моменты  $m_k$  и далее объем  $V_c^0$ .

Для вычисления удерживаемого объема использовали метод моментов и принцип аддитивности вклада входного импульса (или внеколоночных эффектов) в размытие и удерживание, обусловленные самим динамическим процессом

движения вещества в потоке подвижной фазы в адсорбирующей среде. Показано, что зависимость логарифма удерживаемого объема от обратной температуры хорошо аппроксимируется линейным уравнением. Расчетное значение теплоты адсорбции метана на  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  составляет 13.3 кДж/моль, а удерживаемый объем при 20 °С равен 10 см<sup>3</sup>/г. Такие величины характерны для активированных углей, имеющих микропоры относительно большого размера, а суммарный объем микропор не превышает величину 0.2 см<sup>3</sup>/г.

Вычисления эффективности элюирования метана через слой МОФ проводили по новому уравнению, которое включает дополнительное слагаемое  $ek_1$ . Далее были вычислены эффективные кинетические константы  $L_e$  модели слоя равновесной адсорбции. Полученные результаты свидетельствуют о малой зависимости кинетической константы от температуры в изученном температурном интервале, а также о том, что эффективность слоя МОФ невелика. Причиной малой эффективности МОФ по сравнению с активированным углем может быть отсутствие в МОФ транспортных пор, когда лимитирующей стадией массопереноса становится внутрикристаллическая диффузия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-08-00780а.*

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ КРЕМНИЙПОЛИМЕРОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА

Ломтадзе О.Г., Шалвашиви Н.И., Ломтадзе Н.О.

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

Изучена возможность получения активных наполнителей полимеров методом механохемосорбционной органофилизации поверхности высокодисперсных частиц природных минералов. Наполнители готовили из природного цеолита клиноптилолит (месторождения Тедзами, Грузия). Диспергацию клиноптилолита проводили в среде толуола при добавлении ПАВ (октадециламин) в пределах 0,025-1,5% от массы в.с. минерала. Дисперсность и полимерофильность наполнителей была оценена исследованием порошков после удаления из полученных суспензий толуола. Эффективность полученных наполнителей характеризовали по физико-механическим показателям защитных покрытий сформированных из лака КО-921, наполненного концентрированными толуольными суспензиями.

В толуольных экстрактах порошков наполнителей октадециламин (ОДА) был обнаружен при содержании в диспергируемой системе ПАВ более чем 1,0%. Наряду с этим, ИК-спектры этих же порошков показали практическую неизменность интенсивности полос 2940 и 2865 $\text{см}^{-1}$  (соответствующих колебаниям углеводородных цепей ПАВ) до и после экстракции. Полученные результаты позволяют считать, что в случае содержания в диспергируемой системе ОДА, происходит хемосорбционное закрепление последнего на поверхности и органофилизация частиц клиноптилолита.

Размер и характер распределения частиц, порошков органофилизированных форм клиноптилолита, определяли на микровидеомате фирмы «Opton» (Германия). Обработка экспериментальных данных, в виде графиков дифференциального распределения по размеру и количеству частиц порошков, дает возможность проследить уменьшение доли крупных частиц и увеличение количества высокодисперсных частиц при повышении содержания ПАВ в диспергируемой системе. В порошках клиноптилолита, полученных при содержании в диспергируемой системе 1,0% ОДА, фактически отсутствуют

частицы размером свыше 10 мкм. Дальнейшее повышение содержания ПАВ существенно не меняет характер распределения частиц по дисперсности.

Изучена зависимость удельной поверхности и скорости пропитки полученных порошков (водой и толуолом) от изменения степени органофилизации поверхности частиц. Из данных скорости пропитки органофилизированных порошков водой следует, что чем больше органофильных участков на поверхности частиц порошков, тем ниже скорость их пропитки. Смачивания порошков прекращается, когда на поверхности частиц имеется 1,0% ОДА, что указывает на полную органофилизации поверхности.

Физико-механические и защитные свойства покрытий из лака КО-921, наполненного толуольной дисперсией клиноптилолита (на 50% от массы полимера) с 1,0% ОДА на поверхности, превосходит по всем показателям покрытий содержащие в другой степени органофилизированные формы клиноптилолита. Полученные данные подтвердили возможность, при оптимальных условиях диспергации, получить активный наполнитель с максимально возможной дисперсностью и органофильностью поверхности частиц.

## ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ В ЦЕОЛИТАХ NaA И NaA(NaBO<sub>2</sub>)

Рахматкариева Ф.Г., Рахматкариев Г.У.

Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,  
пр-т. М.Улугбека, 77а,

E-mail: [vip.gairat@gmail.com](mailto:vip.gairat@gmail.com)

Целью работы было установить стехиометрическую зависимость между прецизионными калориметрическими данными дифференциальных теплот адсорбции пробной молекулы воды на энергетически однородных (катионы) центрах, расположенных на однотипных кристаллографических позициях цеолита NaA и NaA(NaBO<sub>2</sub>) и числом адсорбированных на этих центрах молекул воды.

Теплоты адсорбции воды в цеолитах NaA и NaA(NaBO<sub>2</sub>) имеют ступенчатый вид, где каждая ступень стехиометрически отражает формирование одно- и многомерных адсорбционных кластеров (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>/Na<sup>+</sup> в матрице цеолитов NaA и NaA(NaBO<sub>2</sub>). Адсорбция воды в обоих цеолитах идет по одному и тому же механизму, различие только в степени участия содалитовых полостей в адсорбционном процессе.

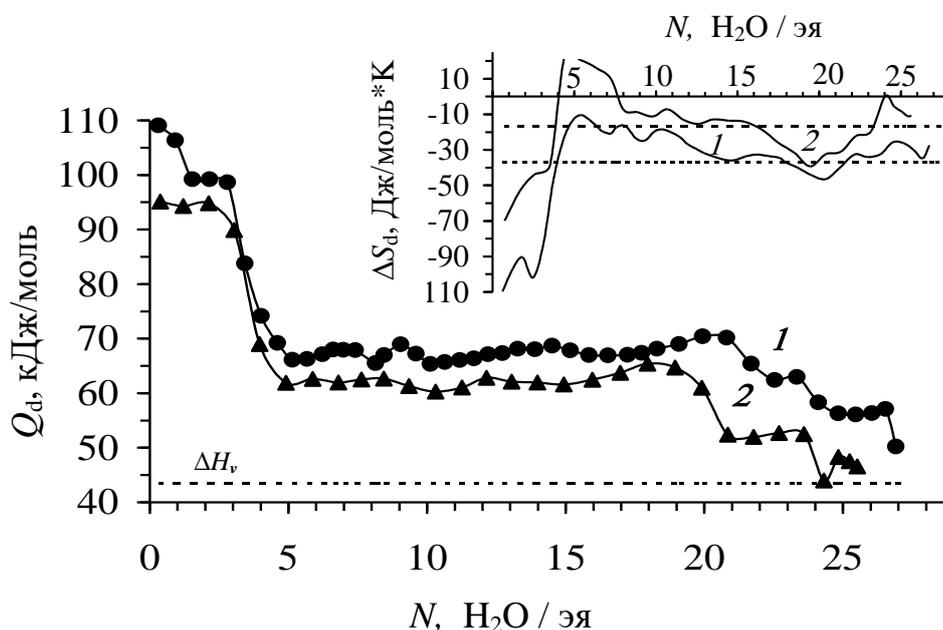


Рис. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в цеолите NaA (1) и NaA(NaBO<sub>2</sub>) (2) при 303 К. Штриховая линия - теплота конденсации при 303 К. Наверху: Мольная дифференциальная энтропия адсорбции воды в цеолите NaA (1) и NaA(NaBO<sub>2</sub>) (2). Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. Энтропия воды принята за ноль.

Естественно, что частично заполненные боратом натрия содалитовые полости NaA(NaBO<sub>2</sub>) адсорбируют меньше воды, чем базовая NaA. Различие в

теплоте адсорбции воды на катионах  $\text{Na}^+$  в позициях SII и SI значительно и составляет 32 кДж/моль. Изотермы адсорбции удовлетворительно описываются трехчленными уравнениями ТОЗМ. Предельный сорбционный объем цеолита NaA составляет 27 молекул воды на элементарную ячейку, а NaA( $\text{NaBO}_2$ ) – 25.6. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции воды в NaA на 36.8 Дж/моль\*К, а в NaA( $\text{NaBO}_2$ ) - на 16.5 Дж/моль\*К ниже энтропии жидкой воды. Это указывает на сильно заторможенное состояние молекул воды в полостях цеолитов.

## ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ МЕТА-КСИЛОЛА В $H_{3,25}ZSM-5$

Якубов Й.Ю., Рахматкариев Г.У.

Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,

М.Улугбека, 77а,

E-mail: vip.gairat@gmail.com

Цеолиты и соответствующие им неорганические материалы с открытой структурой приобретают все большее значение в ионном обмене, молекулярно-ситовых процессах и катализе. В этих процессах адсорбция и транспорт сорбирующихся молекул играют ключевую роль. В то время, когда знание этих процессов на макроскопическом уровне продвинулось довольно далеко, появилась острая потребность в фундаментальном микроскопическом понимании этих явлений в разнообразных хозяин-гость системах.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к коммерчески привлекательному процессу разделения изомеров ксилола цеолитом ZSM-5. Однако, ограниченное число данных, имеющих в литературе, не позволяет судить о сложном взаимодействии между нанопорами ZSM-5 (хозяин) и молекулами ксилолов (гость).

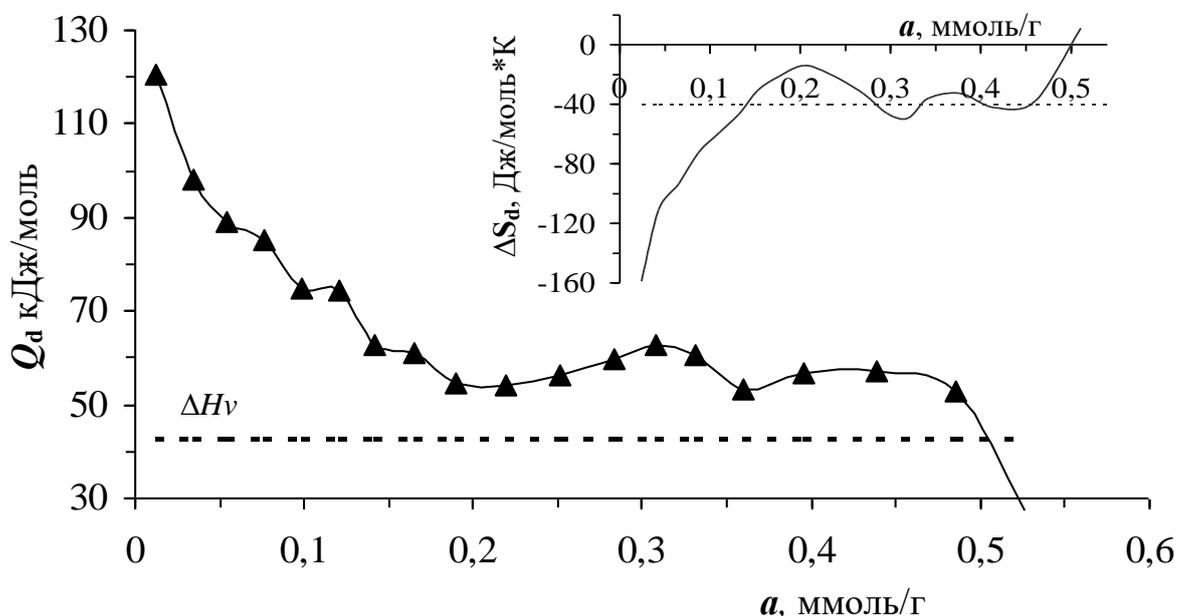


Рис. Дифференциальные теплоты адсорбции *мета*-ксилола в цеолите  $H_{3,25}ZSM-5$  при 303 К. Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации. Наверху: Дифференциальные энтропии адсорбции *мета*-ксилола в цеолите  $H_{3,25}ZSM-5$ . Энтропия жидкого *мета*-ксилола принята за ноль. Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия.

В работе детально изучены полные термодинамические характеристики адсорбции мета-ксилола в цеолите  $H_{3,25}ZSM-5$ . Найдена корреляция между адсорбционно-энергетическими характеристиками и кристаллохимическим строением  $H_{3,25}ZSM-5$  и выявлен молекулярный механизм адсорбции мета-ксилола в  $H_{3,25}ZSM-5$  во всей области заполнений. Детальная интерпретация полученных результатов будет представлена в докладе.

## ЭНЕРГЕТИКА АДсорбЦИИ Аммиака в цеолите LiX.

Абдурахманов Э.Б., Рахматкариев Г.У., Рахматкариева Б.А.  
Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,  
М.Улугбека, 77а,  
E-mail: [vip.gairat@gmail.com](mailto:vip.gairat@gmail.com)

Пористые кристаллы являются высокоспецифическими адсорбентами благодаря тому, что заряды на их поверхности сосредоточены в катионах небольших размеров, а отрицательные заряды рассредоточены по многим атомам кислорода алюминий- и кремний-кислородных тетраэдров. Представляет интерес исследовать на этой поверхности адсорбцию веществ, содержащих атомы, специфически взаимодействующие с катионами. Аммиак является хорошей зондовой молекулой достаточно малого размера.

Дифференциальные мольные адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции аммиака в молекулярном сите LiY были проведены на приборе, описанном в [1,2] и представлены на рисунке.

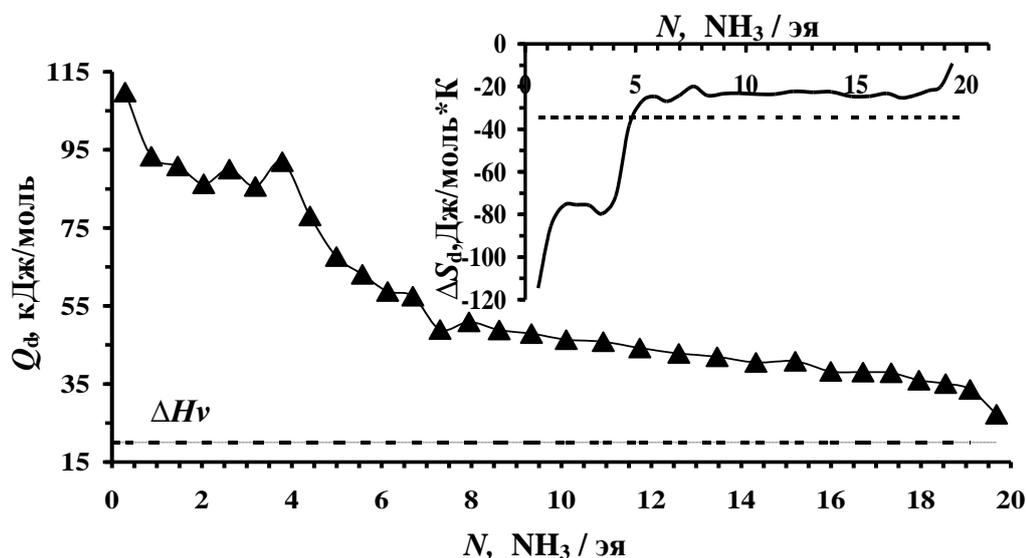


Рис. Дифференциальные теплоты адсорбции  $\text{NH}_3$  в цеолите LiX при 303 К. Штриховая линия - теплота конденсации при 303 К. Наверху: Мольная дифференциальная энтропия адсорбции  $\text{NH}_3$  в цеолите LiX. Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. Энтропия жидкого аммиака принята за ноль.

Кривая  $Q_d$  имеет сложный ступенеобразный вид. Каждый фрагмент на кривой отражает стехиометрическое соотношение между числом однородных центров адсорбции и числом адсорбированных молекул. Всего выделено 3 основных фрагмента: 0 – 3.19 (I фрагмент), 3.19 – 7.3 (II), 7.30- 19.60  $\text{NH}_3/(1/8)$  э.я. (III), соответствующих формированию мономерных и полимерных комплексов аммиака с катионами Li в различных кристаллографических позициях LiX.

### **Литература**

1. V.F. Mentzen, G.U. Rakhmatkariev. Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // *Uzb. chem. J.* 2007. №6. С. 10-31.
2. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: Model Based on Adsorption Calorimetry // *Clays and Clay Minerals.* 2006.V. 54. P. 423-430.

## НОВЫЙ МЕЛКОДИСПЕРСНЫЙ ЦЕОЛИТНЫЙ АДсорбЕНТ НА БАЗЕ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА

Цицишвили В.Г., Долаберидзе Н.М., Нижарадзе М.О., Мирдзвели Н.А.,  
Кларджеишвили Н.А.

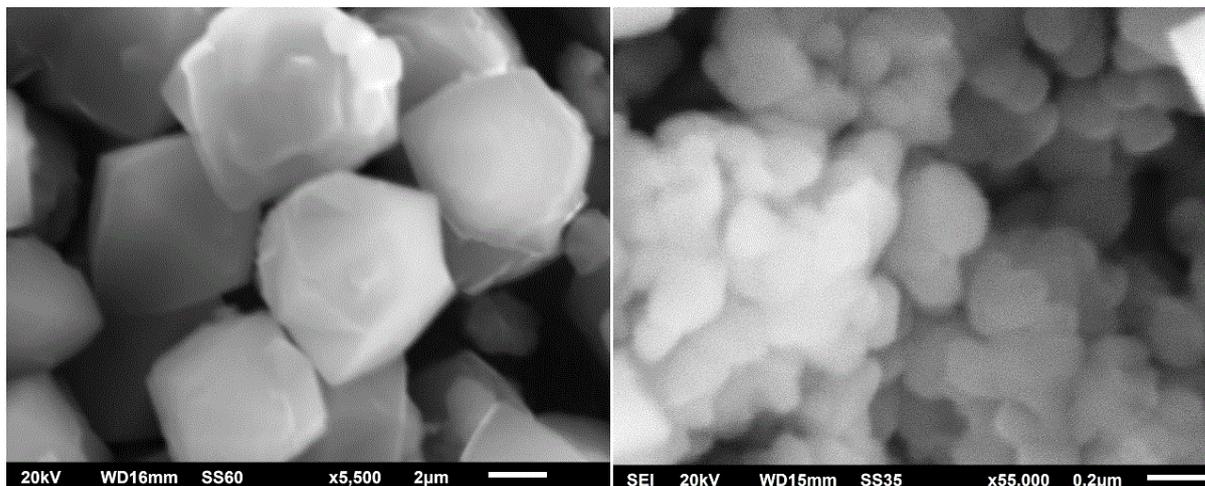
*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили  
0186, ул. А.Политковской 31, Тбилиси, Грузия  
v.tsitsishvili@gmail.com*

Синтетические цеолиты типа А ( $[Li^+_4(H_2O)_4][Al_4Si_4O_{16}]$ -**ABW**) остаются востребованными адсорбентами, и получение их высокодисперсных форм простым путём из доступного и сравнительно дешёвого сырья довольно актуально. Образцы NaA были получены двухстадийной перекристаллизацией природного цеолита типа **HEU** (клиноптилолит-содержащая порода участка Ркони, район Каспи, Грузия) сперва в содалитовую структуру ( $[Na_8Cl_2][Al_6Si_6O_{24}]$ -**SOD**), а затем в целевой продукт: **HEU** → **SOD** → **ABW**. Способ включает следующие стадии: подготовка алюмосиликатного сырья, предусматривающая его кислотную обработку и приготовление суспензии; приготовление геля и его старение; гидротермальная кристаллизация (в тефлоне, 98-100°C); отделение промежуточного кристаллического продукта и приготовление геля; кристаллизация и отделение целевого продукта от маточного раствора; промывание, сушка и упаковка готового продукта.

Данные химического анализа подтверждают монокатионность и близость к формуле  $[Na^+_4(H_2O)_4][Al_4Si_4O_{16}]$ , а рентгенодиффрактограммы – высокую фазовую чистоту целевого продукта; абсорбционная ёмкость для промежуточного продукта в среднем составляет 0,08 см<sup>3</sup>/г, целевого – свыше 0,24 см<sup>3</sup>/г (p/p<sub>s</sub>=0,40; 20°C).

Морфология полученных в различных условиях образцов изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Показана возможность получения как микроразмерных, так и наноразмерных кристаллитов в зависимости от скорости

кристаллизации и других параметров процесса; подбор условий позволяет получать образцы с довольно узким распределением по размерам кристаллитов.



Кристаллиты 5 микрометров

Кристаллиты 200 нанометров

Предложенный способ основан на использовании природного алюмосиликатного сырья и недорогих реактивов (HCl, NaOH), характеризуется сравнительной быстротой, низкими энергозатратами и невысоким фактором Шелдона R.

## **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ АДСОРБЦИОННОЙ КОЛОНКИ НА ДИНАМИКУ ПРОЦЕССА ОСУШКИ СПИРТОВ C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦЕОЛИТАМИ**

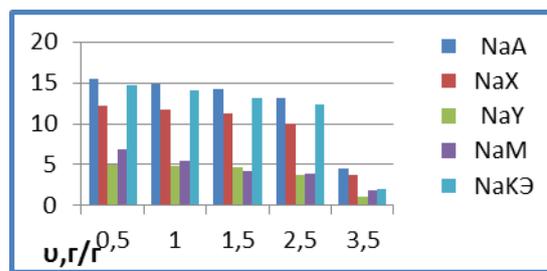
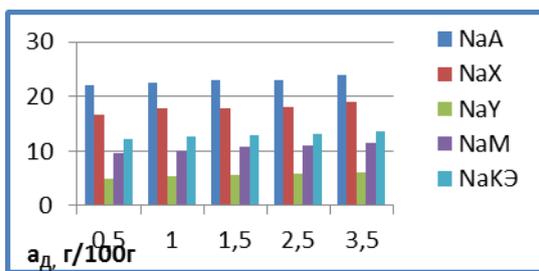
**Кордзахия Т.Н., Эприкашвили З.Г., Зауташвили М.Г., Пирцхалава Н.В.,  
Дзаганя М.А.**

*Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили; Институт  
физической и органической химии им. П.Меликишвили, Тбилиси, Политковская 31,  
0186, Грузия,  
E-mail:tkordzaxia@rambler.ru*

Цеолиты, по сравнению со многими другими осушающими средствами, имеют ряд преимуществ: они характеризуются чётко выраженной гидрофильностью и селективностью к определённым соединениям, обладают молекулярно-ситовыми свойствами, легко регенерируются при нагревании (могут быть использованы многократно). Адсорбционная осушка широко применяется для очистки и обезвоживания органических растворителей. В подавляющем большинстве этот процесс проводят в динамических условиях.

Для выбора наиболее экономически обоснованного варианта адсорбционной осушки спиртов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> необходимо, помимо других факторов, выявить влияние исходной концентрации воды в растворителе на динамические показатели процесса. Исследование проводилось на лабораторной установке проточного типа. По экспериментальным данным определялись динамическая адсорбционная активность слоя адсорбента по воде ( $a_d$ , г/100г), степень использования активности слоя адсорбента ( $\eta$ , %) и количество осушаемого сырья на единицу веса адсорбента ( $u$ , г/г). В качестве наполнителей адсорбционной колонки были использованы гранулированные синтетические цеолиты NaA, NaX, NaY, NaM, NaKЭ зернением 0.5–1.0 мм.

Из полученных результатов следует, что глубина осушки, соответствующая остаточному содержанию влаги 0,02% (вес.), в изученных пределах (0.5-3.5%- вес H<sub>2</sub>O) не зависит от исходной концентрации воды. Исходная влажность сырья незначительно влияет на динамическую активность адсорбента, а производительность колонки ( $u$ , г/г) по осушённому продукту за цикл возрастает почти пропорционально уменьшению влажности сырья (рис.).



Повышение температуры колонки позволяет повысить эффективность процесса осушки этанола и пропанола в среднем на 4-7%, максимальные значения величины динамической активности ( $a_d$ , г/100г), отмечены при температуре 90°C, дальнейшее повышение температуры колонки ведёт к понижению этой величины. Температурный фактор в процессах жидкофазной осушки органических растворителей, образующих ассоциированные системы с водой, позволяет оптимизировать процесс, в зависимости от типа используемого цеолита и природы осушаемого растворителя, в среднем на 4-10%.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОДЕРЖАНИЯ КАТИОНОВ $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ и $\text{Zn}^{2+}$ В ЦЕОЛИТЕ LSX НА ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Павлова И.Н.<sup>1</sup>, Фомкин А.А.<sup>2</sup>, Кутепов Б.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук  
450075, г. Уфа, проспект Октября 141, РФ,  
[ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

<sup>2</sup>- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук г. Москва, РФ

Адсорбенты на основе различных катионообменных форм цеолита LSX(Si/Al=1,1) применяют для обогащения воздуха кислородом по технологии короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА). Следует отметить, что обязательной стадией приготовления гранулированного цеолитсодержащего адсорбента является термообработка гранул при  $600\div 650^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха в течение 4÷6 часов, поэтому требуется не только знание условий синтеза той или иной формы цеолита LSX, но и ее термической стабильности. Такие сведения в литературе приводятся для указанного выше цеолита, содержащего щелочные металлы [1,2], поэтому данная работа посвящена синтезу образцов цеолита LSX, содержащих катионы некоторых двухвалентных металлов, и изучению влияния термической обработки на фазовый состав и адсорбционные свойства синтезируемых образцов.

Цеолит LSX в исходной NaK форме синтезировали по методике, описанной в [2]. Для приготовления Ca, Mg и Zn - форм цеолита LSX использовали ионный обмен. Для оценки термической стабильности исходный цеолит LSX и полученные обменные формы подвергали термообработке при 550, 650, 750 и  $850^\circ\text{C}$  в изотермическом режиме в атмосфере воздуха в течение 4 часов.

Показано, что цеолит LSX высокой степени кристалличности и фазовой чистоты в Ca, Mg и Zn формах – только из его Na формы.

Обнаружено, что цеолит LSX в Ca, Mg и Zn формах, так же, как и аналогичные формы промышленного образца цеолитов A и X, устойчивы в условиях термообработки при  $650^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха, а при  $750^\circ\text{C}$  и выше наблюдается аморфизация их кристаллической решетки.

Определено, что термообработка при 750°C и выше всех исследованных в данной работе образцов цеолита LSX приводит к значительной аморфизации их кристаллических решеток, которое сопровождается резким снижением значений удельной поверхности и суммарного объема пор, как следствие значений равновесных адсорбционных емкостей по молекулам воды, углекислого газа, н-гептана и бензола.

#### **Литература.**

1. Hutson N.D., Yang R. T. //Structural effects on adsorption of atmospheric gases in mixed Li,Ag–X-zeolite. // AIChE Journal. 2000, V.46, No.11, P.2305-2317.
2. Павлова И.Н., Гариева Г.Ф., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Фомкин А.А., Школин А.В. Синтез и исследование термической стабильности NaK-, K-, Na- и Li - форм цеолита LSX. // Физикохимия поверхности и защита материалов, Т. 51, №5, 2015, С.767-772.

## АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АРГОНА И КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПИЛЛАРИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН

Алехина М.Б., Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н.

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

*125047, Москва, Миусская пл., 9*

[mbalekhina@yandex.ru](mailto:mbalekhina@yandex.ru)

При адсорбционном разделении воздуха на цеолитах возникает проблема очистки продукционного кислорода от примеси аргона. В связи с необходимостью получения кислорода высокой чистоты (более 95%) актуальной задачей в настоящее время является подбор эффективного адсорбента, селективного по отношению к аргону.

В предыдущих работах были исследованы адсорбционные способности по аргону и кислороду различных адсорбентов, в том числе и глин, интеркалированных металлами, с целью выбора адсорбента, селективного по отношению к аргону. Критерием отбора были минимальные значения характеристической энергии адсорбции, рассчитанные по уравнениям Дубинина-Радушкевича или Дубинина-Астахова на основании экспериментальных изотерм адсорбции азота при 77 К. Перспективными адсорбентами для выделения аргона из воздуха оказались материалы, получаемые на основе природных монтмориллонит-содержащих глинистых минералов и полигидроксокатионов металлов.

В качестве исходного материала в работе использовалась глина Таганского месторождения (Восточный Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90-95 мас. %. Для модифицирования были использованы частицы размером 0,25-0,5 мм. Для определения оптимальных условий модифицирования был реализован план Плакетта – Бермана. Рассматривалось влияние пяти факторов на коэффициент разделения смеси аргон – кислород: соотношение  $Al^{3+}/OH^-$ , температура ионного обмена, температура сушки, температура прокаливания, соотношение  $Al^{3+}/M^{n+}$ .

Приготовление интеркалирующего раствора заключалось в проведении гидролиза 0,2М раствора хлорида алюминия (или смеси 0,2М растворов  $AlCl_3$  и солей соответствующего металла в соотношении 1:1) путем капельного введения щелочи NaOH. Таблетирование образцов глин перед прокаливанием осуществлялось методом сухого формования в гидравлическом прессе без связующего. Полученные в процессе формования таблетки дробились на частицы,

и отбиралась фракция 1,0-2,0 мм, далее проводилась термообработка при температурах 400-550 °С.

Для всех образцов были сняты изотермы адсорбции азота при 77 К на автоматической объемной вакуумной установке. На основании полученных изотерм, имеющих выпуклую форму, характерную для микропористых адсорбентов, были определены текстурные характеристики образцов. В результате измерения величин адсорбции по кислороду и аргону волюмометрическим методом, были рассчитаны коэффициенты разделения смеси аргон-кислород, как соотношения констант Генри.

Целью исследования было выделение значимых факторов на коэффициент разделения аргон – кислород и определение оптимальных условий модифицирования образцов глин в диапазоне исследования.

Одним из значимых факторов, влияющих на величину коэффициента разделения смеси аргон-кислород, оказалась температура прокаливания образцов после их формования. Эксперименты показали, что с увеличением температуры прокаливания в интервале 300-450 °С возрастает адсорбция кислорода, а величина адсорбции аргона проходит через минимум, что коррелируется с максимумом характеристической энергии адсорбции.

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

**Бондаренко А.В., Pierpaoli M.\***

*Липецкий государственный технический университет, 398600 г. Липецк,  
ул. Московская, д.30, antonina.bondarenko@gmail.com*

*\*Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, 12, 60131 Ancona, Италия  
[mattia.pierpaoli@gmail.com](mailto:mattia.pierpaoli@gmail.com)*

Изучение адсорбционных свойств природных глинистых минералов является одним из направлений в разработке сорбционных материалов, но, несмотря на серьезные исследования, проведенные в этом направлении начиная с середины двадцатого века, область из применения остается не столь значимой в адсорбционных технологических процессах. В последние десятилетия, в связи с ужесточением требований к охране окружающей среды от техногенных загрязнений, адсорбция представляется перспективным направлением в природоохранных технологиях, особенности которых определяют эффективность применения активированных глинистых минералов.

В настоящей работе представлены результаты исследований способов химической и термохимической обработки монтмориллонита и каолинита.

Первой группой способов является «жесткая» активация, направленная на разрушение силикатного или глиноземного слоя минерала: обработка 20% и концентрированной серной кислотой, кислотная обработка в сочетании с прокаливанием, обработка щелочью, и осаждение оксида кремния после щелочной обработки. Полученные материалы тестировались по следующим показателям: изотерма адсорбции водяного пара, селективность в растворе гексан-бензол, кинетика сорбции паров гексана и бензола, ионообменная емкость. Результаты показали, что все «жесткие» химические обработки эффективны главным образом для каолинита, однако их можно рекомендовать для монтмориллонита в том случае, если нужно изменить какое-то свойство, например, селективность по отношению к компоненту или ионообменную емкость. Активность каолинита возросла в 2-4 раза по сравнению с нативным состоянием.

В качестве другого метода регулирования свойств монтмориллонита апробировано катионзамещение кислой H<sup>+</sup>-формы монтмориллонита: были получены K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>-формы с различным содержанием катионов.

Исследование адсорбционных характеристик катионзамещенных образцов показало увеличение емкости монослоя, а следовательно, и площади удельной поверхности в 2,4 раза у образца  $\text{NH}_4^+$  с высоким содержанием катиона и в 1,7 раз у образцов  $\text{NH}_4^+$  более низких концентраций. Так же отмечено увеличение емкости монослоя у образца  $\text{K}^+$  низкой концентрации- в 2,3 раза.

Еще одним направлением регулирования свойств сорбентов является нанесение каталитически активных материалов: карбоната никеля, пентоксида ванадия, диоксида титана. Эти образцы протестированы по реакциям окисления масла (гидрирования – для никельсодержащего материала).

Сорбционная активность нативных и активированных глин недостаточна, чтобы конкурировать с промышленными сорбентами, но, тем не менее, их применение может интенсифицировать другие известные методы. Например, была исследована эффективность использования монтмориллонита в биохимической очистке сточных вод на примере коксохимического производства, в процессах энергетической переработки ТБО, некоторых других природоохранных технологий.

## THE EFFECT OF THERMO-ACID TREATMENT FOR ADSORPTIVE PROPERTIES OF CLAY-BASE MATERIALS

Bondarenko V., Ruello M.L., Bondarenko A.\*

Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, 12, 60131 Ancona, Italia  
e-mail: v.bondarenko@univpm.it

\*Лунецкий государственный технический университет, 398600 г. Лунецк,  
ул. Московская, д.30, e-mail: antonina.bondarenko@gmail.com

The clay minerals can be used as carrier materials for the photo-catalysts due to the adsorptive properties and ability to regulate them by various methods. In order of the researches, devoted to preparation and modification of TiO<sub>2</sub>-contained materials on kaolinite and montmorillonite matrix, it was decided to investigate the effect of temperature and sulfur acid (which is used for preparation of the reaction solution) on the clay matrix properties.

Based on the stoichiometric calculations, it was determined that in the reaction solution is 7.8% by weight of free acid. To study the issue there were prepared 1 sample of montmorillonite-based, and 2 samples of kaolinite-based materials in the same proportions in which subsequently treated titanium-containing samples (temperature of heat-treatment is 600°C). During the investigation, samples were comparing with probes of pure, untreated clays.

Changing the adsorption characteristics of the material after the thermochemical treatment was studied by analysis of adsorption-desorption of water vapor at 25°C. (see Fig. 1)

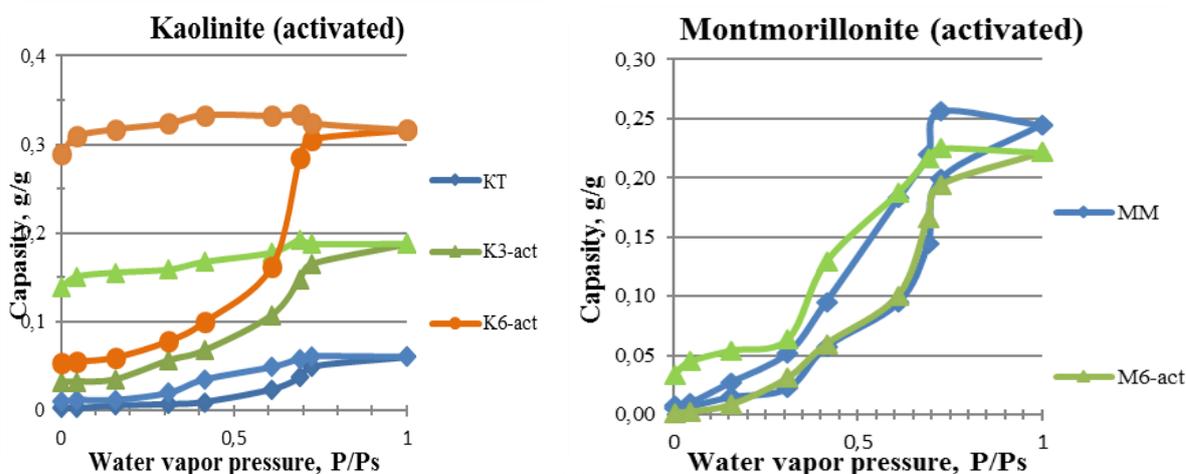


Figure 1. Isotherms water vapour (T= 25 °C)

The results show that the thermochemical treatment has a positive effect on the adsorption activity of kaolinite, while its impact for montmorillonite is within the error. If

the limited sorption activity ( $p/p_s = 1$ ) increased 3.1 times for K3-act and 5.3 times for the K6-act; for the pressures  $p/p_s < 0.3$ , the capacities increased 8 and 12 times, respectively.

The adsorption properties are largely determined by such parameters of supramolecular structures as specific surface area, the volume of micro- and mesoporous. These parameters were calculated for adsorption isotherm of water vapor. These results support the above conclusion that the thermochemical treatment increased the adsorption properties of kaolinite and has virtually no effect on montmorillonite. The formation of microporous structure of kaolinite matrix contributes the main make the main contribution to the increase in adsorption activity. The volume of micro-pores and specific area were increased in 8.0-11.4 times, while the volume of mesopores - in 2.5-4.5 times.

## МАТРИЧНЫЙ ЭФФЕКТ МИЦЕЛЛИЗИРОВАННОГО ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛОСИЛИКАТОВ

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

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

9/1, ул. Сурганова, г. Минск, 220072, РБ

[kouzn@igic.bas-net.by](mailto:kouzn@igic.bas-net.by), [tatyana.fk@gmail.com](mailto:tatyana.fk@gmail.com)

Цель работы – получение на супрамолекулярном цетилпиридиниевом темплате при различном соотношении Mg/Si многомерных мезопористых металлосиликатов, перспективных для катализа и адсорбции, и их характеристика методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Согласно дифрактограммам, измеренным в области малых брэгговских углов, по наиболее интенсивному рефлексу  $d_{211} = 3.31$  нм в образцах магнийсиликата и кремнезема идентифицируется бездефектное «мезопористое молекулярное сито» MCM-48 с трехмерной кубической пористой структурой. Для его текстуры характерна очень узкая гистерезисная петля при  $p/p_0 \approx 0.35$  [1, 2]. Так же, как MCM-48, образцы 1,2 обладают безгистерезисной капиллярной конденсацией в виде плеча на адсорбционной ветви изотермы при  $p/p_0 \approx 0.35$ , соответствующей заполнению трубчатых мезопор. Дополнительный гистерезис типа H4 при  $p/p_0 = 0.42$  относится к вторичным мезопорам в форме трубчато-щелевидных TWT-структур [2]. Третичные мезопоры с гистерезисом H3 появляются из-за блокировки трубчатых пор крупными полостями размером  $D > 40$  нм. Полученные на супрамолекулярном темплате магнийсиликатные материалы показывают ограниченную рентгенографическую информацию и демонстрируют всего один дифракционный пик  $d_{211} = 3.31$  нм в малоугловой области рассеяния рентгеновских лучей. Наиболее характерным для них является наличие чрезвычайно узкого распределения мезопор по размерам, напоминающего классические микропористые материалы, однако в более широкой мезомасштабной области с преобладающим диаметром  $D \approx 3.0$  нм. Важным свойством образцов является многокомпонентный гистерезис гибридной формы, доказывающий наличие комбинированных мезопористых TWT-структур наряду с трубчатыми и щелевидными порами. Показано формирование однородно мезопористых адсорбентов с развитой удельной поверхностью 1045-1195 м<sup>2</sup>/г, по БЭТ, и высоким кумулятивным объемом мезопор 1.210-1.646 см<sup>3</sup>/г.

Адсорбированный объем,  $V \times 10^{-2}$ , см<sup>3</sup>/г  
(н.у.)

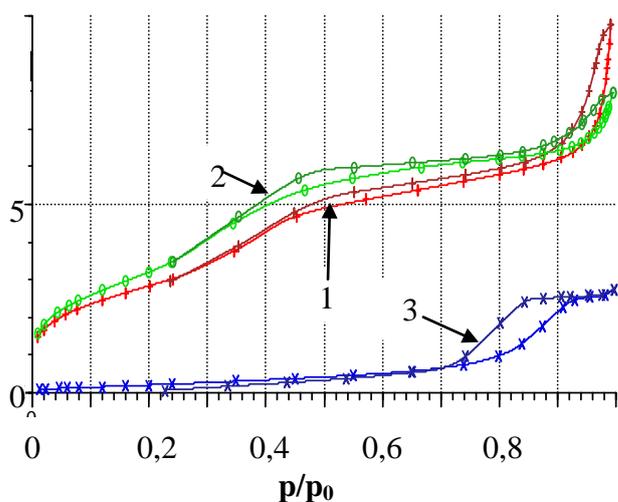


Рис.1.  
Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота магнийсиликатными образцами с различным молярным соотношением Mg/Si: 1 – 0/100; 2 – 15/85; 3 – 100/0.

### Литература

1. Molecular Sieves, Science and Technology / Ed. by Karge H.G., Weitkamp J. Berlin: Springer, 1998. P.97.
2. Lin H. P., Mou C. Y. // Acc. Chem. Res. 2002.V. 35. P.927.

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ И ОСНОВНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ОСНОВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Новикова Л.А.<sup>1</sup>, Бельчинская Л.И.<sup>1</sup>, Ходосова Н.А.<sup>1</sup>, Ресснер Ф.<sup>2</sup>,  
Маркомини А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», 394087, г. Воронеж, Тимирязева, 8, [chem@vglta.vrn.ru](mailto:chem@vglta.vrn.ru)

<sup>2</sup>Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Oldenburg, Germany

<sup>3</sup>Ca' Foscari University of Venice, Venice, Italy

Поведение основных центров поверхности алюмосиликатных материалов под действием реагентной активации остается недостаточно изученным, несмотря на то, что кислотная и щелочная обработка являются традиционными способами при подготовке сорбционно-активных материалов на их основе. Это препятствует развитию адсорбентов и катализаторов с ярко выраженной основностью поверхности, спрос на которые в настоящее время неуклонно растет.

В данной работе изучено влияние кислотной и основной обработки природного слоистого минерала монтмориллонита на основность его поверхности методом обратимой термопрограммированной десорбции углекислого газа (iTPD-CO<sub>2</sub>).

Образцы природного бентонита (Mt-0), содержащие ~ 67% монтмориллонита (месторождение в Марокко), активировались растворами 1, 2, 4М HNO<sub>3</sub> и 2М NaOH; 2М NH<sub>4</sub>OH (98 °С, 8 ч, отмыты до pH=7). Химический состав и физико-химические свойства поверхности изучены методами XRF, адсорбции-десорбции азота, и нового усовершенствованного метода iTPD-CO<sub>2</sub>.

Профили iTPD-CO<sub>2</sub> образца Mt-0 указывают на присутствие слабых (t~70°C) и более сильных (t~510 и 620°C) основных центров. Первые представлены преимущественно ОН-группами слабосвязанной воды на поверхности и в межслоевом пространстве Mt-0. При повышении температуры идет дегидратация октаэдрических Al-OH групп: 2(OH<sup>-</sup>)=H<sub>2</sub>O+O<sup>2-</sup> с образованием основных центров большей силы (анионы кислорода). Вначале происходит дегидроксилирование транс- (~550 °С), а затем цис-вакантных Al-OH групп (~650 °С).

Кислотная обработка существенно изменяет вид профилей iTPD-CO<sub>2</sub>: полностью исчезает низкотемпературный пик что, по-видимому, обусловлено растворением оксидов щелочных- и щелочно-земельных металлов при действии кислоты и, как следствие, снижением общей поляризации поверхности и меньшему

количеству  $\text{CO}_2$ , слабосвязанного молекулами воды. Высокотемпературная область на профилях Mt-1HNO<sub>3</sub>; Mt-2HNO<sub>3</sub>; Mt-4HNO<sub>3</sub> характеризуется слабым разрешением пиков (плечо при 480 и 640 °C) и более низкой интенсивностью.

Воздействие растворов 2M NaOH и NH<sub>4</sub>OH сохранило наличие слабых основных центров на поверхности минерала, а также, в случае Mt-2NH<sub>4</sub>OH привело к появлению серии дополнительных основных центров средней силы, делая поверхность более гетерогенной по распределению основных центров и их силе.

Количество десорбированного  $\text{CO}_2$  (мкмоль/м<sup>2</sup>), нормированное на значения удельной поверхности образцов, представлено в ряду: Mt-0 (3.8) > Mt-2NaOH (3.6) > Mt-2NH<sub>4</sub>OH (3.2) > Mt-2HNO<sub>3</sub> (0.9) > Mt-1HNO<sub>3</sub> (0.6) > Mt-4HNO<sub>3</sub>(0.5). Очевидно, что число и/или сила основных центров Mt в природном состоянии и после его обработки растворами гидроксидов меняется незначительно (снижается на 6-16%). Напротив, при кислотной обработке основность поверхности снижается в 4.2-7.6 раз из-за заметного снижения количества межслоевых катионов и поляризации тетраэдрических и октаэдрических сеток.

*Научные исследования выполнены при поддержке гранта 7<sup>0ii</sup> Рамочной Программы Евросоюза, проект FP7-PEOPLE-IRSES-295260 "ECONANOSORB".*

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ

**Везенцев А.И.<sup>1</sup>, Соколовский П.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, 85, vesentsev@bsu.edu.ru;*

Сотрудники НИУ «БелГУ» кафедры общей химии разработали энергоэффективный способ переработки растительных отходов, с целью получения на их основе композиционных сорбентов для очистки воды и почвы от поллютантов органической и неорганической природы. Суть способа заключается в том, что растительные отходы смешивают в увлажненном состоянии с монтмориллонит содержащей глиной, таким образом, чтобы глина полностью покрывала поверхность растительных отходов. Это позволяет ограничить доступ воздуха к растительным отходам, за счет чего термическое разложение растительных отходов происходит не в вакууме или среде инертных газов или азота, а в воздушной (окислительной) среде. Затем полученную смесь загружают в фарфоровый тигель и проводят термообработку в интервале температур 25 – 750°C. Температуру, продолжительность термической обработки и массовое соотношение компонентов глина: растительные отходы изменяли для определения оптимальных параметров синтеза. Важным моментом является то, что для полного предотвращения доступа воздуха к растительным отходам 1/4 часть тигля сверху засыпали монтмориллонитовой глиной влажностью до 20 % и дисперсностью менее 80 мкм. Для определения оптимальных параметров синтеза композиционных сорбентов была проведена серия экспериментов. Первая серия экспериментов проведена с целью определения выхода продукта при постоянном массовом соотношении глина : растительные отходы – 1/2 и продолжительности изотермической стадии термообработки – 1 час. Вторая серия экспериментов проведена с целью определения оптимального массового соотношения глина : растительные отходы и температуры термообработки, обеспечивающих лучший выход конечного продукта. Третья серия экспериментов проведена с целью определения эффективности очистки модельных водных растворов от метиленового голубого и конго красного в зависимости от массового соотношения компонентов – монтмориллонитовая глина: растительные отходы и температуры

изотермической стадии пиролиза. На основании экспериментальных исследований установлено, что в зависимости от области использования необходимо выбирать композиционные сорбенты, полученные при различных параметрах: для очистки воды от органических красителей (метиленового голубого и конго красного) рекомендуется применять композиционные сорбенты, полученные при температурах 450 – 550°C и массовом соотношении глина : растительные отходы – 1/2; для очистки воды от ионов железа (III) целесообразно использовать обогащенную монтмориллонит содержащую глину; для детоксикации почвы от гербицида сплошного действия Торнадо рекомендуется применять композиционные сорбенты, полученные при температуре 450 – 550°C и массовом соотношении глина: растительные отходы – 1/2. Продолжительность термообработки во всех случаях 3 – 5 часов.

Установлено, что при пиролизе растительных отходов (лузга семян подсолнечника, шелуха гречихи), покрытых монтмориллонитовой глиной происходит науглераживание поверхности монтмориллонита продуктами пиролиза лузги семян подсолнечника (шелухи кофе). При этом формируется микромезопористая структура, за счет которой эффективно протекают процессы сорбции как органических, так и неорганических поллютантов.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТНОГО НАНОМАТЕРИАЛА, ОБОГАЩЁННОГО НИТРАТ ИОНАМИ, В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ.**

**Цинцкаладзе Г.П., Шарашенидзе Т.В., Эприкашвили Л.Г., Зауташвили М.Г.,**

**Кордзахия Т.Н.**

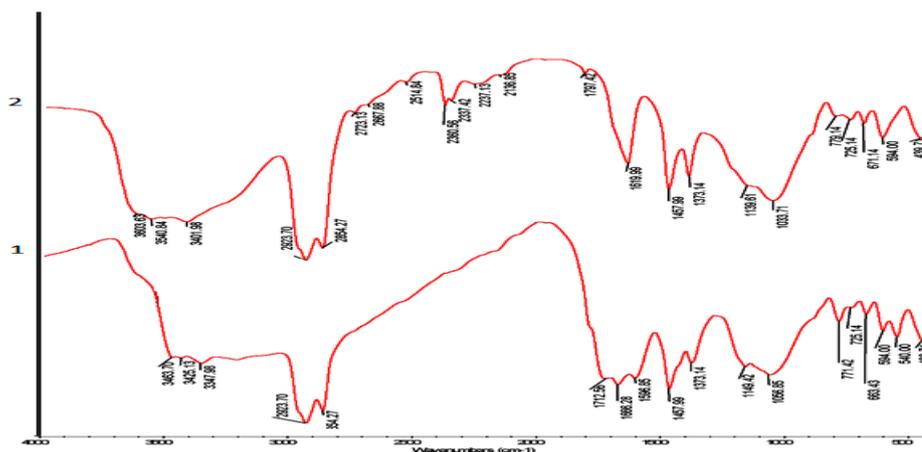
*Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили; Институт  
физической и органической химии им. П.Меликишвили, Тбилиси, Политковская 31,  
0186, Грузия,*

*E-mail: giorgi\_tsintskaladze@yahoo.com*

В настоящее время получение высоких и биологически ценных с/х культур не представляется возможным без использования удобрений. Чтобы эффективно удобрять, надо знать потребность растений, наличие питательных веществ в почве и вносить удобрения соответственно. Использование минеральных удобрений в больших количествах отрицательно влияет на качество продукции и экологию окружающей среды.

Значительная часть азотных удобрений, вносимых в почву, вымывается атмосферными осадками или же грунтовыми водами, что предполагает их кратное внесение в почву в период вегетации и связано с дополнительными затратами.

С целью уменьшения отрицательного действия азотных удобрений на с/х продукты и окружающую среду, доведения до минимума потерь, а так же повышения коэффициента усваиваемости растениями азота, в данной работе предложен новый нанотехнологический метод получения минерального удобрения на основе природного цеолита. В структуру клиноптилолита вводится нитрат аммония. Полученный новый наноматериал – «неорганическая капсула – молекулярное сито» - даёт возможность регулировать поступление в почву нитрат ионов, что сокращает до минимума потери азотных удобрений, а так же уменьшает загрязнение грунтовых вод.



**Рис. 1** ИК-спектры: 1 – исходной формы природного цеолита; 2 – цеолит+нитрат аммония.

Структура и свойства нового цеолитного наноматериала изучены методами ИК-спектроскопии (рис. 1) и химического анализа. Установлено, что после введения в структуру цеолита при определённой температуре аммиачной селитры, его структура не изменилась. Установлен так же механизм постепенного выхода нитрата аммония из структуры полученного наноматериала.

## НОВЫЕ ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ НАНО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЕТОНОВ.

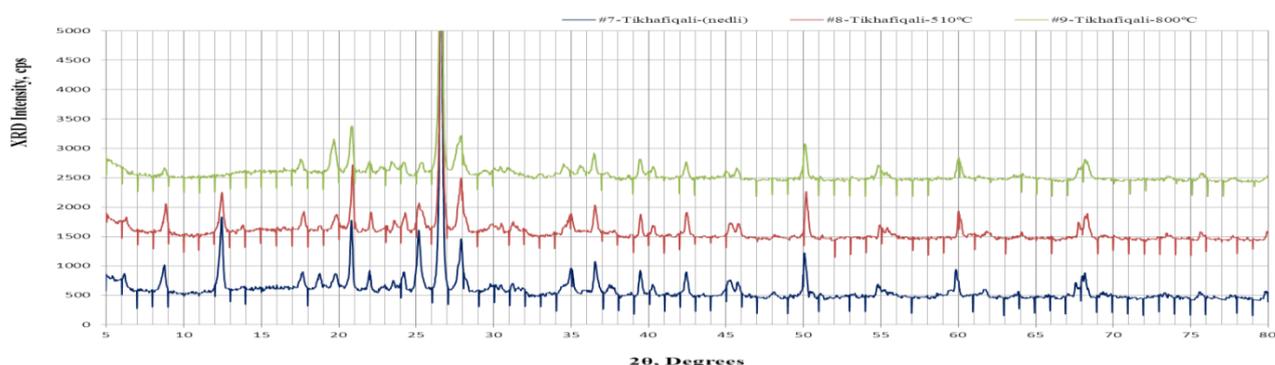
Цинцкаладзе Г.П., Схвитаридзе Р.Э., Кешелава Б.Ф., Турдзеладзе М.Н.,  
Габуня В.М., Абазадзе М.Г.

*Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили; Институт физической и органической химии им. П.Меликишвили, Тбилиси, Политковская 31, 0186, Грузия, E-mail: giorgi\_tsintskaladze@yahoo.com*

Глинистые сланцы представляют собой метаморфические мелкозернистые горные породы плотного строения, серовато-чёрного цвета, характеризующиеся ориентированным расположением породообразующих минералов и способностью раскалываться на тонкие пластины или плитки. Они могут быть с успехом использованы в производстве различных строительных материалов, в том числе в цементной промышленности, при производстве пористых наполнителей и лёгких строительных изделий.

Глинистые сланцы при быстром нагревании интенсивно выделяют газы, происходят процессы декарбонизации, дегидратации, выжигания органических примесей, восстановления оксидов железа. Исходный материал начинает размягчаться, на поверхности образуются закрытые поры, которые мешают газовыделению. В результате материал увеличивается в объёме.

Объектом исследования настоящей работы был глинистый сланец долины реки Дуруджи (Грузия). Глинистый сланец нагревали в температурном интервале 510-800<sup>0</sup>С. Происходящие при этом изменения в структуре исходного материала изучались методом рентгенодифрактометрии, результаты которого приведены на рисунке.



Как видно из представленных данных, структура образца резко меняется. Если в исходных образцах, в основном, содержались хлориты (водные

метаалюмосиликаты Mg и Fe), слюды и гидрослюды, полевой шпат и гипс, то после нагревания до 800<sup>0</sup>С, глинистый сланец содержал только рентгенодисперсную глинистую фазу, кварц и полевой шпат.

Исследования возможности использования необожженных глинистых сланцев в качестве минеральных добавок к цементам нецелесообразно: с увеличением количества такой добавки уменьшается активность цемента. В случае же использования обожжённого глинистого сланца активность цемента увеличивается. Поэтому использование термообработанных глинистых сланцев в качестве добавок к цементам весьма перспективно, т.к. происходящие при нагревании структурные изменения обеспечивают увеличение активности цемента на 10%.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИАТОМИТОМ

**Зеленцов В.И., Дацко Т.Я.**

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

Email: [vzelen@yandex.ru](mailto:vzelen@yandex.ru)

Нефть и нефтепродукты (НП) относятся к весьма распространенным загрязнителям природной воды и почвы. Современные методы очистки воды от нефтяных загрязнений подразделяются на механические, химические, физико-химические и биологические, однако основным и наиболее эффективным методом очистки является сорбционный метод.

Целью настоящей работы было исследование возможности использования модифицированного диатомита месторождения Вышкауцы Молдовы в качестве сорбента для очистки воды от тонко диспергированных и растворимых компонентов нефтепродуктов.

В качестве сорбата использовали дизельное топливо марки ЕСТО (standard Euro 5) с плотностью  $0.845 \text{ г/см}^3$ . В качестве сорбента применяли модифицированный структурно-химическим способом природный диатомит (ДМА). Величина удельной поверхности модифицированного образца  $81.8 \text{ м}^2/\text{г}$ , предельный сорбционный объем пор был равен  $0.106 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Опыты проводили в статических условиях. Изучено влияние величины рН раствора, дозы сорбента, длительности контакта раствора с сорбентом, исходной концентрации нефтепродукта на величину адсорбции. Определение содержания НП в модельной воде до и после адсорбции проводили спектрофотометрическим методом. Показано, что оптимальное значение рН раствора для эффективного удаления нефтепродуктов из воды находится в пределах рН 7.5 – 8.5. При исходной концентрации НП в воде  $400 \text{ мг/л}$ , соотношения Т:Ж равного 1:100 и длительности процесса 120 минут ДМА показал величину сорбции  $275 \text{ мг/г}$ , а степень извлечения НП из воды составила 99.8 %. После адсорбции остаточное содержание НП в воде соответствовало предельно допустимой величине –  $0.6 \text{ мг/л}$ .

Получены изотермы сорбции НП на модифицированном и исходном образцах диатомита, которые относятся к III-му типу изотерм по квалификации БЭТ. При

малых концентрациях НП в воде (до 5 мг/г ) сорбционная активность исходного и модифицированного образца незначительно отличаются друг от друга. Однако при более высоких содержаниях НП в воде (растворенных и эмульгированных) адсорбционная емкость ДМА значительно (в 20-25 раз) превышает таковую для исходного, немодифицированного образца при оптимальных условиях проведения процесса. Показано, что изотермы адсорбции НП на обоих образцах хорошо моделируются уравнением БЭТ.

Построены интегральные кинетические кривые сорбции нефтепродуктов для исходного и модифицированного образцов диатомита и проведено их моделирование с помощью уравнений кинетики псевдо -1-го, псевдо-2-го и внутричастичной диффузии. Механизм процесса, очевидно, является сложным, включающим в себя как стадию внешней, так и пленочной диффузии. Кроме этого определенный вклад в общую скорость процесса сорбции вносит и стадия внутричастичной диффузии НП в порах сорбента, на что указывает высокое значение коэффициента корреляции (0.9945) для этой модели.

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ В НИТРИТ СОДАЛИТЕ

Буль Ж-К.<sup>1</sup>, Эргашев О.К.<sup>2</sup>, Рахматкариев Г.У.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institut für Mineralogie Leibniz Universität Hannover*

<sup>2</sup>*Инженерно-технологический институт, Наманган*

<sup>3</sup>*Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,*

*пр-т. М. Улугбека, 77а,*

E-mail: [vip.gairat@gmail.com](mailto:vip.gairat@gmail.com)

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

Целью работы была установить стехиометрическую зависимость между прецизионными калориметрическими данными дифференциальных теплот адсорбции пробной молекулы воды на энергетически однородных (катионы) центрах, расположенных на однотипных кристаллографических позициях свободных от нитрит-иона полостей содалита и числом адсорбированных на этих центрах молекул воды. Анион нитрита с локализованным в центре полости атомом азота демонстрирует 12-кратный ориентационный беспорядок в пределах  $[4^6 6^8]$ -содалитовой полости, который также воздействует на координацию кислорода к атомам натрия [1].

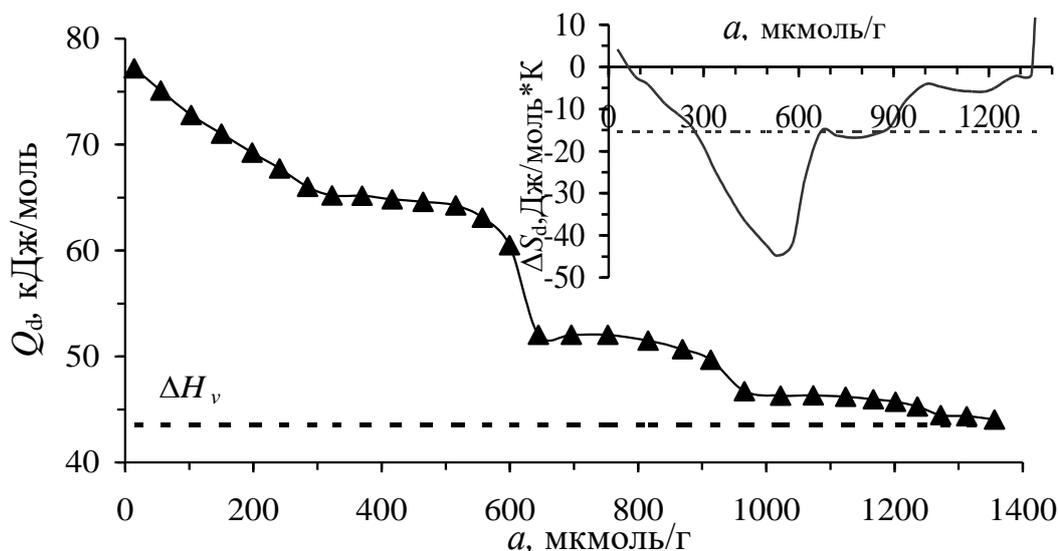


Рис. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в нитрит содалите при 303 К. Штриховая линия - теплота конденсации при 303 К. Наверху: Мольная дифференциальная энтропия адсорбции воды в нитрит содалите. Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. Энтропия воды принята за ноль

В соответствии со ступенчатой кривой дифференциальных теплот адсорбции паров воды в нитрит содалите (рис.) кривая поделена на 4 секции одинаковой протяженности (по 322 мкмоль/г), обусловленной адсорбцией воды на катионах  $\text{Na}^+$ . Детальный механизм адсорбции воды будет обсужден в докладе.

### Литература.

1. Kempa P.B., Engelhard G., Buhl J.Ch. and Baerlocher Ch. Zeolite 1991.11(6):558-562.

## СОРБЦИЯ РАДИОЦЕЗИЯ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫМИ ШЛАМАМИ ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ»

Леонтьева Т.Г.

*ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»  
Национальной академии наук Беларуси, 220109 г. Минск, а/я 119  
t.leontieva@tut.by*

Принципиально новый уровень сокращения объема радиоактивных отходов достигается при использовании селективных методов очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) или водных технологических сред АЭС от радионуклидов, концентрация которых превышает нормативные значения. Для извлечения радиоцезия из ЖРО, представляющих собой многокомпонентные растворы, наиболее приемлемым является сорбционный метод с использованием органических и неорганических материалов. К числу неорганических сорбентов относятся природные алюмосиликаты – клиноптилолит, вермикулит, бентонит и др. В качестве алюмосиликатного сорбента для извлечения радиоцезия из водных растворов предлагается использовать глинисто-солевые шламы – отходы производства калийных удобрений ОАО «Беларуськалий», которые содержат в своем составе монтмориллонит, иллит, калиевый полевой шпат, доломит, кальцит и кварц.

Цель работы – оценка селективных сорбционных свойств глинисто-солевых шламов (ГСШ) по отношению к радиоцезию и возможности их использования для очистки загрязненных радионуклидами водных растворов.

Для исследования сорбции радиоцезия использовали 3 образца ГСШ, отобранные из шламохранилищ 1, 2 и 3 рудоуправлений ОАО «Беларуськалий». Проведена их промывка дистиллированной водой от водорастворимых солей, а также модификация путем обработки соляной кислотой. Проведенные сорбционные эксперименты показали, что степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  модифицированными образцами ГСШ достигает 99.2% после 24 ч контакта с радиоактивным раствором при концентрации  $\text{K}^+$  равной 0,5 ммоль/л. Коэффициент распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  для образцов ГСШ в среднем составляет  $1.2 \cdot 10^4$  л/кг. Среди характеристик селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  наибольшую практическую значимость имеет потенциал связывания радиоцезия (Radiocaesium Interception Potential, RIP(K)), характеризующий способность материала селективно

сорбировать радиоцезий. Для образца ГСШ-3, отобранного из шламохранилища 3 рудоуправления, наблюдается максимальное значение  $RIP(K) = 6724,4$  ммоль/кг. Полученное значение  $RIP(K)$ , используемое для сравнения способности различных материалов сорбировать  $^{137}\text{Cs}$  из растворов, для образца ГСШ-3 более чем в 2 раза превышает значение  $RIP(K)$  для иллита и клиноптилолита.

Исследование кинетики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  модифицированным образцом ГСШ-3, показывает, что сорбция протекает очень быстро и на первой минуте составляет 98.2%. Далее к 30 сут увеличивается до 99.6%. Время установления квазиравновесия составляет около 20 мин, после чего степень сорбции изменяется незначительно.  $K_d$   $^{137}\text{Cs}$  при этом составляет  $1 \cdot 10^4$  л/кг, а после 30 сут взаимодействия с радиоактивным раствором увеличивается в 2.3 раза.

Полученные результаты исследования показывают, что благодаря наличию алюмосиликатов (иллит, монтмориллонит), высокой дисперсности и развитой пористой структуре модифицированные образцы ГСШ обладают хорошими сорбционными свойствами по отношению к радиоцезию и могут быть использованы в качестве сорбентов для очистки водных растворов от  $^{137}\text{Cs}$ . Учитывая наличие в Республике Беларусь больших запасов ГСШ данный материал можно рассматривать в качестве вторичного минерального ресурса для получения сорбентов радионуклидов.

## НОВЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРИКЛАДНЫХ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

**Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А.**

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

Сорбционные технологии с использованием ионообменных материалов различных типов в настоящее время широко используются для решения целого ряда задач прикладной радиохимии: для выделения урана из растворов подземного выщелачивания; извлечения различных радиоактивных элементов из растворов от переработки облученного ядерного топлива; при переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и др.

Для извлечения урана из растворов наиболее часто используются аниониты, а также фосфорсодержащие катиониты, как как отечественного (АМ, АМП), так и импортного производства (Purolite, Lewatit и др.).

Для выделения  $^{137}\text{Cs}$  из растворов от переработки облученного ядерного топлива используется сорбент ФС-10 (ферроцианид меди-калия) в режиме повторяющихся циклов сорбция-десорбция.

Для выделения и разделения радиоактивных редкоземельных и трансплутониевых элементов методом вытеснительной комплексообразующей хроматографии используются сульфокатиониты типа КУ-2×8 или его зарубежные аналоги. Наибольшую эффективность проявляют так называемые монодисперсные сорбенты с узким распределением гранул по размеру.

Высокими сорбционными характеристиками по отношению к ионам РЗЭ, урана и тория обладают сорбенты на основе N, N, N', N'-тетра-н-октилдигликольамида. Российские сорбенты данного типа по своим сорбционным характеристикам не уступают зарубежным аналогам.

При переработке ЖРО сорбционные методы используются для извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов. К сорбентам, проявляющих повышенную селективность к радионуклидам цезия относятся: ферроцианиды переходных металлов, титаносиликаты щелочных металлов, резорцинформальдегидные смолы. По отношению к радионуклидам стронция максимальную селективность проявляют сорбенты на основе оксидов марганца

(III, IV), титаносиликаты щелочных металлов, сорбционно-реагентные материалы на основе силиката бария и др.

В настоящее время в России восстановлено производство широкого ассортимента органических ионообменных смол на базе АО «Токем», г. Кемерово и АО «Аксион РДМ», г. Пермь. Технологии с использованием ионообменных материалов, в т.ч. российского производства, успешно используются в настоящее время для решения целого ряда прикладных задач на предприятиях атомной промышленности России.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ФИЛЬТРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ЖРО**

**Чугунов А.С.<sup>1</sup>, Маслова М.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Россия, Московский проспект, дом 26,  
e-mail: [tchugunov@mail.ru](mailto:tchugunov@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Россия, 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Ферсмана 26а, академгородок,  
e-mail: [maslova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:maslova@chemy.kolasc.net.ru);*

Природные и синтетические минеральные сорбенты из-за своей высокой устойчивости к радиационным воздействиям и относительной простоты кондиционирования всегда представляли интерес для организации различных радиохимических технологий. Единственным существенным недостатком этих материалов является образование в процессе эксплуатации высокодисперсных продуктов износа гранул, вызванных истиранием сорбента под действием потока раствора и практически не удерживаемых дренажными устройствами фильтров и фильтрами-ловушками. Высокая скорость обмена в сочетании с практически теоретической сорбционной емкостью приводит к легко идентифицируемому загрязнению фильтрата подлежащими выведению из технологического раствора радиоактивными веществами. Эти же свойства делают перспективным использование высокодисперсных сорбентов, зачастую являющихся отходами синтеза, в собственно технологическом процессе.

Для реализации этого направления предлагается использовать ультрафильтрационные элементы, получаемые при первоначальной механической фиксации частиц с микронным размером в порах промышленно выпускаемых фильтр-патронов объемной фильтрации из напыленного полипропилена при фильтрации суспензии сорбента в деминерализованной воде. Объем пор таких элементов составляет ~90-92% геометрического объема, что при оптимальных режимах позволяет зафиксировать количество сорбента, сравнимое с насыпным слоем того же объема.

В качестве фиксируемой фазы использовалась суспензия синтетического титанфосфатного сорбента состава  $Ti(OH)_{4-2x}(HPO_4)_x \cdot H_2O$ , образующаяся при гранулировании материала.

Для предотвращения образования динамической мембраны, снижающей степень использования порового пространства фильтр-патрона, осаждение проводилось в режиме радиальной фильтрации при соотношении потоков фильтрат/продувка не более 1/5.

Установлено, что полученные фильтроэлементы при трансграничном перепаде давления 0.1МПа задерживают не менее 99% частиц субмикронного размера. Динамическая сорбционная емкость по катионам поливалентных металлов в этих условиях в 2-2.5 раза превосходит сорбционную емкость насыпного слоя, что может быть связано с большей доступностью сорбционных мест и повышением концентрации сорбируемых ионов в прилегающем к поверхности активного слоя растворе, наблюдаемом при нано- и гиперфильтрации.

В докладе приводятся технологические схемы организации процессов осаждения активного слоя и результаты экспериментов по сорбции.

## НОВЫЕ ВИНИЛПИРИДИНОВЫЕ АНИОНИТЫ МАРКИ AXIONIT VPA

Некрасова Н.А., Милютин В.В.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4;

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

Комплексообразующие винилпиридиновые аниониты, содержащие метилпиридиниевый и пиридиновый азот широко используются в гидрометаллургии цветных, редких и радиоактивных металлов [1]. В прикладной радиохимии винилпиридиновые аниониты используются, как правило, для извлечения плутония и его очистки от примесных элементов. С начала 90-х годов XX века производство сорбентов данного типа в России было полностью прекращено ввиду высокой токсичности компонентов синтеза. В 2015 г. российская компания АО «Аксион-РДМ», г. Пермь разработала метод синтеза винилпиридиновых анионитов марки AXIONIT VPA, при получении которых не используются реагенты с повышенной токсичностью.

В результате исследования сорбционных характеристик ряда образцов винилпиридиновых анионитов AXIONIT VPA по отношению к торию в азотнокислых растворах, установлено, что статическая емкость всех сорбентов увеличивается с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе и достигает максимума при 7-8 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Эксперименты, проведенные в динамическом режиме, показали стабильность сорбционных характеристик исследованных сорбентов при использовании в многоциклическом режиме сорбция-десорбция. Определено, что полная десорбция тория с сорбентов осуществляется разбавленными растворами азотной кислоты.

В ряде процессов радиохимического производства, кроме азотнокислых, используются солянокислые среды. В связи с этим, была изучена сорбция тория на анионитах AXIONIT VPA из растворов соляной кислоты в диапазоне концентраций 0.5-8.0 моль/дм<sup>3</sup>. Полученные результаты показали, что в данных условиях сорбция тория практически не происходит, что связано с тем, что торий не образует прочных анионных комплексов с хлорид-ионами [2].

Винилпиридиновые аниониты также могут быть использованы для извлечения из солянокислых сред примесей ионов металлов, образующих анионные хлоридные комплексы. Результаты сорбции ионов меди, никеля и

кобальта из раствора, содержащего 100 г/дм<sup>3</sup> хлорида лития, показали, что на анионитах AXIONIT VPA наблюдается заметная сорбция ионов меди и кобальта, образующих в данных условиях прочные хлоридные комплексы. Ионы никеля подобных комплексов не образуют и, соответственно, анионитом не поглощаются.

Таким образом, винилпиридиновые аниониты марки AXIONIT VPA производства АО «Аксион-РДМ» могут рассматриваться, как аналоги выпускаемого ранее винилпиридинового анионита марки ВП-1Ап и успешно использоваться для извлечения тория и плутония из азотнокислых растворов. Винилпиридиновые аниониты AXIONIT VPA могут также использоваться для очистки хлоридных растворов, в частности, хлоридов щелочных металлов, от примесей ряда цветных металлов (меди, кобальта и др.).

### **Список литературы**

1. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник. – М.: ВНИИХТ, 1983. 207 с.
2. Рябчиков Д.И., Гольбрайх Е.К. Аналитическая химия тория. – М.: изд-во Академии наук СССР, 1960. 296 с.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ИОНИТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ $UO_2^{2+}$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Дзязько Ю.С.<sup>1</sup>, Вольфович Ю.М.<sup>2</sup>, Перлова Н.А.<sup>3</sup>, Перлова О.В.<sup>3</sup>,  
Сазонова В.Ф.<sup>3</sup>, Сосенкин В.Е.<sup>2</sup>, Пальчик А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, пр. акад. Палладина, 32/34, Киев-142, 03680, Украина, e-mail: [dziazko@gmail.com](mailto:dziazko@gmail.com)

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ленинский пр. 31, 119071, Москва, РФ, [uivolf40@mail.ru](mailto:uivolf40@mail.ru)

<sup>3</sup> Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса 65082, Украина, e-mail: [olga\\_perlova@onu.edu.ua](mailto:olga_perlova@onu.edu.ua)

С целью создания ионитов, характеризующихся значительной избирательностью к ионам U(VI), а также высокой скоростью обмена, разработан способ синтеза органо-неорганических композитов на основе гелевой сильнокислотной смолы. Способ предполагает реорганизацию полимерной матрицы и ее модифицирование гидрофосфатом циркония. Полученные материалы исследованы методами рентгенфлуоресцентного анализа, ТЭМ, СЭМ, ЯМР спектроскопии, а также эталонной контактной порометрии. Показано, что реорганизация структуры полимера в неводном растворителе заключается в уменьшении размеров пор, где сосредоточены функциональные группы. Это, очевидно, происходит за счет усиления взаимного отталкивания последних с одной стороны и за счет адсорбции растворителя на гидрофобных участках полимерных цепей - с другой.

Закономерности осаждения неорганической составляющей в ионообменном полимере рассмотрены с учетом уравнения Оствальдда-Фрейндлиха, Проанализированы факторы, влияющие на размер инкорпорированных частиц и на расположение последних в тех или иных порах полимера: в каналах и кластерах, межгелевых промежутках, дефектах структуры. К таким факторам, помимо природы осаждаемого соединения и наличия необменно сорбированного электролита в полимере, относятся температура осаждения, вязкость растворителя, ионообменная емкость полимера, концентрация растворов. Получены два типа ионитов: первый содержит преимущественно агрегаты наночастиц модификатора (70-300 нм), а второй - как агрегаты, так и агломераты микронных размеров. Для агломератов найдено повышенное количество фосфорнокислых групп. Тем не

менее, эти образования сдавливают кластеры и каналы за счет высокого давления набухания в дефектах структуры полимера. Сдавливание приводит к тому, что часть функциональных групп полимера не участвует в ионном обмене. В меньшей мере данный эффект проявляется для композитов, модифицированных агрегатами с более низким содержанием фосфорнокислых групп, иными словами, осмотически активных частиц.

Рассмотрены закономерности обмена  $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{H}^+$  на полученных композиционных материалах. При изучении скорости сорбции установлено, что одной из лимитирующих стадий является диффузия сорбированных ионов в ионите. В случае композитов, обмен осложнен химическим взаимодействием, которое, скорее всего, заключается в комплексообразовании сорбированных ионов с фосфорнокислыми группами. Тем не менее, малый размер инкорпорированных частиц модификатора обуславливает высокую скорость обмена. Показано, что для больших ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  центрами селективной сорбции являются микропоры не только модификатора, но и полимерной составляющей. Сдавливание транспортных пор неорганическими частицами приводит к увеличению количества таких центров, и, соответственно, к улучшению избирательности сорбции.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МЕТОДА ФОРМОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФОСФОРНОКИСЛЫХ КАТИОНИТОВ ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДОВ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

**Далидович В.В., Григорьева Л.В.**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,  
e-mail: [dalidovich.vera@mail.ru](mailto:dalidovich.vera@mail.ru)*

С целью повышения прочностных свойств гранулированных ионообменных материалов из отходов лесопромышленного комплекса и исследования возможности использования в качестве одного из исходных компонентов хвои, образующей обширные «завалы» на предприятиях лесоперерабатывающей промышленности, было предложено заменить активирующий агент – 80%-ную серную кислоту при получении сульфокатионитов (СК) методом сернокислотного обугливания [1] на 40%-ную фосфорную.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых материалов

Образцы	Метод получения	Обменная емкость			Сорбция	
		Полная по NaOH, мг-экв/г	Статическая по NaCl, мг-экв/г	Статическая по CaCl <sub>2</sub> , мг-экв/г	МГ, мг/г	А, мг-экв/г
ФК1 хвоя и лигнин (1:1)	Гранулы	9.3	0.93	0.56	230	2.5
ФК2 хвоя и лигнин (7:3)	Гранулы	9.1	0.73	0.4	209	2.8
ФК3 хвоя и лигнин (3:7)	Гранулы	9.56	0.86	0.73	225	2.5
ФК4 хвоя и лигнин (1:1)	Порошок	6.4	-	-	190	-
ФК5 хвои и опилки (1:1)	Порошок	4.18	0.46	0.64	10	1.0
ФК6 хвоя	Порошок	4.4	0.46	0.61	12	1.0
ФК7 опилки	Порошок	4.6	0.46	0.66	17	0.9
ФК8 лигнин	Порошок	4.8	-	-	-	-
Сульфоуголь	Зерна	6.5	0.43	0.43	166	0.6

Были получены фосфорнокислые катиониты (ФК) в виде гранул и порошка и исследованы их ионообменные свойства и поглощательная способность по метиленовому голубому (МГ) и катионам меди из 5%-ного водного раствора (А) (Таблица 1).

**Литература:**

1. Далидович В.В., Иволгина Е.С. Ионообменные материалы на основе отходов древесины. // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, 15-19 апреля 2013 года. Москва-Клязьма: ИФХ, 2013. - С.108.

## РАВНОВЕСИЕ И МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI) ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНИТАМИ

Перлова О.В.<sup>1</sup>, Перлова Н.А.<sup>1</sup>, Дзязько Ю.С.<sup>2</sup>, Сазонова В.Ф.<sup>1</sup>, Галуцкая И.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2,  
Одесса 65082, Украина,

e-mail: [olga\\_perlova@onu.edu.ua](mailto:olga_perlova@onu.edu.ua)

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,  
пр. акад. Палладина, 32/34, Киев-142, 03680, Украина,

e-mail: [dzyazko@gmail.com](mailto:dzyazko@gmail.com)

Изучение равновесия сорбции растворенных веществ на твердых сорбентах дает полезную информацию о механизме сорбции, что позволяет оптимизировать процесс сорбции и условия синтеза сорбентов с заданными для конкретных систем свойствами. В частности, это касается органо-неорганических сорбентов, являющихся перспективными материалами для извлечения ценных и токсичных компонентов растворов.

Сорбатами служили соединения урана (VI), находящиеся в модельных  $(0,1-1,6) \cdot 10^{-3}$  М растворах ацетата уранила в присутствии  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup> HCl (pH 2,5). В качестве сорбентов использовали органо-неорганические иониты (*образцы 1-3*), полученные модификацией гидрофосфатом циркония (ГФЦ) сильнокислотной гелевой катионообменной смолы *Dowex HCR-S* в Н-форме, предварительно выдержанной в ацетоне с целью трансформации пористой структуры ионита (*образец 0*). Процедура модифицирования включала импрегнирование *образца 0*  $0,1$  М или  $1$  М раствором  $ZrOCl_2$  (соответственно, *образцы 1* и *2*), промывание раствором HCl, обработку  $1$  М раствором  $H_3PO_4$ , промывку деионизированной водой, обработку ультразвуком для удаления осадка с внешней поверхности гранул, высушивание в эксикаторе до постоянной массы. *Образец 3* получали семикратным введением ГФЦ в полимер. В зависимости от условий синтеза органо-неорганические иониты содержали единичные наночастицы ГФЦ (20–50 нм) и агрегаты наночастиц (70–300 нм). Сорбцию соединений урана (VI) проводили в статическом режиме при температурах 20 и 30.°С с использованием сорбентов, предварительно набухших в деионизированной воде.

Показано, что органо-неорганические иониты, полученные путем однократной модификации исходного катионита гидрофосфатом циркония (*образцы 1* и *2*), предпочтительнее использовать для сорбции соединений урана в равновесных

условиях, чем исходный катионит (*образец 0*) и *образец 3*, полученный путем семикратной модификации полимерной матрицы гидрофосфатом циркония. Экспериментальные изотермы сорбции урана (VI) исследуемыми сорбентами, имеющие форму изотерм L4-типа по классификации Джайлса, обработаны с помощью уравнений Ленмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Установлено, что изотермы сорбции соединений урана лучше описываются моделями Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, чем моделью Ленгмюра. Расчеты показали значительное сродство ионов уранила к данным сорбентам, преимущественно химический характер сорбции ( $\Delta G^0_{сорб} = -28.2 \div -32.3$  кДж/моль) с определенным вкладом ионного обмена (значения характеристической энергии сорбции составляют  $10.1 \div 17.3$  кДж/моль) и возрастание энергии связи сорбент-сорбат по мере заполнения поверхности ( $n > 1$ ). Процесс сорбции урана *образцом 1* является эндотермическим ( $\Delta H^0_{сорб.} = 65.9$  кДж/моль) и сопровождается увеличением энтропии системы ( $\Delta S^0_{сорб.} = 321.6$  Дж/(моль К)). Путем изучения селективной десорбции соединений урана с поверхности сорбентов найдено, что преимущественный вклад в механизм сорбции урана исходным немодифицированным катионитом вносит ионный обмен, а органо-неорганическими катионитами – поверхностное комплексообразование сорбата и сорбента.

## СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ МЕЗОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Григорьева Л.В., Далидович В.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,*

e-mail: [sekretar\\_sorbentov@mail.ru](mailto:sekretar_sorbentov@mail.ru)

В настоящее время внимание исследователей привлекает направление, связанное с синтезом и изучением свойств силикатных мезофазных систем, полученных с помощью темплатного синтеза. Огромный интерес к мезопористым мезофазным материалам (МММ) обусловлен перспективами их потенциального использования. Они могут применяться в качестве базы для создания обширного ассортимента катализаторов, обладающих заданным составом активных центров и селективных по отношению к молекулярным размерам реагентов; в качестве шаблонов для получения широкого ассортимента высокоупорядоченных наноматериалов путем их осаждения в свободном пространстве МММ; в качестве средств депонирования и транспортировки лекарственных препаратов и др. Рассматриваются широкие возможности МММ и композитов на их основе в сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ.

Поэтому актуальность приобретает исследование не только характеристик пористой структуры МММ, но и их поверхностных свойств.

Были получены мезопористые мезофазные материалы на основе раствора силиката натрия ( $n = 2,2$ ;  $C = 40\%$  (м.д.);  $\rho = 1,3 \text{ см}^3/\text{г}$ ) с использованием 3%-ного водного раствора цетилтриметиламмоний бромида в качестве темплата в порошкообразном виде, а также формованные с золем кремниевой кислоты ( $\rho_{\text{зкк}} = 2,6 \text{ г}/\text{см}^3$ ) методом экструзии (давление 0,5 МПа) и таблетирования (давление прессования при 4 МПа). Исследованы их свойства (Таблица 1).

Для материалов были получены полные изотермы адсорбции. Характерно, что силикагель имеет более широкую петлю гистерезиса, нежели МММ, что говорит о широком диапазоне размеров мезопор. Близость нисходящих и восходящих ветвей МММ образцов свидетельствует об однородности их структуры. Петля гистерезиса порошка уже, чем для формованных материалов, что объясняется внесением вклада матрицы в их пористую структуру.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых материалов

Характеристика	Силикагель КСКГ	Порошок МММ	Материалы, формованные методом	
			Экструзии	Прессования
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	240	610	575	560
$W_s^{бензол}$ , см <sup>3</sup> /г	0,72	0,67	0,64	0,58
$A_m$ (бензол), г/г	-	1,05	0,47	0,45
ПОЕ (NaOH), мг- экв/г	4,6	7,0	2,4	2,9
СОЕ (Cu <sup>2+</sup> ), мг-экв/г	1,4	1,3	1,2	1,2

Для МММ были сняты изотермы адсорбции ароматических соединений из парафиновых фракций. Их анализ показывает, что изотермы типичны для адсорбции из растворов на твердой поверхности, относятся по классификации Гилльса к классу Лэнгмюра 2 типа (L-2).

Вид полученных для материалов потенциометрических кривых позволяет отнести МММ (как и КСКГ) к слабокислотным катионообменникам по классификации Никольского.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ НА КРЕМНЕЗЕМАХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Рощина Т.М.<sup>\*</sup>, Шония Н.К.<sup>\*</sup>, Тегина О.Я.<sup>\*</sup>, Ткаченко О.П.<sup>\*\*</sup>, Кустов Л.М.<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

<sup>\*\*</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991,  
Москва, Ленинский проспект, д. 47

E-mail: 2474747@[mail.ru](mailto:2474747@mail.ru); [nkshonija@rambler.ru](mailto:nkshonija@rambler.ru)

Химия поверхности кремнезёмов уже давно является объектом как фундаментальных, так и прикладных исследований. Это обусловлено широким спектром применения разновидностей кремнезёма в качестве адсорбентов, носителей, наполнителей полимеров и лекарственных препаратов, в катализе и других областях.

Для более детального исследования характеристик поверхности кремнезёмов разного происхождения на примере самых распространенных коммерческих разновидностей, силикагелей и силохромов, а также их дополнительно гидроксильных форм, в данной работе использован метод газовой хроматографии (ГХ) в сочетании с другими физико-химическими методами.

Исследованы образцы силикагелей SG (КСК-1, РФ, удельная поверхность  $s_{уд} = 77 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $V = 0.9 \text{ мл/г}$ , эффективный диаметр пор  $d = 50 \text{ нм}$ ) и SGh (Davisil 150, USA,  $s_{уд} = 297 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V = 1.2 \text{ мл/г}$ ,  $d = 13 \text{ нм}$ ), а также силохромы ASG и ASGh (C-120, РФ,  $s_{уд} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V = 1.3 \text{ мл/г}$ ,  $d = 50 \text{ нм}$ ). Кремнеземы ASGh (исходный образец - коммерческий ASG) и SGh были гидроксильно обработаны при кипячении в воде в течение 25 ч. В случае SGh и ASGh частично использованы опубликованные ранее данные [1, 2].

В соответствии с ГХ данными переход от силохромов к силикагелям, а также гидроксильная обработка поверхности, сопровождается снижением энергии дисперсионных взаимодействий, которые принято оценивать на основании термодинамических характеристик адсорбции, включая константы Генри  $K_G$ , теплоты адсорбции  $q$  и вклады метиленового звена в константу Генри,  $n$ -алканов. В то же время  $K_G$  и  $q$  бензола, толуола и этилбензола изменяются в обратном направлении. Это позволяет говорить о более высоком вкладе специфических взаимодействий аренов в адсорбцию на силикагелях. Адсорбционно-статические

данные подтверждают это заключение, так как отношение величин адсорбции бензола к гексану при одинаковых давлениях на SGh выше, чем на ASGh. Анализ зависимостей вкладов атома кислорода  $\ln K(O)$  и группы CN  $\ln K(CN)$ , которые относятся к величинам, слабо зависящим от дисперсионного взаимодействия, в соответствующие константы Генри, от  $\ln K_T$  нонана также указывает, что снижение роли специфических взаимодействий в ряду  $SGh > SG > ASGh > ASG$  сопровождается увеличением дисперсионных взаимодействий в обратном порядке.

Однако, как показано в [2] методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния, на поверхности кремнезема SGh присутствуют гидроксильные группы, способные по сравнению с ASGh слабо взаимодействовать с молекулами бензолом.

Таким образом, поверхность силикагелей характеризуется увеличенным по сравнению с силохромами вкладом специфических взаимодействий, но меньшей энергией дисперсионных взаимодействий, что в основном является следствием более высокой концентрации силанольных групп. Эти данные целесообразно учитывать, применяя кремнеземы на практике, а также при синтезе модифицированных материалов на их основе.

### **Литература**

1. *Рощина Т.М., Шоня Н.К., Таякина О.Я. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 254.*
2. *Рощина Т.М., Шоня Н.К., Тегина О.Я. и др. // Тез. докл. II Всероссийской конференции «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». М.: 2015. С. 96.*

## РАЗЛИЧИЯ В АДСОРБЦИИ АЦЕТОНИТРИЛА НА СИЛИКАГЕЛЕ И АЭРОСИЛОГЕЛЕ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Рощина Т.М.<sup>\*</sup>, Шония Н.К.<sup>\*</sup>, Тегина О.Я.<sup>\*</sup>, Ткаченко О.П.<sup>\*\*</sup>, Кустов Л.М.<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

<sup>\*\*</sup> *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47*

e-mail: 2474747@[mail.ru](mailto:2474747@mail.ru); [nksonija@rambler.ru](mailto:nksonija@rambler.ru)

Несмотря на многолетние исследования физико-химических характеристик кремнеземных материалов, для уточнения многих аспектов в химии поверхности кремнеземов и сегодня достаточно важную информацию дают спектральные и адсорбционные методы исследования.

В работе с помощью ИК-спектроскопии диффузного рассеяния исследована адсорбция дейтерированного ацетонитрила, одной из традиционных тестовых молекул, характеризующих силу Бренстедовских кислотных центров (БКЦ), на поверхности гидроксильированных образцов силикагеля SG и аэросилогеля ASG.

В спектре образца ASG, обработанного в вакууме при 423 К, присутствует полоса при  $3740\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний, и полоса при  $4547\text{ см}^{-1}$ , характерная для составных (валентное + деформационное) колебаний изолированных Si-OH групп (на SG  $3738\text{ см}^{-1}$  и  $4563\text{ см}^{-1}$  соответственно). Полоса при  $3659\text{ см}^{-1}$  на ASG и плечо при  $3685\text{ см}^{-1}$  на SG относятся к колебаниям возмущенных водородной связью OH-групп. При адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  в ИК-спектре появляется полоса поглощения (п.п.), характерная для  $\text{C}\equiv\text{N}$  валентных колебаний ( $2273\text{ см}^{-1}$  на ASG,  $2270\text{ см}^{-1}$  на SG) в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на кислотных центрах. Эти центры обладают слабой кислотностью, голубой сдвиг частоты валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$  при адсорбции ацетонитрила на них составляет  $20 - 17\text{ см}^{-1}$  по сравнению с частотой в газовой фазе ( $2253\text{ см}^{-1}$ ). При адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  на аэросилогеле в районе валентных колебаний OH-групп происходят изменения, свидетельствующие об образовании водородной связи с гидроксильными группами: п.п. смещается в сторону меньших частот на  $308\text{ см}^{-1}$ . В то же время на SG п.п. OH-групп смещается в сторону меньших частот на  $\approx 270\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, сила БКЦ на SG слабее, чем на ASG.

С помощью метода газовой хроматографии (ГХ) показано, что в широкой области температур константы Генри и индексы удерживания Ковача ацетонитрила на SG заметно выше, чем на ASG. Аналогичные результаты получены в [1] при исследовании адсорбции бензола методами ИК-спектроскопии и ГХ на этих образцах. Отсутствие согласия в данных, полученных разными методами, можно объяснить, если принять, что в целом концентрация SiOH-групп на поверхности силикагеля выше.

Это подтверждает ориентировочная оценка числа OH-групп на образцах методом термогравиметрии (на SG - 4.9 групп/нм<sup>2</sup>, а на ASG – 4.1). Достаточно убедительным выводом о более высокой концентрации SiOH-групп на силикагеле служат величины адсорбции воды: на SG 6.0 мкмоль/м<sup>2</sup> при  $p/p_0 = 0.2$  и 8.8 мкмоль/м<sup>2</sup> при  $p/p_0 = 0.4$ , что много выше в  $\approx 2$  раза, чем на аэросилогеле.

### **Литература**

1. *Роцина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я., Ткаченко О.П., Кустов Л.М.* // Тез. докл. II Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма. 2015 г. С. 96

## **ВАРИАТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АЭРОСИЛА**

**Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Анисимов М.В.**  
*Воронежская государственная лесотехническая академия*  
*394087, Россия, г. Воронеж, Тимирязева, 8*  
e-mail: [chem.@vglta.vrn.ru](mailto:chem.@vglta.vrn.ru)

В работе проведена оценка трех видов физической активации – термической обработки, воздействие слабого импульсного магнитного поля (СИМП) и электромагнитного поля СВЧ (ЭМП СВЧ) на сорбцию формальдегида аэросилом. Аэросил (А-300) представляет собой искусственный аморфный непористый наноразмерный кремнезем (размер частиц от 4 до 40 нм). Аэросил состоит из частиц сферической или почти сферической формы, группирующихся в цепочки, которые в свою очередь образуют хлопьевидные агрегаты. Особенность аэросила заключается в его большой удельной поверхности ( $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

В проведенных исследованиях установлены оптимальные режимы воздействия каждого из видов предобработки. Термообработку проводили в интервале температур 373 – 493 К. Установлено, что для максимального увеличения сорбционной способности аэросила по формальдегиду предварительную термоактивацию необходимо проводить при температуре 433 К, дальнейшее повышение температуры приводит к снижению поглощения формальдегида. Изучено воздействие двух параметров ЭМП СВЧ мощность поля СВЧ и время обработки. Образец подвергали воздействию поля СВЧ в диапазоне мощности от 200 до 1000 Вт с шагом в 200 Вт. Время обработки изменяли от 30 секунд до 6 минут. Установили, что максимальная поглотительная способность аэросила отмечается при воздействии ЭМП СВЧ мощностью 800 Вт в течение 4 минут. При активации в слабом импульсном магнитном поле использовали различные значения магнитной индукции (1,9; 22,0; 25,0; 29,0; 40,0; 44,0; 47,0; 59,0; 71,0; 120,0 мТл) и времени обработки в диапазоне 15-90 с с шагом в 15 с. Обработка аэросила СИМП с индукцией до 47 мТл включительно практически не оказывает влияния на изменение его сорбционной емкости, тогда как дальнейшее увеличение индукции СИМП приводит к незначительному возрастанию поглотительной способности кремнезема (при воздействии поля с индукцией 71 мТл в течение 30 секунд).

Полученные данные свидетельствуют, что в результате активации аэросила сорбция формальдегида возрастает, однако, воздействие физических методов на кремнезем неодинаково. Тепловая активация способствует росту емкости аэросила по формальдегиду относительно неактивированного образца в 6,4 раза (с 8 до 51 мг/г). Обработка в ЭМП СВЧ максимально стимулирует рост сорбционной способности ~ 7,8 раза (с 8 до 62 мг/г). Слабое импульсное магнитное поле в меньшей степени влияет на поглотительную способность аэросила, отмечается возрастание адсорбции в 2,4 раза (с 8 до 19 мг/г).

*Исследования выполнены при поддержке проекта ECONANOSORB в рамках 7-ой Рамочной программы Европейского Союза, Акции Мари Кюри, FP7-PEOPLE-IRSES-295290.*

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЭНТАЛЬПИЮ СОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Анисимов М.В.

*Воронежская государственная лесотехническая академия*

*394087, Россия, г. Воронеж, Тимирязева, 8*

E-mail: [chem.@vglta.vrn.ru](mailto:chem.@vglta.vrn.ru)

Тепловые эффекты адсорбции формальдегида клиноптилолитом определены по результатам калориметрических измерений. Получены термокинетические кривые в координатах: изменение энергии процесса от времени  $W = f(t)$ . Установлен экзотермический эффект сорбции формальдегида на природном, предварительно обработанном в электромагнитном поле СВЧ (ЭМП СВЧ) и слабом импульсном магнитном поле (СИМП) клиноптилолите.

Наибольшее выделение энергии наблюдается для природного и обработанного в ЭМП СВЧ образцов клиноптилолита, наименьшее – для образца, обработанного в СИМП. Этот эффект обусловлен наличием селективной сорбции молекул воды нативным минералом или обработанным в ЭМП СВЧ, а при активации в СИМП преимущественно сорбируются молекулы формальдегида. Одной из причин снижения энтальпии в ряду: природный цеолит - обработанный в ЭМП СВЧ - активированный в СИМП является существенное изменение структуры клиноптилолита при обработке минерала в СИМП

Таблица. Результаты калориметрических измерений

n/n	Образец клиноптилолита	$-W_{\max}$ , Вт	$t_{\max}$ , час	$t_{\text{общ}}$ , час	$-\Delta H$ , кДж/г
1	Натуральный цеолит	0,018	3,96	7,42	40,15
2	Цеолит ЭМП СВЧ	0,015	5,21	7,94	37,25
3	Цеолит СИМП	0,008	2,02	5,14	13,76

Время достижения максимума выделения энергии и общее время процесса возрастает после обработки клиноптилолита в ЭМП СВЧ и убывает в случае активации в СИМП. Увеличение теплоты адсорбции при высоких заполнениях микропор связано с возрастанием энергии притяжения «адсорбат-адсорбат» и возникновением адсорбционных ассоциатов.

После обработки клиноптилолита в СИМП десорбция воды минимальна в отличие от результата активации в ЭМП СВЧ. Следствием чего является снижение энтальпии адсорбции после обработке клиноптилолита в СИМП в сравнении с природным и обработанным в ЭМП СВЧ образцами. При обработке минерала в ЭМП СВЧ происходит снижение  $\Delta H$  сравнительно с природным клиноптилолитом. Таким образом, обработка микроволновым полем способствует удалению связанной воды из структуры природного цеолита, увеличивая количество воды, которое способен сорбировать клиноптилолит, в то время как при активации минерала в СИМП снижается селективная адсорбция цеолита к молекулам воды и конечная теплота адсорбции понижается.

Привлекая к обсуждению правило К. Фаянса, Ф. Панета и Н. П. Пескова, можно утверждать, что в связи с тем, что на твердой поверхности адсорбента преимущественно могут адсорбироваться ионы и молекулы, входящие в состав адсорбента, вода из жидкой фазы легче сорбируется на природном клиноптилолите, имеющем структурно связанную воду, чем на цеолите после обработки в ЭМП СВЧ, потерявшим большую долю молекул воды, влияние активации в СИМП только незначительно усиливает десорбцию воды вследствие структурирования минерала, что объясняет закономерное изменение энтальпии после активации в ЭМП.

## ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ АЛЮМОГЕЛЯ

Горшунова В.П., Небольсин В.А., Иванова Д.Э., Лапунина Т.В.  
ФГБОУ «Воронежский государственный технический университет»  
394026, г. Воронеж, Московский просп. 14  
E-mail: [vpgor.41@mail.ru](mailto:vpgor.41@mail.ru)

Ранее нами показано, что для поглощения аммиака могут быть использованы такие доступные сорбенты, как активные угли и силикагели. Адсорбция увеличивается после пропитки их активирующим раствором, в качестве которого мы использовали раствор медного купороса. В настоящей работе изучали алюмогель, модифицированный раствором соляной кислоты. Как известно, алюмогель в зависимости от предварительной обработки может быть кислым, щелочным и нейтральным. Чтобы увеличить поглотительную способность алюмогеля по отношению к аммиаку, его надо перевести в кислую форму. Для определения природы поверхности сорбента применяли электрохимический метод гетерогенного потенциометрического титрования. По кривой титрования определили изоэлектрическую точку (ИЭТ) поверхности исходного оксида. Она равна 8,2. Это свидетельствует о том, что на поверхности алюмогеля преобладают центры с основным характером. Поэтому, чтобы увеличить поглощение аммиака активным оксидом алюминия, необходимо увеличить на поверхности сорбента количество кислотных групп.

Для этого проводили насыщение сорбента растворами соляной кислоты разной концентрации: 0,01 н, 0,1н, 0,5 н, 1 н, 2 н в течение 1 час, 3 часа, 6 часов и 24 часов. Далее исследовали адсорбцию активированного таким образом алюмогеля по отношению к аммиаку гравиметрическим методом. Для этого помещали 1 г сорбента в бюкс и выдерживали в эксикаторе в атмосфере аммиака с объемной концентрацией 100 мг/м<sup>3</sup> (5 ПДК). Результаты опытов показали, что с увеличением времени пропитки и концентрации растворов HCl адсорбция аммиака возрастает. Далее, чтобы выбрать подходящую концентрацию кислоты для пропитки сорбента, сняли зависимость адсорбции аммиака от концентрации кислоты при пропитывании в течение 6 часов. Анализ кривой показал, что большая адсорбция аммиака наблюдается после обработки сорбента 0,5 н. раствором

соляной кислоты. Для этой концентрации раствора HCl провели кинетические исследования зависимости адсорбции аммиака от времени пропитки и установили, что насыщение сорбента 0,5 н раствором происходит практически за 6 часов. Результаты потенциометрического титрования суспензий исходного алюмогеля, а также алюмогеля, прошедшего обработку растворами кислот 0,1 н, 0,5 н, 1н, 2 н, позволили определить изоэлектрические точки (табл.).

Таблица

$C_{HCl}, н$	Исходный алюмогель	0.01	0.1	0.5	1	2
ИЭТ	8.2	8.17	4.40	3.51	3.53	3.53

Таким образом, данные потенциометрического титрования подтвердили результаты адсорбционных исследований, что позволило определить оптимальный режим кислотного модифицирования алюмогеля. Лучшие результаты адсорбции – пропитка сорбента 0,5 н. раствором HCl в течение 6 часов – совпали с характеристиками поверхности алюмогеля, а именно: начиная с концентрации 0,5 н. раствора соляной кислоты изоэлектрическая точка суспензий алюмогеля практически не меняется. Значит, эти условия являются оптимальными.

## АДСОРБЦИЯ ПАВ МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

**Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.**

*ФАНО России ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им.  
А.Н.Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4,  
E-mail: [a.eltekov@gmail.com](mailto:a.eltekov@gmail.com)*

Изучение взаимодействия поверхностно-активных веществ (ПАВ) с твердыми телами различной природы является актуальной задачей физической химии на протяжении последних десятилетий [1 - 3]. Современные ПАВ широко используются при измельчении и бурении твердых пород, понижению трения и износа, повышения нефтеотдачи пластов и т. д.

Кристаллические кремнеземные адсорбенты СБА-15 и МСМ-41, поровое пространство которых представляет собой регулярные каналы цилиндрической формы, были синтезированы матричным способом. Структурные характеристики синтезированных адсорбентов были определены методами электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и низкотемпературной адсорбции азота [2].

Измерения изотерм адсорбции ПАВ из водных растворов кристаллическими кремнеземными адсорбентами СБА-15 и МСМ-41 проводили проявительным и фронтальным методами на хроматографической установке, состоящей из насоса К-1100, дегазатора Smartline 1000, смесителя и детектора - дифференциального рефрактометра К-2310 с объемом кюветы 2 мкл (Кнауер, Германия), стальной микроколонки 20 x 3 мм с адсорбентом и персонального компьютера с программным обеспечением Eurochrom 2000.

Состав и молекулярно-массовое распределение изученных ПАВ анализировали методом масс-спектрометрии МАЛДИ.

Результаты показали, что в области начальных концентраций ПАВ изотермы адсорбции практически линейны. С ростом концентрации ПАВ величины адсорбции резко возрастают. Этот рост величины адсорбции ПАВ приписан образованию на внутренних стенках мезопор адсорбентов слоя адсорбированных агрегатов молекул ПАВ. Вычислены константы уравнения изотермы адсорбции ПАВ и обсуждены их зависимости от природы ПАВ и структуры адсорбентов.

### **Литература**

1. Zhang R., Somasundaran P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces // *Adv. Colloid. Interfac. Sci.* 123-126, 2006, P. 213.
2. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Синтез и сорбционные свойства мезопористых кремнеземных сорбентов СБА-15 и МСМ-41. Воронеж: Изд.-полиграф. центр. Научная книга, 2011. С. 216.
3. Eltekov A.Yu., Chromatographical study of alkyl-glucosides adsorption at solid-liquid interface // *Сорбц. хроматогр. проц.* 2015. Т. 15. С. 456.

# ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЕ MIL-53(Al)

Сайфутдинов Б.Р.<sup>1</sup>, Исаева В.И.<sup>2</sup>, Ильин М.М.<sup>3</sup>, Кустов Л.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет  
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, e-mail: sayf\_br@mail.ru

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Несмотря на разнообразие традиционных кремнеземных, углеродных и полимерных адсорбентов для адсорбции и хроматографии, поиск новых высокоселективных адсорбционных материалов по-прежнему необходим для решения различных задач глубокой очистки веществ, селективного выделения ценных компонентов и высокоэффективного разделения сложных многокомпонентных смесей соединений. В последние годы возрос интерес к новому классу гибридных супрамолекулярных материалов – металлоорганическим каркасным структурам (Metal-Organic Framework, MOF). MOF представляют собой нанопористые кристаллические координационные полимеры, трехмерный каркас которых состоит из ионов металлов и полидентатных органических линкеров. Эти структуры отличаются высокой удельной поверхностью и пористостью, а также возможностью регулирования размера и функциональности пор. Уникальные свойства и широкий выбор структур MOF делают их привлекательными системами для решения задач селективной адсорбции и разделения.

Металл-органический каркас MIL-53(Al) (AlO<sub>n</sub>H<sub>3n</sub>bdc, bdc = бензол-1,4-дикарбоксилат) является одним из первых представителей MOF, которые применили в жидкостной хроматографии. Для регулирования селективности адсорбции органических соединений на MIL-53(Al) важно знать основные факторы, влияющие на положение адсорбционного равновесия в системе, содержащей MOF. Цель работы – изучение термодинамики адсорбции ароматических соединений из неводных растворов на металл-органической каркасной структуре MIL-53(Al).

Изучена термодинамика адсорбции моно-, ди- и трициклических ароматических соединений на MIL-53(Al) из их растворов в MeCN, MeOH и *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-*i*-PrOH. Установлено, что адсорбция исследованных веществ из растворов в

MeCN и MeOH характеризуется положительными значениями изменений энтальпии и энтропии, а для адсорбции из среды  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-}i\text{-PrOH}$  свойственны отрицательные значения изменений энтальпии и энтропии. Предложена физико-химическая картина адсорбции ароматических соединений на каркасе MIL-53(Al) из полярных сред, предполагающая переход вещества из более ассоциированной жидкой фазы в менее ассоциированную среду растворителя, молекулы которого разупорядочены за счет сильного взаимодействия с гидрофобными стенками пор каркаса. Сделан вывод о том, что движущей силой адсорбции на MIL-53(Al) из MeCN и MeOH является увеличение энтропии системы, в то время как движущая сила адсорбции из среды  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-}i\text{-PrOH}$  – уменьшение энтальпии адсорбционной системы. Обнаружен компенсационный эффект при жидкофазной адсорбции ароматических соединений на каркасе MIL-53(Al). Показана роль природы жидкой фазы в селективности адсорбции из растворов на исследованной металлоорганической каркасной структуре.

*Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 14-03-31979-мол\_a и № 14-03-97077-р\_поволжье\_a), а также Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания (проект № 1288) и стипендии Президента России молодым ученым и аспирантам (проект № СП-134.2015.1).*

## НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ MOF-199.

Исаева В.И.<sup>1\*</sup>, Сырцова Д.А.<sup>2</sup>, Баркова М.И.<sup>1</sup>, Тепляков В.В.<sup>2</sup>, Кустов Л.М.<sup>1</sup>

*1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)*

*119991, Москва, Ленинский пр-т 47,*

*E-mail: [sharf@ioc.ac.ru](mailto:sharf@ioc.ac.ru)*

*2. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева*

*Российской академии наук (ИНХС РАН)*

*119991, Москва, Ленинский пр-т 31*

В последние два десятилетия значительное внимание исследователей привлекает новый класс нанопористых адсорбентов - металл-органические каркасы (MOF, metal-organic frameworks). MOF представляют собой пористые координационные полимеры, структура которых образована ионами металлов, соединенных полидентатными органическими молекулами (мостиковыми лигандами или линкерами) в трехмерный каркас. Адсорбционные свойства MOF обусловлены их высокой пористостью и удельной поверхностью, а также наличием структурных катионов металлов и функциональных групп на внутренней поверхности пор. К настоящему времени установлено, что оптимальным способом использования MOF для задач селективной адсорбции является создание на их основе мембранных материалов в виде нанесенных тонких поликристаллических слоев и пленок для энергосберегающего разделения соединений различных классов. Структуры MOF предоставляют широкие возможности для создания гибридных материалов этого типа. Открытая система пор MOF способствует достижению высоких скоростей газовых потоков. С другой стороны, варьируемый в широком диапазоне размер пор этих структур, позволяет успешно решать задачи по селективному газоразделению, в том числе, отделение водорода от других газов, удаление CO<sub>2</sub>, разделение линейных и разветвленных алканов и алкенов, а также смесей ароматических изомеров. Относительно недавно были разработаны мембраны на основе нанесенных слоев MOF, которые характеризуются более высокой, чем Кнудсеновская, селективностью газоразделения.

В представленном сообщении рассматриваются результаты исследований по созданию непрерывного полислоистого покрытия на основе металл-органической

каркасной структуры MOF-199 с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и бензолтрикарбоксилатными лигандами поверхности пористых подложек различной природы (полимерных и металлокерамических).

Обсуждаются также экспериментальные данные по тестированию полученных композиционных материалов в качестве мембран с нанесенным селективным слоем для разделения набора газов. Особое внимание в сообщении уделяется изучению корреляции между количеством нанесенных слоев поликристаллитов MOF-199 и селективностью газоразделения.

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ

**Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4,  
[socolova@phycche.ac.ru](mailto:socolova@phycche.ac.ru)*

Регулирование структуры и свойств поверхности наночастиц относится к основным проблемам материаловедения, адсорбции и катализа. В настоящее время наряду с монометаллическими системами большое внимание уделяется изучению свойств объектов, в которых имеется два и более компонентов.

В данной работе на основе большого экспериментального материала, полученного нами ранее, и имеющихся литературных данных мы попытались получить дополнительную информацию о состоянии поверхности полиметаллических систем на основе металлов VIII и I б групп периодической системы. Изучены следующие наносистемы: кобальт-родий-иридий, родий-палладий-медь, родий-палладий-серебро, родий-палладий-золото.

Известно, что свойства композиционных материалов могут существенно отличаться от свойств составляющих их компонентов. Вопросы и причины обогащения поверхности в случае наносистем описаны нами подробно ранее [1]. В данной работе рассматривается важная проблема, связанная с изменением спектральных характеристик газа адсорбированного на неоднородной поверхности.

Установлено, что адсорбция монооксида углерода на всех изученных адсорбентах представляет собой химическое взаимодействие без разложения молекулы. Образующиеся при этом адслои характеризуются наличием нескольких форм адсорбции, различающихся спектральными характеристиками и термоустойчивостью.

Анализ зависимости волновых чисел и интегральных интенсивностей позволил установить, что характер разрушения адслоев, включающих дикарбонильные формы адсорбции  $(M(CO)_2)$ , зависит от состава полиметаллических систем. Кроме того, обнаружено, что взаимодействие

монооксида углерода с тройными системами отличается от характера их адсорбции на биметаллических адсорбентах.

Показано, что изменение состава и свойств хемосорбционных слоев при переходе от монометаллических к более сложным объектам наряду с другими факторами может быть обусловлено и взаимодействием между компонентами. Рассматриваются также механизмы термодесорбции при переходе к системам, содержащим три металлических компонента.

### **Литература**

1. Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе, Р.А. Булгакова. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2010, Т.46, №4, С.335-340.

*Работа выполнена при поддержке ОХНМ, программы 7ОХ и 8ОХ.*

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФЕРРОЦИАНИДНО-СИЛИКАГЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ.

**Зильберман М.В.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Уральский государственный научно-исследовательский институт региональных экологических проблем»*

*614039, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, 61-а  
zilberman@ecology.perm.ru*

Малорастворимые ферроцианиды ряда элементов обладают высокой селективностью по отношению к крупным однозарядным ионам, что делает их весьма перспективными материалами для синтеза ионообменных материалов, предназначенных для решения ряда специфических задач.

К достоинствам этих материалов относятся возможность их применения в кислых средах. Кроме того, за счет использования окислительно-восстановительных процессов обеспечивается возможность многократного использования сорбционного материала.

В настоящее время основной областью применения сорбционных материалов на основе ферроцианидов является радиохимия, где они используются для решения двух типов прикладных задач, а именно, для извлечения микроколичеств цезия из растворов разнообразного состава и получения препаратов Cs<sup>137</sup>.

Высокая селективность ферроцианидов обуславливает возможность их применения для решения вышеперечисленных задач. Одновременно эта селективность порождает значительные изменения поверхностного заряда твердой фазы, что приводит к большим проблемам с осмотической устойчивостью гранулятов.

Проблемы осмотической устойчивости сорбентов на основе малорастворимых ферроцианидов к настоящему времени решены за счет использования композиционных материалов, в которых активная составляющая (ферроцианид) распределяется внутри структурного каркаса (носителя). Как показали многочисленные исследования, весьма подходящим носителем для ферроцианидов является силикагель.

Для создания ферроцианидно-силикагелевых композиций применяют два способа. Первый из них основан на осаждении активной составляющей в порах

готового носителя. Второй основан на совместном осаждении силикагеля и ферроцианида с последующим гранулированием полученного материала.

При осаждении ферроцианидов в порах силикагеля процесс состоит из двух стадий. На первой стадии на носителе закрепляются ионы переходного металла. Для этого проводится обработка силикагеля аммиаками. На второй стадии производят осаждение ферроцианидов, для чего используют подкисленный раствор ферроцианида калия.

При совместном осаждении ферроцианидов и силикагеля к пульпе ферроцианида добавляют раствор силиката натрия и нейтрализуют полученную суспензию. Полученную пульпу частично обезвоживают и гранулируют методом декриптации.

По первой технологии могут быть получены материалы, содержащие до 20, а по второй до 40-50 масс % активной составляющей.

В докладе предполагается обсудить влияние режима проведения отдельных стадий процессов получения ферроцианидно-силикагелевых композиций на их свойства.

## АНАЛИЗ ПОРОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СИСТЕМ

Князева А.И., Маслова М.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Россия, 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Ферсмана 26а, академгородок, e-mail: [maslova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:maslova@chemy.kolasc.net.ru)

В Институте химии КНЦ РАН разработана технология получения сорбционного материала на основе аморфного фосфата титана (TiP). Сорбционные свойства такого материала определяются его поровыми характеристиками и количеством сорбционных центров.

Результаты стандартного анализа изотерм адсорбции-десорбции приведены в таблице. Следует отметить, что большая часть удельной поверхности является наружная поверхность, которая отвечает за доступность активных сорбционных центров.

Таблица. Поровые характеристики синтезированных образцов

образец	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{пор}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{микропор}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$D_{средн}, \text{ nm}$	$S_{ext}, \text{ м}^2/\text{Г}$
TiP	87.8	0.6717	0.0013	18.6	82.6
TiP модиф	204.3	0.4821	-	3.7	204.3

Известно, что у аморфных материалов сорбционные места неэквивалентны, что связано с поперечным сшиванием и переплетением близлежащих пакетов, что часто приводит к диффузионным ограничениям при переносе реагентов или обратной диффузии продуктов реакции. Модифицирование таких структур может привести к значительному улучшению диффузионных свойств и улучшить кинетические процессы сорбции.

В работе показано, что модифицирование фосфата титана катионами переходных металлов значительно изменяет поровые характеристики материала. Синтезированный образец относится к мезопористым материалам с равномерным распределением пор по размерам (рис.). Изотерма адсорбции-десорбции относится к IV типу с петлей гистерезиса H1, что свидетельствует о наличии цилиндрических пор одинакового размера. Кривые распределения пор, построенные по изотерме

десорбции и адсорбции практически совпадают (средний диаметр пор ВЛН по десорбции 3.7 нм, по адсорбции 3.9 нм), что доказывает отсутствие TSE эффекта.

Модифицированный фосфат титана обладает улучшенными кинетическими характеристиками и проявляет селективные свойства к катионам определенных размеров.

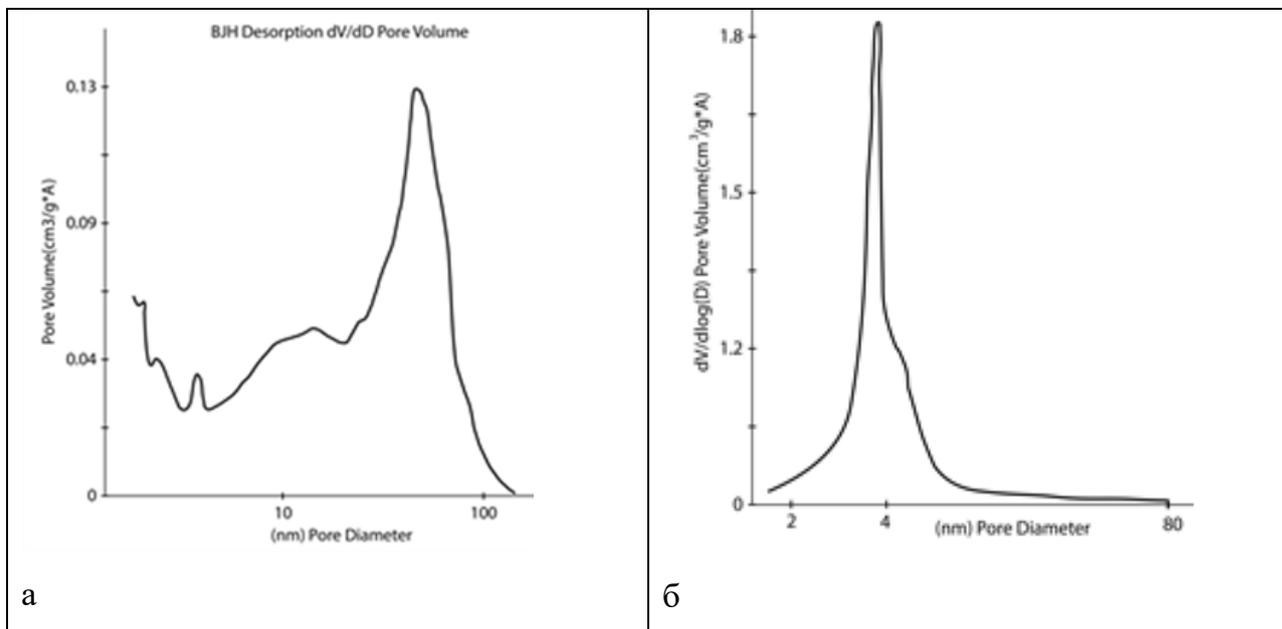


Рис.1. Кривая распределения пор по размерам для TiP (а) TiP модиф. (б)

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНОГО КОМПОЗИТА Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

Хохлова Т.Д.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия,*

[adsorption@phys.chem.msu.ru](mailto:adsorption@phys.chem.msu.ru)

Магнитоуправляемые адсорбенты находят применение в иммобилизации органических веществ, их концентрировании, удалении и очистке. Синтезирован композит  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> методом соосаждения  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемого в качестве магнитного носителя информации [1] (марка ЛКН, игольчатые частицы диаметром 40 – 60 нм, отношение длина/диаметр = 5 – 7, удельная поверхность  $S = 17 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и диоксида кремния из раствора натриевого жидкого стекла. Так как удельная поверхность исходного  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мала, то рассмотрены возможности увеличения удельной поверхности и адсорбционной емкости магнитного композита. Исследовано влияние условий синтеза (содержания SiO<sub>2</sub>, температуры, введения электролита в реакцию смесь) на структурные и адсорбционные характеристики полученных композитов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ранее нами было показано [2,3], что осаждение поликремневой кислоты из жидкого стекла в присутствии коагулирующих агентов (спиртов и электролитов) препятствует образованию макрогеля SiO<sub>2</sub> (силикагеля), что позволяет получить кремнезем, обладающий существенно более открытой структурой и большим объемом пор, чем силикагель. В данной работе найдено, что соосаждение  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в присутствии электролита (5% NaCl) позволяет получить наиболее высокопористые композиты. В таблице приведены структурные характеристики исходного  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и композитов с содержанием SiO<sub>2</sub> 33%, полученных без добавок NaCl (при 23 и 60 °C) и в присутствии NaCl (при 23 °C).

Видно, что композит, синтезированный с NaCl, имеет наибольшую удельную поверхность (определенную по азоту) и наибольший объем пор (определенный по конденсации бензола). Этот же композит обладает наибольшей адсорбционной емкостью в отношении тестового вещества - метиленового голубого (основного красителя).

Емкость его по красителю (определенная из изотерм адсорбции) в 26 раз больше емкости исходного оксида железа. Емкости же композитов, синтезированных без NaCl при комнатной температуре и при нагревании

реакционной смеси, также больше чем оксида железа в 3 и 7,5 раз, соответственно, что, однако, существенно меньше емкости композита, приготовленного в присутствии NaCl.

Таблица 1. Структурные характеристики исходного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и композитов с содержанием  $\text{SiO}_2$

Образец	S, м <sup>2</sup> /Г	V, см <sup>3</sup> /Г	A <sub>m</sub> , мг/Г
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	17	0.51	1.2
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 23 °С	51	0.33	3.6
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 60 оС	55	0.47	9
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ NaCl	90	0.80	31

### Литература

1. Б.В. Кузнецов, Т.А. Рахманова, Е.А. Симанович. Журнал физ. химии, 1994, Т.68, №9, С.1635.
2. Бебрис Н.К., Никитин Ю.С., Рудакова Н.М., Староверов В.М., Хохлова Т.Д. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. С.382
3. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. С.227.

# НОВЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИФфуЗНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕЛЛУРИДА ЦИНКА И СЕЛЕНИДА КАДМИЯ. ОБЪЕМНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кировская И.А.

*Омский государственный технический университет*

*644050, г. Омск, пр. Мира, 11.*

E-mail: [kirovskaya@omgtu.ru](mailto:kirovskaya@omgtu.ru)

Исследования, выполненные в данной работе, были направлены на создание новых полупроводниковых материалов–высокочувствительных адсорбентов на основе бинарных соединений ZnTe, CdSe и твердых растворов  $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$  в широком диапазоне составов и изучение их неизвестных объемных физико-химических свойств (кристаллохимических, структурных, оптических).

Порошки и пленки твердых растворов получали соответственно методом изотермической диффузии исходных бинарных соединений в областях их взаимной растворимости [1] и дискретным термическим напылением в вакууме на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов и монокристаллы KBr [2]. О структуре порошков и пленок, как и о завершении синтеза твердых растворов, судили по результатам рентгенографического анализа, использованным и для аттестации твердых растворов, наряду с результатами КР-, ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований, выполненных с использованием современного оборудования.

Проведен сравнительный анализ изученных свойств, построены параллельные, взаимосвязанные диаграммы состояния «свойство-состав», позволившие высказать прогнозы о поверхностной активности полученных адсорбентов по отношению к газам различной электронной природы (типичным окислителям, восстановителям, с двойственной функцией).

Заслуживают внимания и другие новые, оригинальные сведения, полученные на основе выполненных исследований. Так, *благодаря КР-спектроскопическим исследованиям*, впервые обнаружены люминесцентные свойства твердых растворов  $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ . *При проведении ИК-спектроскопических исследований* обнаружены закономерности в изменении интенсивности и положения основных полос поглощения на твердых растворах относительно тех же полос на бинарных

компонентах. В результате электронно-микроскопических исследований определены элементный состав твердых растворов и бинарных компонентов, средний размер и среднее число наиболее представленных частиц, их распределение по размерам, коэффициенты полидисперсности, удельная поверхность.

При преимущественно линейном или плавном изменении изученных физико-химических свойств с составом *отмечается экстремальное изменение числа наиболее представленных частиц* (определенного размера), что увязано с координационной ненасыщенностью атомов, выступающих преимущественно в роли активных (Льюисовских) центров, ответственных за кислотность поверхности.

Этот факт явился основанием, не проводя прямых адсорбционных исследований и даже определения кислотно-основных свойств, рекомендовать твердый раствор  $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$  экстремального состава в качестве материала для соответствующего сенсора-датчика.

### **Литература**

- [1] Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.
- [2] Тонкие пленки антимонида индия. Получение, свойства, применение/под ред. В.А. Касьяна и [др.]. Кишинев: Штиинца, 1989.–162 с.

**ХИМИЧЕСКОЕ, КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ,  
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ  $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$**

**Кировская И.А.**

*Омский государственный технический университет*

644050, г. Омск, пр. Мира, 11.

E-mail: [kirovskaya@omgtu.ru](mailto:kirovskaya@omgtu.ru)

Для реализации возможностей получения новых, эффективных адсорбентов, материалов современной техники, таящихся, в частности, в твердых растворах системы ZnTe-CdSe, необходимы знания физико-химических свойств реальной поверхности. Методы получения и исследования поверхности твердых растворов  $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$  (параллельно с исходными бинарными соединениями) описаны в [1].

**Химический состав** исходной (экспонированной на воздухе) **поверхности** компонентов системы ZnTe-CdSe, по данным ИК-спектроскопических исследований, представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды, диоксида углерода, группами HO-CO<sub>2</sub>, различными формами связанного кислорода. Адсорбированные примеси практически полностью удаляются после выдержки компонентов системы в вакууме, оксидная фаза – после выдержки в СО.

**Кисотно-основные свойства** характеризуют, наряду с концентрацией кислотных центров ( $C_k$ ), значения водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности ( $\text{pH}_{\text{изо}}$ ), которые для экспонированных на воздухе компонентов системы плавно возрастают с увеличением содержания ZnTe, то есть, в последовательности  $\text{CdSe} \rightarrow (\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnTe}$  (от 6,84 до 7,87). При воздействии СО в целом отмечается смещение  $\text{pH}_{\text{изо}}$  в щелочную область, что логично связать с электронной структурой и двойственной функцией молекул СО [1].

**На основе совокупного анализа результатов адсорбционных исследований,** ИК-спектров, кислотно-основных характеристик поверхности адсорбентов, а также с учетом электронной природы молекул адсорбатов установлен преимущественно химический, активированный характер адсорбции при температурах выше 298 К, протекающей в случае с СО по донорно-акцепторному механизму; доказана повышенная адсорбируемость СО в смеси СО+О<sub>2</sub>; предварительно определены

температурные области протекания каталитического окисления CO; предсказаны наиболее каталитически активные компоненты в реакции окисления CO.

**Установлены тесные связи** между кислотно-основными и адсорбционными, адсорбционными и каталитическими, поверхностными и объемными свойствами компонентов системы ZnTe-CdSe, которые обоснованы с учетом природы активных центров и природы химической связи в исследованных объектах.

На основе установленных тесных связей между изученными свойствами, взаимосвязанных закономерностей в их изменении и соответствующих диаграмм состояния «свойство-состав» твердые растворы  $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$  экстремальных составов в предложены качестве адсорбента – первичного преобразователя сенсора-датчика на микропримеси CO и люминофора с определенным спектром свечения [2].

### **Литература**

[1] Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.

[2] Кировская И.А. Объемные и поверхностные физико-химические свойства полупроводниковой системы ZnTe-CdSe // Динамика систем, механизмов и машин, 2014. №3. С. 275–279.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО ИОНООБМЕННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА

Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Рыжук Н.Л.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Россия, 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Ферсмана 26а, академгородок, e-mail: [maslova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:maslova@chemy.kolasc.net.ru)*

В Институте химии разработана технология сфена ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), базовым принципом которой является получение сульфатного титансодержащего раствора, являющегося прекурсором для синтеза продукции различного назначения. В частности, разработаны технологии получения композиционного сорбента на основе фосфата титана, пригодного для очистки стоков от токсичных и радиоактивных элементов и титановой соли –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТА), используемой в качестве дубителя кож. Технология сфена реализована в опытно-промышленном масштабе на ОАО «Апатит» с получением товарной продукции.

В данной работе приведены результаты исследований по получению фосфата титана из СТА, который может быть альтернативным сырьевым источником для получения сорбента при организации гибкой технологической системы переработки сфена.

В качестве фосфорсодержащего компонента использовали ортофосфорную кислоту концентрации 10-50%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , расход которой варьировали 1-1.5 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$  по отношению к  $\text{TiO}_2$ . Синтез фосфата титана осуществляли следующим образом: заданное количество титановой соли (содержание  $\text{TiO}_2$  - 25%) порционно загружали в раствор фосфорной кислоты при постоянном перемешивании и выдерживали в течение 4 ч. Для формирования осадка массу оставляли в покое на 12ч, затем осадок отделяли фильтрованием, промывали и сушили при 60 °С. Промывку на первом этапе осуществляли 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  для удаления маточного раствора, затем 0.1N HCl или 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и водой.

Изучено влияние концентрации и расхода фосфорной кислоты на состав титанофосфатной твердой фазы, формирующейся при добавке фосфорной кислоты к титановой соли и сорбционные свойства конечного продукта. Методами РФА и  $^{31}\text{P}$  ЯМР установлено, что процесс взаимодействия фосфорной кислоты с СТА протекает через растворение последней и последующим осаждением фаз фосфата

титана и фосфата аммония. Количество и состав образующихся фаз определяется условиями синтеза. Последующая кислотная обработка осадка ведет к формированию основной фазы фосфата титана состава  $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot H_2O$  и примесью фазы состава  $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ , массовое содержание которой не превышает 15%. Конечные продукты относятся к мезопористым материалам,  $S_{уд}$  составляет 150-180 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор - 0.4-0.6 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор - 15-18 нм. Показано, что с повышением расхода фосфорной кислоты увеличивается удельная поверхность и объем пор, при этом средний диаметр пор меняется незначительно.

Изучены сорбционные свойства материала по отношению к одно- и двухвалентным катионам металлов и показано, что для одновалентных элементов сорбционная емкость составляет 1.1-1.3 мг-экв/г, для двухвалентных - 3.2-4.6 мг-экв/г.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ В ПОРАХ МАТРИЦ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОТЫ

**Гордеева Л.Г., Грекова А.Д., Аристов Ю.И.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*

E-mail: [gordeeva@catalysis.ru](mailto:gordeeva@catalysis.ru)

Широкому использованию альтернативных источников энергии (солнечная энергия, тепловые отходы промышленности и т.д.) препятствует несовпадение периодов ее поступления и потребности в ней. Сорбционное запасание тепла (СЗТ) является перспективной энергосберегающей технологией, позволяющей использовать низкопотенциальную тепловую энергию альтернативных источников. Сорбенты на основе пористых матриц, импрегнированных неорганическими солями, характеризуются высокой энергоаккумулирующей способностью, так как могут обратимо связывать большое количество сорбтива. Данная работа посвящена целенаправленному синтезу новых композиционных сорбентов на основе галогенидов лития и кальция, помещенных в поры высокопористых матриц (вспученного вермикулита и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)) для сорбционных циклов запасания тепла. Работа состоит из трех частей: 1) анализ рабочих условий двух циклов (сезонного запасания тепла в умеренно-холодных климатических условиях юга России и Европы, и суточного запасания тепла в зимний период в теплых климатических условиях Южной Азии, Северной Африки и Центральной Америки) и формулирование требований к свойствам адсорбентов для этих циклов; 2) синтез композитных сорбентов с требуемыми свойствами, исследование их фазового состава и сорбционного равновесия с парами метанола и воды; и 3) оценка энергоаккумулирующей способности новых композитов в условиях рассматриваемых циклов.

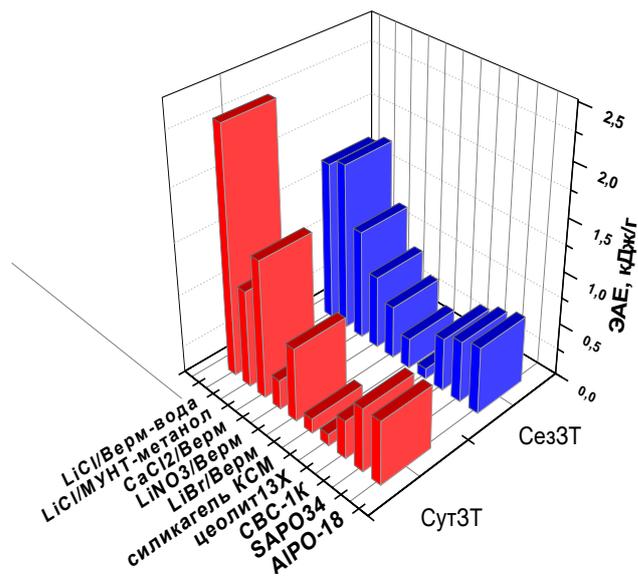


Рис. 1. Энергоаккумулирующая емкость адсорбентов в условиях циклов сезонного и суточного запасаения теплоты.

Для цикла сезонного запасаения наибольший интерес представляет пара «LiCl/МУНТ – метанол», ее емкость составляет 1,6 кДж/г. Эти значения значительно превосходят емкости современных адсорбентов, предложенных для запасаения теплоты (Рис. 1), в условиях этих циклов.

Полученные результаты демонстрируют высокий потенциал синтезированных материалов для развития технологии адсорбционного запасаения теплоты.

**Благодарности.** Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-53-53096-ГФЕН).

Показано, что LiCl, помещенный в поры вермикулита и МУНТ, реагирует с парами воды и метанола с образованием соответствующих комплексов  $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2$ ) и  $\text{LiCl} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$  ( $n = 1, 3$ ). В условиях цикла суточного запасаения теплоты рабочая пара «LiCl/Вермикулит – вода» характеризуется максимальной энергоаккумулирующей емкостью ЭАЕ = 2,3 кДж/г.

## СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕЗОПОРИСТЫМИ ОКСИДАМИ МАРГАНЦА

Иванец А.И.<sup>1</sup>, Прозорович В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецова Т.Ф.<sup>1</sup>, Рябков Ю.И.<sup>2</sup>,  
Кривошапкин П.В.<sup>2</sup>, Кривошапкина Е.Ф.<sup>2</sup>, Кацошвили Л.Л.<sup>1</sup>, Радкевич А.В.<sup>3</sup>,  
Зарубо А.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика  
Беларусь

<sup>2</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>3</sup>Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН  
Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Развитие атомной энергетики, активная эксплуатация предприятий ядерного топливного цикла и ядерных энергетических установок обуславливает постоянное увеличение объемов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкого и среднего уровня активности. Для удаления долгоживущих радионуклидов <sup>90</sup>Sr, находящихся в растворах, в основном в ионном состоянии, наиболее целесообразно применять сорбционные методы. В настоящей работе золь-гель методом восстановлением KMnO<sub>4</sub> поливиниловым спиртом в водной среде получены мезопористые оксиды марганца, изучены их сорбционные и селективные свойства в отношении радионуклида <sup>85</sup>Sr в присутствии NaCl и CaCl<sub>2</sub>.

Данные таблицы свидетельствуют о высоком средстве синтезированных сорбентов по отношению к <sup>85</sup>Sr – степень извлечения данного радионуклида, как из водных растворов, так и в присутствии NaCl для большинства образцов близка к 95-100%. При этом  $K_d$  достигает  $(0.23-1.95) \times 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  при сорбции из водных растворов. Введение в модельный раствор 0.1M NaCl приводит к заметному увеличению  $K_d$  для всех образцов до  $(0.60-2.07) \times 10^5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , что обусловлено образованием более активной к ионам Sr Na-формы оксида марганца по сравнению с K-формой. На фоне CaCl<sub>2</sub> наблюдается заметное снижение активности сорбентов. При этом наблюдается тенденция: с увеличением соотношения KMnO<sub>4</sub>:ПВС и постоянной концентрации KMnO<sub>4</sub> происходит снижение степени извлечения и  $K_d$ . Такая же зависимость наблюдается и при увеличении концентрации KMnO<sub>4</sub> при постоянном соотношении KMnO<sub>4</sub>:ПВС. Таким образом, наиболее высокую эффективность в присутствии CaCl<sub>2</sub> ( $S = 41\%$  и  $K_d = 3.51 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ ) по отношению к <sup>85</sup>Sr показал образец 1.

Таблица. Сорбционные характеристики оксидов марганца по отношению к <sup>85</sup>Sr.

№	С (KMnO <sub>4</sub> ), масс. %	Соотношение KMnO <sub>4</sub> :ПВС	Состав модельного раствора					
			H <sub>2</sub> O		0.1M NaCl		0.05M CaCl <sub>2</sub>	
			S, %	$K_d \cdot 10^{-4}$ , см <sup>3</sup> /Г	S, %	$K_d \cdot 10^{-3}$ , см <sup>3</sup> /Г	S, %	$K_d \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /Г
1	0.1	1:1	95	1.15	99	91.5	41	3.51
2		1:3	95	1.17	100	117.7	38	3.12
3		1:5	97	1.95	100	207.8	32	2.45
4	0.3	1:1	89	0.40	98	30.3	33	2.54
5		1:3	96	1.42	99	75.2	33	2.44
6		1:5	94	0.90	99	60.1	31	2.33
7	0.5	1:1	82	0.23	99	48.6	39	3.20
8		1:3	97	1.81	99	47.7	26	1.81
9		1:5	92	0.57	96	13.6	22	1.48

Таким образом, полученные образцы мезопористых оксидов марганца характеризуются достаточно высокой эффективностью в процессе сорбции радионуклида <sup>85</sup>Sr, в том числе в присутствии NaCl и CaCl<sub>2</sub> и по своим селективным свойствам не уступают наиболее эффективным алюмосиликатам, титаносиликатам и силикоантимонатам.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АЗОТА НА ПОРОШКАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С РАЗНЫМ ТИПОМ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

**Рябина А.В., Шевченко В.Г.**

*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145,  
620219 Екатеринбург, Первомайская, 91,  
ryabina@ihim.uran.ru*

Экспериментально, при температуре 78К, изучена адсорбция азота на порошках алюминия марок АСД-4, УДА, оксиде ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и нитриде алюминия в области значений относительного давления адсорбата  $P_a/P_0$  от 0 до 1. В наших исследованиях использовались металлы или их соединения повышенной чистоты. Так, например, алюминий содержал не менее 99,9% основного металла. Оксиды, нитриды, карбиды и другие соединения, согласно прилагаемым сертификатам, были марок ОСЧ, ХЧ.

Тип химической связи в адсорбентах играет важнейшую роль в процессах взаимодействия азота и адсорбента: чем сильнее он различается, тем большее отличие в ходе изотерм мы наблюдаем. По мере увеличения доли металлической связи в адсорбенте изотермы становятся все более вогнутыми, что свидетельствует об усилении влияния латеральных взаимодействий. Вещества с большой долей ионной составляющей химической связи – оксид (~ 70%) и нитрид (~ 63%) алюминия дают классическую S-образную изотерму, относящуюся к 4 типу изотерм по классификации БДДТ. Металлические порошки АСД-4 и УДА адсорбируют азот в области малых относительных давлений азота (от 0 до ~ 0,2) и больших (от ~0,9 до 1) по неким криволинейным зависимостям, относятся ко 2 типу по классификации БДДТ.

Интерпретируя изотермы адсорбции азота при 78 К, можно с приемлемой точностью оценить удельную поверхность (по уравнению БЭТ): для оксида алюминия она составляет  $203,56\text{ м}^2/\text{г}$ , нитрида алюминия- $76\text{ м}^2/\text{г}$ , АСД-4- $0,98\text{ м}^2/\text{г}$ , УДА- $7,3\text{ м}^2/\text{г}$ .

## ON SPLITTING OF THE CONDUCTION BAND OF MERCURY IN LIQUID STATE

Kiselev A., Shevchenko V., Konukova A.

*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145, 620219*

*Екатеринбург, Первомайская, 91,*

[Shevchenko@ihim.uran.ru](mailto:Shevchenko@ihim.uran.ru)

The idea of splitting of the conduction band of mercury in the liquid form was proposed by Mott. The reason for significant divergence between experimental data on electrical conductivity and the model estimates within the Drude's approach (nearly free electron (NFE) model) were explained by a considerable reduction of the density of states (DOS) in the Fermi surface region in the energy spectrum of mercury electrons. Available experimental data obtained by different methods support the Mott's hypothesis about the presence of a pseudogap in the energy spectrum of mercury. The experimental electron spectrum was compared with the spectrum of the NFE model. It was shown that the DOS at the Fermi level is much smaller than that in the NFE model. In works [1-2], mercury and dilute indium and sodium amalgams were studied using gamma-ray angular distribution during annihilation of metal-irradiating positrons cage. It was found that a gap is formed in the DOS when the density of mercury reaches  $8.8 \text{ g cm}^{-3}$ , i. e. in the region, where a "metal-insulator" transition takes place. The degree of deviation of the conduction characteristics of mercury from those of the NFE model can be also judged by the optical properties.

The contribution to optical conductivity from conductivity described by the Drude's model is close to zero. Fixed conductivity of aluminum observed in the experiments is provided by electrons at the levels close to the conduction band. This fact can be interpreted using the assumption made by Mott about the possibility of existence of a forbidden region inside the conduction band, i. e. we can suppose that the conduction band in molten aluminum is splitted.

1. Tsuji K., Fukushima J., Oshima R., Endo H., Phys. Lett. A. 30, 173 (1969).
2. Barton L.D., Huang W.F. // Phys. Lett. A. 49, 323 (1974).

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Нечаев А.В.,<sup>1</sup> Глущенко Ю.Г., Маслова М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Русредмет», 198320, Санкт-Петербург, Красное Село, Кингисеппское шоссе, д.55,

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Россия, 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Ферсмана 26а, академгородок  
e-mail: [maslova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:maslova@chemy.kolasc.net.ru)

Последние десятилетия характеризуются в мире стабильным ростом потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) во всех отраслях науки, техники и производства. В России единственным источником, который сегодня используется для получения РЗЭ, является лопаритовый концентрат. Однако мощности по его переработке не могут в полной мере обеспечить потребности России в редкоземельной продукции, поэтому вопрос о привлечении для производства РЗЭ нетрадиционного сырья является актуальным. На российских заводах минеральных удобрений более 80% апатитового концентрата перерабатывается по серноокислотной технологии, при которой в качестве отвального продукта получают фосфогипс, содержащий в среднем 0.4% редкоземельных элементов.

Одна из технологий фосфогипса включает его серноокислотное разложение с последующим концентрированием РЗЭ на катионите. Экстракционное разделение элюата позволяет получать оксиды церия, лантана, неодима, а также концентраты легкой и средней группы.

В данной работе представлены данные по применению сорбента на основе гидратированного диоксида титана (ГДТ) для концентрирования РЗЭ. Технология получения сферогранулированного ГДТ из техногенных отходов обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинского месторождения разработана в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Сорбционная способность ГДТ как ионообменного материала определяется поверхностными свойствами его частиц, природой и количеством ОН<sup>-</sup> групп. При оптимальных условиях синтеза конечный продукт содержит преимущественно мостиковые гидроксильные группы, способные к диссоциации по кислотному типу. Полная катионообменная емкость материала составляет 3.2-3.6 мг-экв/г.

Процесс сорбции РЗЭ вели из растворов выщелачивания фосфогипса (рН=2.2) в динамическом режиме, скорость пропускания раствора составляла 5 кол.об/ч. В качестве объекта сравнения была выбрана смола КУ-2, используемая для концентрирования РЗЭ.

Полученные результаты свидетельствуют, что ГДТ позволяет проводить более глубокое извлечение РЗЭ, чем КУ-2. Следует отметить, что кальций, являющийся основной макропримесью в растворах, не сорбируется данным материалом. Емкость КУ-2 по лантаноидам составила 77 мг/г, ГДТ - 112 мг/г, что сопоставимо со значениями емкости (Е=100-110 мг/г) сульфокатионитов С-150 и СУВВЕР К 120.

Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод о том, что сорбенты на основе ГДТ можно использоваться для концентрирования РЗЭ, а также для очистки кислых жидких стоков, содержащих РЗЭ.

## МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ, СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ И ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В НИХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Тытик Д.Л.<sup>1)</sup>, Высоцкий В.В.<sup>1)</sup>, Ревина А.А.<sup>1)</sup>, Бусев С.А.<sup>1)</sup>, Суворова О.В.<sup>1)</sup>,  
Кузьмин В.И.<sup>2)</sup>, Гадзаов А.Ф.<sup>2)</sup>, Гранкина Т.Ю.<sup>1)</sup>, Красильникова О.К.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119991 г. Москва, Ленинский пр., д.31*

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

<sup>2)</sup> *Московский технологический университет (МИРЭА),  
119454 г. Москва, проспект Вернадского, д.78*

Представлены результаты измерения оптических свойств (метод ДРС) дисперсии (система Аэрозоль ОТ/изооктан/вода) в процессе формирования обратных мицелл, их солюбилизации ( $\omega = 4$ ) и химического синтеза наночастиц серебра после введения в дисперсию кверцетина ( $Qr$ ) и ионов  $Ag^+$  [1]. Установлено, что процессы формирования, стабилизации обратных мицелл и, в дальнейшем, их солюбилизации сопровождаются квазипериодическим изменением оптических свойств дисперсии. Показано, что физико-химические процессы в обратномицеллярной системе (ОМС) протекают с формированием в ней частиц со средними размерами, лежащими в диапазонах:  $0.67 \div 3$  нм,  $20 \div 32$  нм и  $4100 \div 5600$  нм, – рассматриваемых как три основные стабильные фракции частиц. Появление в процессе синтеза НЧ серебра фракций частиц с другими размерами оценивается на уровне 7%. Получены данные по кинетике изменения размеров наночастиц в процессе химического синтеза НЧ серебра и показано, что на разных стадиях реакции доминируют определенные размерные фракции НЧ.

Проведены спектрофотометрические измерения ОМС после завершения синтеза НЧ серебра и обнаружено, что наряду с достаточно крупными наночастицами (3 – 20 нм), в системе присутствуют кластеры серебра в виде димеров, тримеров и др. Показано, что данные о физико-химических свойствах ОМС [2], хорошо согласуются с полученными результатами исследования рассеяния света дисперсией.

Экспериментально установлено влияние воды, изначально находящейся в адсорбированном состоянии в ПАВ (АОТ), на процесс формирования и солюбилизации обратных мицелл, что при химическом синтезе в них наночастиц серебра во многом определяет параметры последних. Были зарегистрированы изотермы адсорбции паров воды для исходных образцов АОТ с разным

содержанием воды, определяемым технологическими особенностями синтеза ПАВ. Детальный анализ этих изотерм указал на возможную причину различия в физико-химических свойствах АОТ с разным содержанием воды [3].

*Работа поддержана РФФИ грант № [16-03-00665](#) и Минобрнауки, грант № 3481 “Фильтр”.*

### **Литература**

1. Ревина А.А.. Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения (Chem). Бюл. № 35. 20.12.2007.
2. 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.
3. Ревина А.А. Адсорбция и окислительные процессы в современной нанотехнологии. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т.45. №1. С. 58-63

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ЦЕЗИЙ-КОБАЛЬТ (НИКЕЛЬ)-ЦИРКОНИЯ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Данилова М.Н., Пылинина А.И., Ягодовский В.Д.

Российский университет дружбы народов, 117198, г. Москва,

ул. Миклухо-Маклая, д.6

margarita.danlova1989@gmail.com

Сложные фосфаты циркония, относящиеся к NZP представляют интерес как адсорбенты и катализаторы. Структуру каркасных фосфатов циркония можно варьировать, замещая частично или полностью ион натрия или циркония. Это дает возможность использовать такие вещества в качестве активных и селективных катализаторов реакций кислотного-основного и окислительно-восстановительного типов [1-2]. Установление соотношения числа кислотных и основных центров в зависимости от состава образца и условий его предварительной обработки представляет большой интерес. Адсорбция диоксида углерода позволяет судить о наличии основных центров [3].

*Целью данной работы* являлось синтезировать двойные  $\text{Me}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и тройные  $\text{Cs}_{0,7}\text{Me}_{0,15}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Cs}_{0,5}\text{Me}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , где  $\text{Me}=\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  натрий-цирконий фосфаты, исследовать их физико-химические свойства, а также изучить адсорбцию  $\text{CO}_2$  на данных системах.

Все образцы были получены «золь-гель» методом [4]. Варьировали состав образцов в катионной части фосфата, полностью замещая ионы натрия ионами кобальта, никеля и цезия. Полученные фосфаты были обработаны высокочастотной (40,68 МГц) плазмой аргона и водорода в вакуумной установке при давлении газа 0,1 мм рт. ст. Структуру синтезированных образцов до и после обработок подтверждали методом РФА\*, а поверхностный слой был изучен методом РФЭС.\*\* Адсорбция диоксида углерода на всех образцах изучалась методом натекания через капилляр по Н.Н. Кавтарадзе [5] с использованием вакуумной установки в интервале температур 243–273 К, а также методом ИК-спектроскопии.\*\*\*

Было установлено, что все системы отвечают кристаллографической структуре NASICON, содержание иона-модификатора на поверхности завышено в 2,5 раза. Были получены изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$ , а также термодинамические характеристики адсорбции на исследуемых образцах [6-7].

Показано, что состав образцов и природа обработок существенным образом влияют на адсорбцию CO<sub>2</sub>, что коррелирует с каталитическими характеристиками реакции дегидратации изобутанола.

*Авторы выражают благодарность за помощь \* Лобанову Н.Н. (ЦКП «Физико-химические исследования новых материалов и каталитических систем» РУДН);*

*\*\* Савилову С.В., Маслакову К.И. (МГУ им. М.В.Ломоносова);*

*\*\*\* Ткаченко О.П. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН)*

## **Литература**

1. Hong H.Y-P. // Mater. Res. Bull. 1976. V.11. P. 173.
2. Alamo J.// Solid State Ionics. 1993. V.63 – 65. P.547
3. Петьков В.И., Орлова А.И., Егорькова О.В. //Журн. структур.химии.1996. Т.37. С. 1104
4. Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Петьков В.И., Терещенко Г.Ф.// Журн. Прикл. Химии, 2006. Т.79. №4. С.622-626
5. Кавтарадзе Н.Н. Дис ... канд. хим. наук. Инт физ. химии РАН. Москва. 1956.
6. Данилова М.Н., Пылинина А.И., Касаткин Е.М., Братчикова И.Г., Михаленко И.И., Ягодковский В.Д. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 481-484
7. Данилова М.Н., Касаткин Е.М., Маркова Е.Б., Пылинина А.И., Ягодковский В.Д., Михаленко И.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С.480-482

# ИК – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ Fe(III) И Co(II) С ФРУКТОЗОЙ

Джапаридзе Л.К., Габелиа Ц.С., Салуквадзе Э.Ш., Осипова Н.А.,  
Квернадзе Т.К.

*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили, Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили, 0186 Тбилиси, ул. Политковской 31, Грузия,  
E-mail: [kakhatevzi@yahoo.com](mailto:kakhatevzi@yahoo.com)*

Углеводы, способные образовать водорастворимые комплексные соединения с двух и трехвалентными металлами, представляют значительный интерес в медицине, ветеринарии, пищевой промышленности, сельском хозяйстве и других отраслях. В сельском хозяйстве, в частности в животноводстве, углеводы применяются в виде хелатов металлов для введения в организм животных недостающих элементов, необходимых для борьбы с таким заболеванием, как металлдефицитная анемия. В статье приведены результаты ИК- спектрального анализа хелатных комплексов Fe(III) и Co(II) с биоактивным органическим лигандом D – фруктозой (Fru), участником процессов метаболизма в организме. Синтез комплексов Fe (III) + Fru и Co(II) + Fru осуществлялся взаимодействием D - Fru с хлоридами железа и кобальта в щелочной среде ( рН = 10,0 - 11,0) при добавлении 10 % раствора NaOH. Методом электрофоретических исследований на бумаге установлено, что синтезированные соединения являются комплексами анионного характера. ИК-спектроскопические исследования были проведены на ИК-спектрометре Termo Nicolet, Avatar-370, FTIR с Фурье – преобразователем.

В ИК – спектрах фруктозы наблюдается полоса поглощения валентных колебаний кетонной - C = O группы в области  $1650\text{ см}^{-1}$ . В области  $3371\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая и интенсивная полоса поглощения, которая связана с колебаниями различным образом ассоциированных гидроксильных групп. Полосы поглощения в области  $1241\text{-}1419\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям гидроксильных групп, а в области  $1056\text{ – }1149\text{ см}^{-1}$  обнаруживаются интенсивные полосы поглощения соответствующие валентным колебаниям C - O связей.

При взаимодействии ионов Fe(III) и Co(II) с фруктозой спектры резко меняются: в ИК- спектрах Fe(III) - Fru и Co(II) - Fru, отсутствуют признаки

свободных карбонильных групп в области  $1650 \text{ см}^{-1}$  и появляются полосы валентных колебаний карбонильной группы хелатного типа при  $1596 \text{ см}^{-1}$  (Fe(III) - Fru) и  $1612 \text{ см}^{-1}$  (Co(II) - Fru) соответственно.

В спектрах полностью отсутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям спиртовых групп ( $\text{-C-O}$ ). В спектре Fe – Fru полоса с максимумом  $3371 \text{ см}^{-1}$  смещена в области  $3356 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре Co - Fru полоса поглощения  $3371 \text{ см}^{-1}$  преобразуется в полосу  $2977 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует гидроксильным группам хелатного типа. В спектрах существенно упрощена коротковолновая область.

На основании данных спектральных исследований можно сделать вывод, что в заданных технологических условиях атомы переходных металлов (Fe(III), Co(II)) координируют электродонорные атомы, образуя при этом комплексы имеют хелатную структуру.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда им. Шота Руставели в рамках гранта FR/436/6-480/14.*

## СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ГАЛОГЕНИД ИОНОВ НА ЖИДКОМ (CD-GA)-ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ АЦЕТОНИТРИЛА.

**Мельников А.А., Емец В.В.**

*Лаборатория электрокатализа, ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 5  
lyosha.melnikov@mail.ru*

На жидком обновляющемся (Cd-Ga)-электроде исследованы структура двойного электрического слоя в поверхностно-неактивном электролите и специфическая адсорбция галогенид - ионов ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) из ацетонитрила (АН). Исследование проводили методом дифференциальной емкости и методом струйчатого электрода в растворах различных электролитов: растворы  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiClO}_4$  разной концентрации и из смешанных растворов с постоянной ионной силой: в системах (Cd-Ga)/[АН + 0.1*m* М LiBr + 0.1(1-*m*) М  $\text{LiBF}_4$ ] и (Cd-Ga)/[АН + 0.1*m* М LiI + 0.1(1-*m*) М  $\text{LiBF}_4$ ] при следующих значениях доли *m* поверхностно-активного аниона: 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.

Для границы (Cd-Ga)/АН определен потенциал нулевого заряда (ПНЗ), не искаженный специфической адсорбцией ионов. Полученные результаты, а также применимость теории Гуи – Чапмена – Грэма свидетельствуют о том, что ионы  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BF}_4^-$ , по крайней мере, вблизи ПНЗ и в области отрицательных зарядов являются поверхностно - неактивными.

На основе анализа кривых двумерного давления, полученных интегрированием дифференциальной емкости, показано, что данные по специфической адсорбции анионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  в указанных системах могут быть количественно описаны изотермой Фрумкина, свободная энергия адсорбции галогенид - ионов ( $\text{Hal}^-$ )  $\Delta G_{\text{adsHal}}$  в которой в первом приближении является линейной функцией заряда электрода. Определены основные параметры адсорбции анионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  на границе (Cd-Ga)/АН.

Полученные результаты сопоставлены с данными по адсорбции  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  из АН на Hg-электрод. Показано, что в АН параметры адсорбции и ряд поверхностной активности галогенид - ионов ( $\text{Hal}^-$ ) зависят от природы металла. В отличие от Hg-электрода, на котором свободная энергия адсорбции галогенид -

ионов растет в последовательности:  $\text{Br}^- < \Gamma$ , на (Cd-Ga) – электроде, она изменяется в обратной последовательности:  $\Gamma < \text{Br}^-$ .

Результаты объяснены в рамках модели Андерсена-Бокриса. Из полученные данных следует, что 1) свободная энергия взаимодействия металл- $\text{Hal}^-$   $\Delta G_{\text{M-Hal}}$  возрастает в последовательности:  $\Gamma < \text{Br}^-$ , 2)  $\Delta G_{\text{M-Hal}}$  растет при переходе от Hg- к (Cd-Ga)-электроду 3) разность свободных энергий взаимодействия  $\text{Br}^-$  и  $\Gamma$  с металлом существенно возрастает при переходе от Hg- к (Cd-Ga)-электроду. Для Hg-электрода разность ( $\Delta G_{\text{Ga-Hal}_1} - \Delta G_{\text{Ga-Hal}_2}$ ) меньше разности энергий сольватации  $\text{Hal}^-$  ( $\Delta G_{\text{S-Hal}_1} - \Delta G_{\text{S-Hal}_2}$ ), а для (Cd-Ga)- электроде превышает разностью энергий сольватации  $\text{Hal}^-$  ( $\Delta G_{\text{S-Hal}_1} - \Delta G_{\text{S-Hal}_2}$ ), что и является причиной обращения ряда поверхностной активности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-01078 А*

# ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ

Попова С.С., Рябухова Т.О., Окишева Н.А.

*Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А.  
Россия, 413100, г. Энгельс Саратовской области, пл. Свободы, 17  
e-mail: eng34@list.ru*

Об адсорбционно-химическом поведении аминокислот (АК) известно немного. Данные об их адсорбционных свойствах противоречивы. Между тем электрохимическая конверсия АК идет через стадию адсорбции и должна быть очень чувствительна к их зарядовому состоянию – анионному, катионному или цвиттер-ионному, определяемому соотношением между рН среды и положением изоэлектрической точки. Между тем остается неясным, как различия в структуре и зарядовом состоянии аминокислот влияют на механизм адсорбции и кинетику их электрических превращений, сопровождается ли адсорбция ионных форм АК их диссоциацией и образованием атомарного водорода. Особое значение приобретает способность ионов металлов к образованию комплексных соединений с аминокислотами и другими комплексообразователями белковой природы, поскольку эти лиганды нетоксичны и могут быть легко выделены из природного сырья, в том числе из биоотходов, или синтезированы.

Целью настоящей работы было установить, как влияет состояние поверхности медного электрода на электрохимическое поведение ряда аминокислот: валина, лейцина, метионина и аспарагиновой кислоты. Состояние поверхности Cu-электрода изменяли путем электрохимического осаждения пленок меди, цинка, их сплава Cu-Zn, а также путем нанесения слоя графита механическим способом.

Исследование электрохимического поведения аминокислот проводили в циклическом потенциодинамическом режиме в диапазоне потенциалов от  $-2$  до  $+2$  В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) при скоростях развертки потенциала: 80, 40, 20, 10 и 4 мВ/с.

Результаты исследований показали, что при поляризации в потенциодинамическом режиме скорость процесса на электродах как в катодной, так и в анодной области потенциалов возрастает в ряду: исходный Cu-

электрод < графитированный Cu-электрод < медненная медь Cu(Cu) << Cu с медно-цинковым покрытием Cu(Cu-Zn) < Cu с цинковым покрытием Cu(Zn). При этом в растворе валина плотность тока примерно в 4 раза выше (достигает  $22 \text{ mA/cm}^2$  в анодной области и  $12 \text{ mA/cm}^2$  – в катодной), чем в растворах лейцина и метионина. Таким образом, для всех исследованных аминокислот определяющим в кинетике процессов является длина углеводородной цепи и присутствие на поверхности Cu-электрода цинка.

Установлено, что природа материала поверхностного слоя электрода оказывает значительное влияние на процесс адсорбции аминокислот и позволяет предположить их участие в электрохимическом процессе в виде комплексов в растворе и поверхностных комплексов. Накопление последних на электроде приводит к усилению роли твердофазной диффузии и возрастанию степени необратимости процесса в катодной области. Это согласуется с литературными данными.

## КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ЦИТРАТОВ

Жоржوليани Н.Б., Бешкенадзе И.А., Уротадзе С.Л., Гогаладзе М.А.,  
Кларджейшвили Н.А., Гогуа Л.Д.

*Тбилисский Государственный Университет И.Джавахишвили,  
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили,  
Грузия, 0186 Тбилиси, ул. Анны Политковской, 31,  
E-mail: [nanizhorzholi@gmail.com](mailto:nanizhorzholi@gmail.com)*

Известно, что способность биометаллов к образованию биологически активных хелатов играет первостепенную роль в процессах жизнедеятельности живого организма, в частности, каталитической активности ферментов. Немалую роль играют они в виде кормовых добавок в рационах животных и птиц [1-2]. Существование биометаллов с органическими лигандами в хелатных формах обеспечивает увеличение биоактивности, уменьшение токсичности и высокий уровень усвояемости живым организмом.

С целью исследования возможности получения хелатных соединений Zn(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II) с лимонной кислотой синтезированы комплексы типа  $M_2^I M^{II} L_2 \cdot nH_2O$ . Установлены их индивидуальность. Методом рентгенографии выявлены некоторые рентгеноаморфные и изоструктурные ряды. Исследуемые гетероядерные цитраты плохо растворимы в разных органических растворителях.

Термографический анализ показал, что термическая диссоциация хелатов протекает ступенчато: дегидратация (85-145 °С), окисление цитрат ионов одновременно или постепенно (265 – 410 °С). Конечный продукт термолиза – смесь оксидов металла или же-металлы.

При изучении ИК спектров данных соединений пришли к выводу, что комплексы внутрисферные: шесть депротонированных карбоксильных групп от двух молекул лимонной кислоты координируются с атомами металлов [3]. К примеру, по всей вероятности, в структуре комплекса  $ZnMnL_2 \cdot 2H_2O$ , полиэдры вокруг атома цинка представляются псевдо-октаэдрами с двойными четырехчленными хелатными циклами и двумя молекулами воды. А вокруг атома марганца, возможно, осуществляется псевдотетраэдрическая координация с атомами кислорода депротонированных карбоксильных групп. Стабилизацию

представленной структуры вероятно обеспечивает успешно расположенные внутри- и межмолекулярные водородные связи.

Методом потенциометрического титрования изучены реакции комплексообразования в системе  $M^I : M^{II} : H_4L = 1:1:1$ . Такая модель удовлетворительно описывает равновесие в случае эквимольного соотношения реагентов. Данные эксперимента показали, что в кислой области до pH 5,5-6 доминируют мономеры, а в нейтральной и щелочной – димеры.

### **Литература**

1. Beshkenadze I, Zhorzholiani N, Gogaladze M, et.al. National Center for Intellectual Property of Georgia "Sakpatenti", Tbilisi #P 4918, 11.12.2008
2. Beshkenadze I, Zhorzholiani N, Gogaladze M, et.al. National Center for Intellectual Property of Georgia, "Sakpatenti", Tbilisi, #U 1800, 25.02.2014
3. Zhorzholiani N.B., Beshkenadze I.A., Gogaladze M.A., Begeluri G.T. Journal of Chemistry and Chemical Engineering. USA, 2014, v.8, #4, p.385-390

## АДСОРБЦИЯ СУЛЬФИД ИОНА НА СКЕЛЕТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Лукин М.В., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

На современном этапе развития в промышленности тонкого химического синтеза, практически нельзя найти процессы, не связанные, так или иначе, с каталитическими системами. Именно поэтому так важна разработка и подбор оптимальных каталитических систем. Наиболее эффективным экспериментальным методом регулирования свойств таких систем, определяющихся в основном концентрацией активных центров поверхности, можно считать модификацию с помощью различных каталитических ядов. Известно, что наиболее распространёнными каталитическими ядами остаются серосодержащие соединения, в т.ч. сульфиды щелочных металлов. Однако механизм действия таких частиц на каталитическую активность остается до конца невыясненным. Одной из таких проблем является промотирующий эффект малых количеств сульфид иона [1], за которым прочно закрепился термин – сульфидирование. При этом общепринято работу такого яда, рассматривать через призму каталитического подхода, тогда как для объяснения ряда важных феноменов важен именно подход адсорбционный.

Известно [2], что адсорбция и, тем более, хемосорбция могут вызывать такое явления, как адсорбционная деформация, которая в случае жесткой кристаллической структуры адсорбента может приводить к раскалыванию частиц гетерогенного катализатора, уменьшению геометрических размеров его гранул и как следствие, увеличению площади его удельной поверхности и, с точки зрения катализа, росту числа активных центров. В то же время, сульфидирование приводит к блокированию пор скелетного никеля, уменьшению активной поверхности катализатора и выводу части каталитически активных центров поверхности из зоны реакции. Очевидно, что совокупность данных фактов предполагает экстремальный характер зависимости активности катализатора от количества введённого иона  $S^{2-}$ .

Цель данной работы состояла в определении влияния адсорбции сульфид иона, на каталитическую активность скелетного никеля.

Для решения данной задачи была измерена удельная поверхность чистых и сульфидированных образцов скелетного никеля. Для определения площади поверхности был использован метод низкотемпературной адсорбции азота (газ-носитель – гелий, смесь для измерения - 5% азот в чистом гелии).

Согласно проведённым исследованиям площадь удельной поверхности возрастает с 169 м<sup>2</sup>/г Ni для чистого скелетного никеля до 259 м<sup>2</sup>/г Ni при 0,31 ммоль S<sup>2-</sup> / гNi. После достижения этой пороговой концентрации, сульфид начинает блокировать все активные центры катализатора и значения удельной площади поверхности резко снижаются. Таким образом, адсорбционный подход позволил экспериментально обосновать экстремальный характер изменения активности при введении каталитического яда.

*Работа выполнена в лаборатории НИИ Термодинамики и Кинетики химических процессов ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет».*

*Практическая часть работы выполнена в рамках государственного задания (проект 1800). Теоретическая часть работы поддержана министерством образования и науки РФ (проект №4.1385.2014/К)*

### **Литература**

1. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Лукин М.В.// Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, – 2015 – Т. 58, №. 3, С. 26–31.
2. Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В./ Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 11. С. 2100-2104.

## ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ДЕГИДРОКСИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ РУТИЛА

Мамлеев В.Ш.<sup>1</sup>, Долиев Г.А.<sup>2</sup>, Рахматкариев Г.У.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Инженерная Академия, Алмата, Казахстан.

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170 Ташкент,  
М. Улугбека, 77а,

E-mail: vip.gairat@gmail.com

Знание структуры поверхности оксидов важно для понимания химических реакций на границе раздела фаз. Для описания реакций, протекающих на поверхности, необходимо иметь детальную информацию о природе, числе, силе и распределении поверхностных центров, участвующих в адсорбционном и каталитическом процессах. Эта информация необходима для моделирования химических процессов на поверхности и определения стехиометрии и механизма поверхностных реакций. Наиболее полную характеристику физической, химической, кристаллохимической природы поверхности адсорбента дают дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) вместе с другими дифференциальными адсорбционно-энергетическими характеристиками - энтропией, свободной энергией и теплоемкостью.

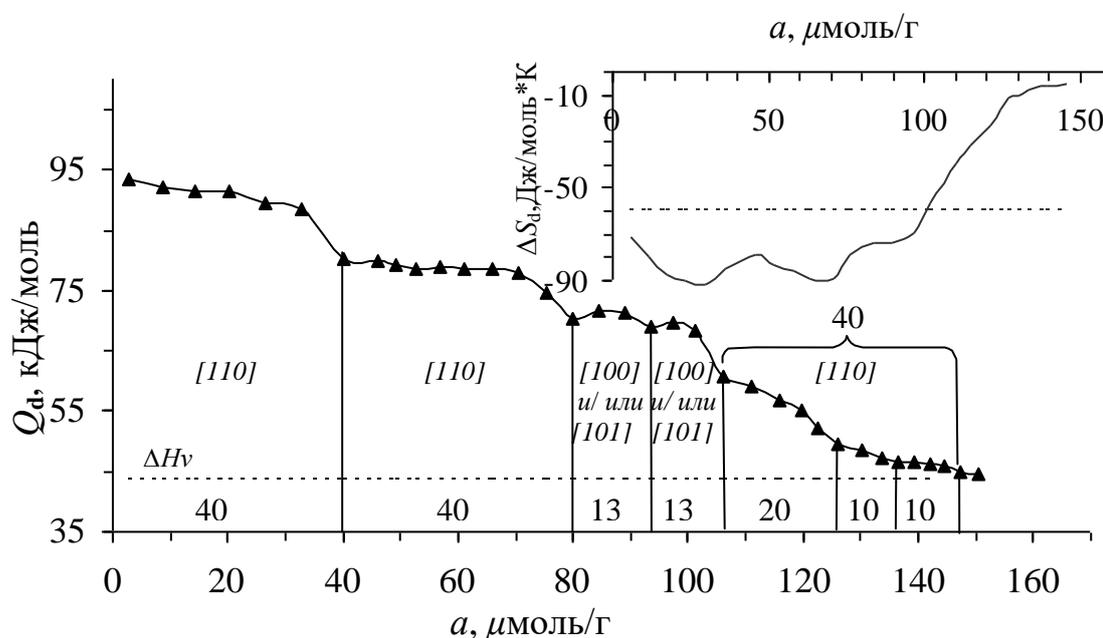


Рис. Дифференциальные теплоты адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  на рутиле при 303 К. Штриховая линия - теплота конденсации при 303 К. Наверху: Мольная дифференциальная энтропия адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  на рутиле. Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. Энтропия жидкой воды принята за ноль

Цель данной презентации – исследовать химию поверхности рутила и механизм адсорбции воды с помощью высокоточной адсорбционно-калориметрической установки. Рутил получен гидролизом  $\text{TiCl}_4$  и подвергнут кислотнo-паровой обработке при 523 К. Удельная поверхность, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, равна  $11\text{ м}^2/\text{г}$ . В соответствии со ступенчатой кривой  $Q_d$  (рис.) были выделены 7 секций, каждая из которой ответственна за адсорбцию воды на гранях различного индекса. В докладе будет рассмотрен детальный механизм адсорбции воды на рутиле.

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СУБСТРАТА НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОКИСЛЕНИИ ХЛОРФЕНОЛОВ НА Pt

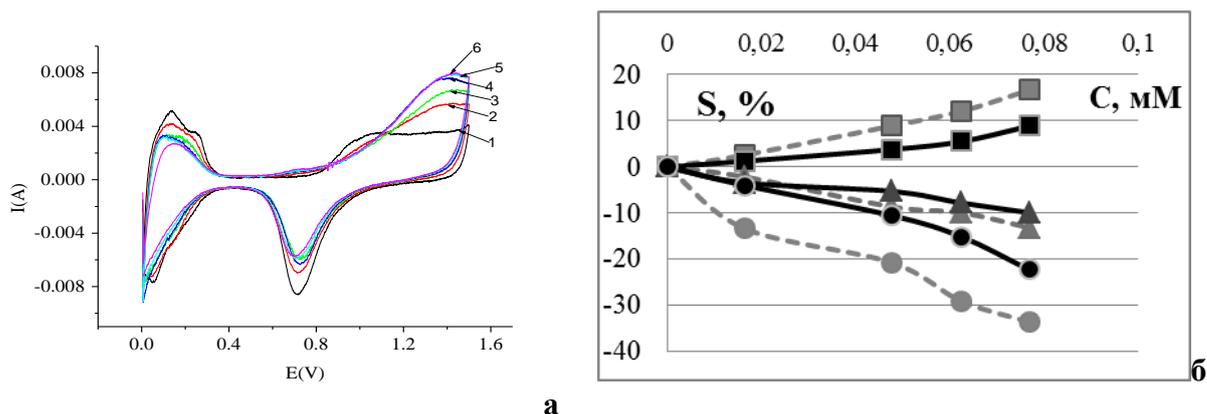
Салех М.М. (Йемен), Заев Д.А., Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Миклухо-Маклая, 6  
[mikhalenko\\_ii@pfur.ru](mailto:mikhalenko_ii@pfur.ru)

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучено электроокисление хлорфенолов (ХФ) на платинированных анодах с Pt и Ti токопроводящей подложкой.

**Цель работы** – определить влияние концентрации хлорфенола на количества окисленного вещества и десорбированного водорода и кислорода для разных Pt анодов.

Платину наносили методом электроосаждения. Видимая площадь анодов  $2 \text{ см}^2$  (две стороны), коэффициент шероховатости  $K_{ш}$  указан в таблице. Суммарные количества десорбированных водорода (окисление  $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O} - e \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ ) и восстановление адсорбированной формы атомарного кислорода ( $\text{PtO}_x + e \rightarrow \text{Pt}^0 + \text{O}_{\text{адс}}$ ) определялись интегрированием соответствующих областей вольтамперограмм (рис.а). По площади пиков  $S$  с учетом площади пиков фонового раствора рассчитывались их относительные изменения  $S\% = 100 \cdot (S - S_{\text{фон}}) / S_{\text{фон}}$ . На рис.б показан пример для 2,4,6-трихлорфенола. Данный анализ ЦВА-кривых проведен для разных веществ и анодов.



**а.** ЦВА-кривые при возрастающей концентрации окисляемого субстрата (Ce,Pt/Ti, 3хф,  $\text{H}^+$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 100 мВ/с, 1- фон); **б.** Влияние концентрации 2,4,6-тхф на процентное изменение общего количества окисленного вещества (квадраты), десорбированного водорода (треугольники) и кислорода (кружки) для Pt/Pt (пунктиры) и Pt/Ti (сплошные линии).

С увеличением концентрации субстрата общее количество окисленного вещества ОХ возрастает, но десорбция водорода и образование  $\text{O}_{\text{адс}}$  снижаются ( $S\% < 0$ ) из-

за блокировки поверхности хемосорбированным ХФ и продуктами его окисления. Зависимости S–С почти линейные, поэтому были сопоставлены градиенты  $\Delta S/\Delta C$ .

ХФ, среда		2,4,6-тхф, H <sup>+</sup>		3-хф, H <sup>+</sup> (0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		3-хф, OH <sup>-</sup> (1M NaOH)	
Анод, K <sub>ш</sub>		Pt/Pt, <b>35</b>	Pt/Ti, <b>41</b>	Pt/Ti, <b>41</b>	CePt/Ti, <b>52</b>	Pt/Ti	Pt/IrO <sub>2</sub> /Ti, <b>56</b>
$\Delta S/\Delta C$	OX	212	107	469	662	295	418
	H	- 172	- 118	- 675	- 409	- 530	- 438
	O	- 410	- 273	- 675	- 135	- 698	- 625

На окисление и ингибирование блокировки субстратом центров адсорбции атомарного водорода и кислорода влияют модификаторы (церий, оксиды Ir, Sn), которые увеличивают поверхность электрода на 30-40% и снижают её дезактивацию.

## РОЛЬ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПАВ В ПРОЦЕССАХ МЕХАНОАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ

Топоров Ю.П., Савенко В.И., Ключев В.А., Малкин А.И., Лознецова Н.Н.  
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва,  
Россия;*  
E-mail: yupt@rambler.ru

Изучено влияние адсорбционных плёнок на процессы механоактивации порошковой смеси, состоящей из частиц Al и В. Выбор компонентов смеси обусловлен их резко отличающимися свойствами: Al - один из наиболее пластичных металлов, на котором особенно сильно проявляется эффект адсорбционного понижения прочности, и аморфный бор - один из самых твёрдых, практически не пластифицирующихся материалов. Механоактивацию порошковых смесей осуществляли в планетарной мельнице АГО-2. Влияние ПАВ на процесс механоактивации оценивали по результатам гранулометрического анализа смесей после окончания процесса с помощью лазерного дифрактометрического анализатора Microtrak-3500, позволяющего фиксировать функции распределения частиц по их размерам.

Результаты дисперсионного анализа порошковой смеси 55%Al+45%B в сходном состоянии и после 3-х минутной обработки в разных средах приведены ниже. На рис.1 даны дифференциальная и интегральная численно-размерные функции распределения частиц ( $d_{2,1}$ ) в исходной смеси, на рис.2 и 3 – аналогичные функции распределения смеси, подвергнутой механическому воздействию, соответственно, в среде чистого гексана и в размольной среде, содержащей ПАВ (2,5% растворе олеиновой кислоты в гексане). Сопоставление характеристик распределений свидетельствует о том, что механоактивация приводит к значительному уширению диапазона значений размеров частиц в порошковой смеси. Причём это уширение происходит главным образом за счёт появления в смеси крупноразмерных частиц (см. рис. 1 и 2.). Тем не менее, бимодальность распределения, характерная для частиц исходной смеси, сохраняется и для частиц смеси, механообработанной в гексане. Напротив, для смеси, активированной в среде, содержащей ПАВ, наблюдается одномодальное распределение частиц по размерам, при сохранении относительной доли крупноразмерной фракции и возрастании доли мелкоразмерной составляющей распределения (см. рис. 2 и 3). Это

может служить доказательством существенного влияния адсорбционных плёнок ПАВ на процессы вторичного измельчения порошкового композита А/В, образующегося в этих условиях под влиянием механоактивации системы.

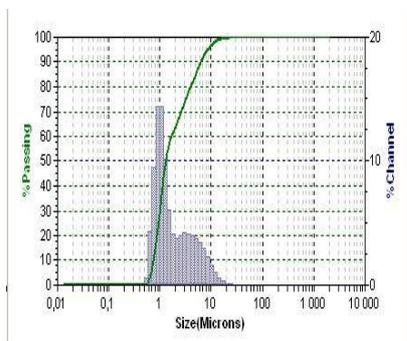


Рис. 1.

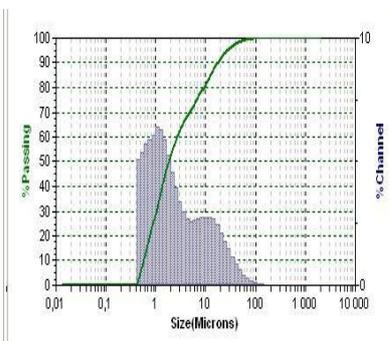


Рис. 2.

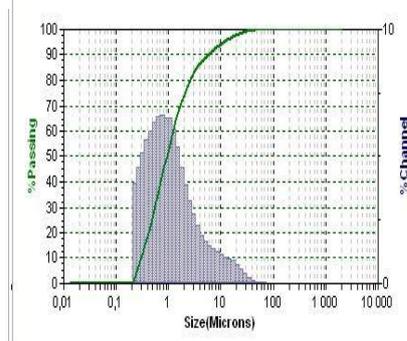


Рис. 3.

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ФАКТОР СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ – РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

**Куклин Р.Н., Емец В.В.**

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

Поверхностно активные вещества (ПАВ) играют важную роль в формировании равновесного электродного потенциала межфазной границы металл-раствор электролита. К их числу принадлежат и галогенид-анионы, свойства которых исследованы достаточно хорошо и установлены характерные закономерности, указывающие на корреляцию с атомной структурой.

Специфическая адсорбция галогенид-анионов на металлических электродах является следствием сложной цепи процессов как макроскопического, так и микроскопического уровня усреднений. Если влияние макроскопических факторов проанализированы достаточно глубоко [1], то роль микроскопических факторов изучена недостаточно и ее исследования находятся пока на начальном этапе. Данные измерений электрохимических параметров межфазных границ указывают на существенное влияние валентных атомных оболочек анионов галогенидов на адсорбционные параметры и взаимодействия на межфазной границе.

Исследован физический механизм электронного вклада в электрохимический потенциал поверхностно активного аниона на межфазной границе металл-раствор электролита. Рассмотрены асимптотики энергетических термов, характеризующих элементарный акт специфической адсорбции галогенид-аниона из раствора электролита на незаряженный металлический электрод. Проблема сведена к рассмотрению одноэлектронного состояния в поле двух аттракторов. Один из них представляет атомный кор аниона, другой - поле поверхностного аксиального плазмона, локализованного на внутренней стороне металлической поверхности [2].

Предложены выражения асимптотик энергетических связующего и разрыхляющего термов, содержащих сравнительно дальнодействующую и короткодействующую обменную составляющие взаимодействий, а также величины переносимого с аниона в металл заряда. [3] Теория используется для интерпретации экспериментальных данных поляризационных зависимостей межфазной границы металл – раствор щелочно-галогидного электролита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Грантом РФФИ №16-3-01078.*

### **Литература**

1. Куклин Р.Н. Устойчивость адсорбционных фаз в электролитах. Размерные критерии нанoeлектрохимии. М.: ГЕОС. 2015.
2. Куклин Р.Н., Емец В.В. //Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. С. 219.
3. Куклин Р.Н. //Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. №5.

## ОПТИМИЗАЦИЯ АДСОРБЦИИ АНТОЦИАНОВ ИЗ ЭКСТРАКТА АРОНИИ НА КАТИОНИТАХ

Солдаткина Л.М.<sup>1)</sup>, Новотная В.А.<sup>1)</sup>, Поликарпов А.П.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, Украина, 65028,  
Одесса, ул. Дворянская, 2,

<sup>2)</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Беларусь, 220072, г.  
Минск, ул. Сурганова, 13  
E-mail: [soldatkina@onu.edu.ua](mailto:soldatkina@onu.edu.ua)

В последние годы интерес к таким природным соединениям как антоцианы возрос, поскольку они являются альтернативой канцерогенным синтетическим красителям в пищевой и фармацевтической промышленности. Кроме этого, антоцианы обладают высокой антиоксидантной способностью и эффективны в медицине для профилактики и лечения сердечнососудистых и глазных заболеваний, диабета, рака.

Для выделения антоцианов из растительного сырья (ягод, фруктов и овощей, как правило, имеющих темно-фиолетовую или темно-красную окраску) применяют экстракцию. Однако при экстрагировании вместе с антоцианами извлекаются другие соединения (например, глюкоза и фруктоза), присутствие которых может приводить к деструкции антоцианов. В связи с этим, актуальными являются адсорбционные исследования, позволяющие сконцентрировать антоцианы из экстрактов и очистить их.

Цель данной работы: определить оптимальные условия адсорбционного концентрирования и очистки антоцианов ягод аронии с помощью природного и синтетического катионитов.

Целесообразность выбора аронии обусловлена тем, что она распространена во многих странах (Украине, России, Беларуси, Словакии, Польше и т.д.) и дает хорошие урожаи плодов с длительным продуктивным периодом. Густая темно-фиолетовая окраска ягод аронии свидетельствует о высоком содержании в них антоцианов, поэтому эти ягоды могут быть дешевым, доступным и ценным сырьем для промышленного получения антоцианов. Основными антоцианами в ягодах аронии являются цианидин-3-галактозид и цианидин-3-арабинозид. Суммарное содержание общего сахара в ягодах аронии составляет 170 мг/г.

В данной работе экстракт антоцианов готовили методом настаивания измельченных ягод аронии в 0,1 М растворе HCl. Адсорбентами для

концентрирования и очистки антоцианов в экстракте служили: природный катионит (бентонит Дашуковского месторождения) и синтетический волокнистый катионит (ФИБАН К-1).

Проведенные исследования позволили определить оптимальные условия для 90 % адсорбционного концентрирования антоцианов на катионитах: рН=2-3, концентрация антоцианов в исходном экстракте 160-200 мг/л, доза бентонита 5 г/л, доза ФИБАН К-1 10 г/л, время 60 мин для бентонита и 15 мин для ФИБАН К-1, температура 293 К. Установлено, что при адсорбционном концентрировании антоцианов очистка от сахара более эффективна с помощью волокнистого катионита ФИБАН К-1.

Таким образом, полученные результаты можно использовать для оптимизации процесса адсорбционного концентрирования и очистки антоцианов ягод аронии с помощью катионитов.

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОВОЛОКНИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ АДСОРБЦИИ ПРОПАНА

Красильникова О.К.<sup>1</sup>, Маркова Е.Б.<sup>1,2</sup>, Гранкина Т.Ю.<sup>1</sup>, Соловцова О.В.<sup>1</sup>,  
Хозина Е.В.<sup>1</sup>, Симонов В.Н.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН ИФХЭ им. Фрумкина РАН, Россия, Москва,  
*e-mail: krasilnikovaok@inbox.ru*

<sup>2</sup>ФГАОУВО «Российский университет дружбы народов», Россия, Москва,  
М-Маклая, 6. 117198.  
*e-mail: EBMarkova@gmail.com.*

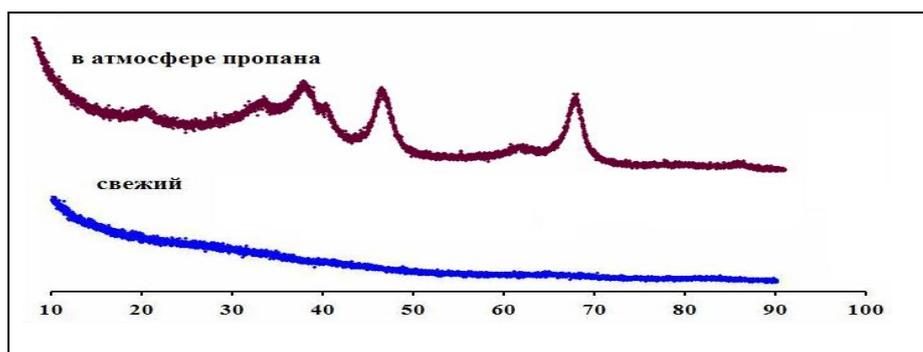
<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет, Московский инженерно-физический институт, Каширское шоссе, 31, Москва 115409,  
Российская Федерация

Ранее было показано [1], что при высокотемпературной обработке водородом нанонити аморфного оксида алюминия толщиной 5 нм скручиваются в спирали и образуют нанотрубки диаметром 30 нм. В свою очередь, нанотрубки объединяются в упорядоченные агломераты, так называемые «биндли». При этом аморфный оксид алюминия кристаллизуется, образуя фазу  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Также ранее обнаружено, что при высокотемпературной обработке водородом у инертного оксида алюминия появляются каталитические свойства по превращению пропана в этилен.

В данной работе исследовано влияние адсорбции пропана на структуру нановолокнистого оксида алюминия. Для этого исходный свежеприготовленный аэрогель оксида алюминия был после дегидратации помещен в атмосферу пропана при 373 К и 0.1 мм рт. ст., далее охлаждался до комнатной температуры в течение 12 часов; далее проведено исследование кинетики десорбции пропана. Структура нановолокнистого аэрогеля после десорбции пропана изучалась методом рентгенофазового анализа. Установлено, что при обработке происходит изменение структуры нановолокнистого аэрогеля из аморфной в нанокристаллическую форму  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. дифрактограммы на рис.1). При этом кристаллическая фаза,

образующаяся при обработке пропаном  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отличается от фазы, наблюдаемой в результате высокотемпературной обработки водородом  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1].

Согласно данным электронной микроскопии, при обработке пропаном нити оксида алюминия сохраняются и имеют тот же диаметр, что и исходный аэрогель (5 нм).



## Литература

1. Маркова Е.Б., Красильникова О.К., Серов Ю.М., Курилкин В.В., Симонов В.Н. //1 Самоорганизация нанонитей оксида алюминия в полые нанотрубки в результате обработки водородом //Российские нанотехнологии, 2014, т.9, №7-8, с.48-53

## ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЕОПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Новикова Л.А.<sup>1</sup>, Богданов Д.С.<sup>1</sup>, Бельчинская Л.И.<sup>1</sup>, Колушек Д.<sup>2</sup>,  
Дусова Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8,

[chem@vglta.vrn.ru](mailto:chem@vglta.vrn.ru)

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

Новым семейством синтетических алюмосиликатных материалов, получаемых при щелочной активации алюмосиликатного сырья (зола уноса, природные глины, цеолиты, полевые шпаты и др.), являются геополимеры. При их производстве отсутствуют выбросы CO<sub>2</sub>, затраты минимальны, а прочностные показатели превышают таковые для других материалов, включая строительные материалы на основе портланд-цемента.

Аналогично цеолитам, кремне- [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> и алюмоокислородные [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> тетраэдры геополимеров образуют двух- и трехмерные сетки, избыточный отрицательный заряд которых компенсируется обменными катионами Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>. Однако, в отличие от цеолитов, структура геополимеров является в основном аморфной с примесями цеолитных фаз, соотношение между которыми сильно зависит от условий синтеза. Способность геополимеров прочно удерживать ионы тяжелых металлов используется для захоронения промышленных отходов.

Целью данной работы явилось изучение адсорбционных свойств геополимеров в водных растворах формальдегида, являющегося основным компонентом сточных вод деревообрабатывающей и мебельной промышленности.

Образцы G-14/100, G-3/130, G-Clin-3/130 получены гидротермальным синтезом из смеси (масс. %) метакаолина (41), NaAlO<sub>2</sub> (41) и воды (18) соответственно при 100°C (14 ч); 130°C (3 ч) и с наполнителем (2 масс.% природного клиноптилолита (Clin), Словакия), 130°C (3 ч).

Согласно кинетическим кривым (0.123 М р-р формальдегида, 20°C), время достижения адсорбционного равновесия составило 1 ч для G-14/100, G-3/130, G-Clin-3/130 и 0,5 ч для природного цеолита (Clin). При этом величина адсорбции (ммоль/г) возросла в ряду: Clin (0.67) < G-14/100 (0.95) < G-3/130 (1.25) < G-Clin-3/130 (1.67).

Максимум поглощения (в диапазоне 0.13-0.2 М), обнаруженный для всех образцов на экспериментальных изотермах адсорбции формальдегида, может быть отнесен к типу S5, согласно классификации Ч. Гильса, что говорит о сильном взаимодействии между молекулами адсорбата, а так же об изменении состояния растворённого вещества при повышении его концентрации. Действительно, в водных растворах молекулы формальдегида представлены в виде гидратной формы HO-CH<sub>2</sub>-OH, склонной к образованию димеров и полимеров (параформ).

Введение наполнителя (клиноптилолита) при синтезе геополимеров не изменяет диаметра пор (3,9 нм), а только увеличивает их долю, в результате чего возрастают объём пор (с 71, 9\*10<sup>-3</sup> до 97,3\*10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup>/г) и удельная поверхность алюмосиликатов (с 14 до 22 м<sup>2</sup>/г). Наибольшая адсорбционная ёмкость по формальдегиду получена для G-Clin-3/130 (1.62 ммоль/г), а наименьшая (0.72 ммоль/г) для образца Сin.

Отметим, что адсорбционная способность геополимеров к формальдегиду в его водных растворах оказалась в 2-2,5 раза выше, чем для других природных алюмосиликатов (глинистые минералы, цеолиты). Вероятнее всего, более высокие значения катионообменной ёмкости геополимеров (~5 ммоль/г) по сравнению с природным клиноптилолитом (~1.5 ммоль/г) или монтмориллонитом (~0.7 ммоль/г) могут способствовать большей адсорбции формальдегида в связи с их большим поляризующим воздействием.

# СЕЛЕКТИВНАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СЕТКАХ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СШИВАНИЯ

Сайфутдинов Б.Р.<sup>1</sup>, Даванков В.А.<sup>2</sup>, Цюрупа М.П.<sup>2</sup>, Петухова Г.А.<sup>3</sup>,  
Блинникова З.К.<sup>2</sup>, Ильин М.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет

443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, e-mail: sayf\_br@mail.ru

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Исследованию адсорбционных свойств сверхсшитых полистирольных сеток (СПС) в жидкофазных системах посвящено значительное число работ. Одним из направлений дальнейшего развития тематики, связанной с адсорбционными приложениями СПС, является применение в селективной адсорбции СПС с предельно высокими степенями сшивания. Они, в отличие от СПС с низкими и средними степенями сшивания, характеризуются повышенной жесткостью ажурной трехмерной сетки и специфическими донорно-акцепторными свойствами. Такие СПС представляют собой ранее не исследованный в качестве адсорбентов в селективной жидкофазной адсорбции класс полимерных адсорбционных материалов. В связи с этим не известны физико-химические закономерности, лежащие в основе адсорбции на этих адсорбентах, и, как следствие, не разработаны методы регулирования их адсорбционной селективности. Цель работы – исследование селективности адсорбции органических соединений из растворов на СПС с предельными степенями сшивания.

В работе исследованы адсорбционные свойства СПС во всем диапазоне изменения степени сшивания  $X$  от 100 до 500 %, определены значения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) органических соединений из растворов на таких СПС, изучена роль строения адсорбатов, состава и природы жидкой фазы в адсорбции на таких СПС. Все исследованные образцы СПС охарактеризованы методами СЭМ и методами измерения пористой структуры. Изучена роль степени сшивания СПС в энергетике адсорбции, найдены зависимости различных ТХА органических соединений от степени сшивания, установлено, что максимальные значения  $|\Delta_a G^*|$  для всех исследованных адсорбатов характерны для сеток с  $X = 100, 300$  и  $500$  %, т.е. для сеток с четным числом замещенных положений в бензольном кольце, в то время как минимальные

значения  $|\Delta_a G^*|$  свойственны сеткам с  $X = 200$  и  $400$  %, т.е. сеткам с нечетным числом замещенных положений. Ни один параметр пористой структуры СПС, измеренный различными методами, не способен описать зависимость ТХА от степени сшивания, что, вероятно, связано с разным механизмом адсорбции на сетках с различной сшивкой. Это подтверждается отсутствием компенсации энтальпии и энтропии при адсорбции на сетках с различающейся сшивкой. Максимальные значения  $|\Delta_a H^*|$  наблюдаются у сетки с  $X = 300$  %, при дальнейшем увеличении степени сшивания  $|\Delta_a H^*|$  либо увеличивается, либо уменьшается в зависимости от природы адсорбата, в то время как величины  $|\Delta_a S^*|$  максимальны для сеток с  $X = 200, 300$  или  $400$  %, в зависимости от природы адсорбата. В целом для различных ТХА характерны экстремальные зависимости от степени сшивания полимера. Проведено разделение модельных и реальных смесей органических соединений на сетках с  $X$  от  $100$  до  $500$  %.

*Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 14-03-00408-а и № 14-03-97077-р\_поволжье\_а), а также Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания (проект № 1288) и стипендии Президента России молодым ученым и аспирантам (проект № СП-134.2015.1).*

## **ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ХИТОЗАН ДЛЯ АДСОРБЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

**Красильникова О.К., Стерхов Н.В., Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю.,  
Хозина Е.В., Погосян А.С.**

*<sup>1</sup>ФГБУН ИФХЭ им. Фрумкина РАН, Россия, Москва,  
e-mail:krasilnikovaok@inbox.ru*

Ранее обнаружено, что монтмориллонитовая глина K10 (ACROS,  $S_{\text{БЭТ}}=265$  м<sup>2</sup>/г) является превосходным носителем для катализатора на основе нитрата железа (II) для окислительной десульфурзации дизельного топлива при комнатной температуре и атмосферном давлении [1]. Эта система позволяет полностью удалять алкилзамещенные дибензотиофены из дизельных топлив. Дальнейшее развитие исследований в этой области предполагает использование различных носителей, и, в частности, наиболее широко распространенных природных полимеров. Природный возобновляемый полимер хитозан модифицированный лиофильной сушкой был использован в данном исследовании в качестве такого носителя.

В результате лиофильной сушки были получены образцы, характеризующиеся более высокими величинами удельной поверхности пор по БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ), рассчитанными по изотермам адсорбции паров азота. Так, для хитозана воздушной сушки удельная поверхность по БЭТ составляет менее 0.01 м<sup>2</sup>/г. Для лиофильно высушенного хитозана, осажденного NaOH, удельная поверхность по БЭТ составляет 21.3 м<sup>2</sup>/г после откачки при нагревании до 100 °С [2]. Леофильно высушенный хитозан был обработан нитратом железа (II), и полученный катализатор был помещен в модельный раствор 4,6-диметилдибензотиофена (100 ppm) в декане на 20 минут при интенсивном перемешивании. Осадок отфильтровывали и в растворе определяли хроматографически степень

превращения по остаточному 4,6-диметилдобензотиофену. Показано, что 69% 4,6-диметилдобензотиофена в таких условиях удаляется из раствора.

Таким образом, увеличение удельной поверхности полимерных носителей открывает возможности для использования природных полимерных носителей в адсорбционно-окислительной десульфуризации топлив.

## **Литература**

- [1] Красильникова О.К., Стерхов Н.В., Серебрякова Н.В. Варма Р., Сикдар С., Способ глубокой окислительно-адсорбционной десульфуризации жидких углеводородных топлив и сорбенты для его осуществления, Патент РФ на изобретение № 2482162 от 20.05.2013 г.
- [2] Krasilnikova O.K., Solovtsova O.V., Khozina E.V., Grankina T.Y., Serebryakova N.V., Shinkarev S.M. Porous structure and adsorption behaviors of chitosan. Nova Science Publishers, Inc. NY. 2011. - 70 p.

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Гаркушина И.С.<sup>1</sup>, Писарев О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, В.О. Большой пр., 31, г. Санкт-Петербург, 199000, Россия;*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, кафедра медицинской физики, Политехническая ул, 29, г. Санкт-Петербург, 195251, Россия; [chrom79@yandex.ru](mailto:chrom79@yandex.ru)*

В докладе рассмотрены особенности структуры высокопроницаемых гетеросетчатых полимерных сорбентов, синтезированных посредством осадительной радикальной сополимеризации карбоновых кислот и различных поливинильных сшивающих агентов, а также использование этих сорбентов в препаративной хроматографии биологически активных веществ.

Показано, что неоднородные сетчатые структуры возникают при всех режимах взаимодействующих сомономеров. Они характерны для квазигелевых, макросетчатых и гетеросетчатых сорбентов и в наиболее отчетливой форме проявляются у макропористых сополимеров.

В случае термодинамически “хорошего” растворителя образуются малые микробулы, порядка нанометра, которые при сшивании образуют сетчатую структуру с расстояниями между наноглобулами того же порядка, что приводит к формированию макропористой структуры. Процесс сополимеризации происходит медленно, сопровождается значительной внутримолекулярной сшивкой, которая обуславливает циклизацию за счет «подвешенных» двойных связей.

В случае термодинамически “плохого” растворителя, несольватирующего сополимер, микроглобулы агломерируют в макропоры, что приводит к формированию макропористой структуры. Двойные связи расходуются эффективно уже до точки гелеобразования. Формированию гетеросетчатых и макропористых сополимеров способствует также увеличение введенного в полимерный сорбент кросс - агента. Повышенное содержание бифункционального мономера приводит к образованию относительно жестких структурно - устойчивых сшитых полимеров, которые характеризуются малым изменением степени набухания при изменении рН раствора.

При использовании кинетического эффекта селективности сорбции разработаны препаративные хроматографические методы получения компонентов пчелиного яда – мелиттина, фосфолипазы  $A_2$ , гидролитических ферментов дезоксирибонуклеазы, рибонуклеазы, трипсина и химотрипсина. Показано, что эффект кинетической селективности сорбции позволяет существенно повысить (по сравнению с традиционными методами препаративной хроматографии) как скорость, так и фактор разделения веществ.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-03-00862).*

## **СОРБЦИЯ РЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АМИНОМ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**Трошкина И.Д., Грехов А.П., Печень В.А., Веселова О.А., Ванин И.А.**  
*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение*

*высшего образования*

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

*125047, Москва, Миусская пл., 9,*

*E-mail: tid@rctu.ru*

В технологии рения широко используются экстракционные методы, основанные на применении третичных аминов. Ввиду низкого кларкового содержания этого металла при переработке сырья образуются разбавленные растворы [1]. При экстракционной очистке значительны потери экстрагента. Уменьшение их может быть связано с использованием импрегнатов на основе полимерных носителей, пропитанных экстрагентом.

Цель работы – получение и определение сорбционных характеристик аминосодержащих импрегнатов с введенными в них углеродными нанотрубками.

В работе использовали многослойные углеродные нанотрубки (“Таунит”), образцы которых получены на кафедре “Техника и технологии производства нанопродуктов” ФГБОУ ВПО ТГТУ, г. Тамбов, с использованием технологии и оборудования, описанного в [2].

В качестве третичных аминов применяли триоктиламин (Acros organics, США), а также технический триалкиламин (ТУ 95.866-81, Россия).

Для получения импрегнатов нанотрубки предварительно смешивали с ацетоном и/или амином и подвергали ультразвуковому озвучиванию. Полученной суспензией пропитывали полимерный носитель. После этого носитель промывали дистиллированной водой на вакуумном фильтре и высушивали до постоянного веса. После контактирования нанотрубок с ацетоном модифицированный носитель пропитывали амином с последующей промывкой и сушкой.

Сорбцию рения из модельных сернокислых растворов модифицированным нанотрубками аминосодержащим импрегнатом, полученным последовательным пропитыванием агентов осуществляли в статических условиях. Емкостные

свойства импрегната сопоставимы с сорбционными характеристиками при извлечении рения импрегнатом, содержащим триалкиламин, без нанотрубок.

Циклические испытания (3 цикла сорбции-десорбции) показали, что заметные изменения в устойчивости импрегнатов не наблюдаются.

### **Литература**

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
2. Burakov A., Romantsova I., Kucheroва A., Tkachev A. Removal of Heavy-Metal Ions from Aqueous Solutions Using Activated Carbons: Effect of Adsorbent Surface Modification with Carbon Nanotubes / Adsorption Science & Technology. 2014. Vol. 32. No 9. P.p. 737–747.

*Работа проведена при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).*

## СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Трошкина И.Д., Пьяе Пьо Аунг, Веселова О.А.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования*

*«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
125047, Москва, Миусская пл., 9,  
E-mail: tid@rctu.ru*

Для извлечения скандия, одного из наиболее рассеянных элементов периодической системы, используются сорбционные методы, основанные на применении катионитов и комплексообразующих сорбентов.

Среди последних выделяются твэкссы (твэкс-ФОР, твэкс-ДИОМФ и др.), сочетающие свойства сорбентов и экстрагентов [1]. Экстрагент в эти материалы вводится в процессе синтеза полимерной стиролдивинилбензольной матрицы. Менее сложным методом получения материалов такого типа является импрегнирование готовой полимерной матрицы экстрагентом.

Цель работы – определение емкостных и кинетических характеристик импрегнатов, содержащих фосфорорганические экстрагенты, для извлечения скандия из сернокислых растворов.

В качестве носителя импрегнатов использовали сверхсшитый полистирол, обладающий развитой нанопористой структурой с аномальным свободным объемом ( $0,7 \text{ г/см}^3$ ) и большой внутренней удельной поверхностью ( $1000\text{-}1500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [2]. Образцы импрегнатов, содержащих фосфорорганические экстрагенты (ди-2-этилгексилфосфорную кислоту, этилгексилфосфорную кислоту, фосфиноксид разнорадикальный) получены в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН (зав. лаборатории Даванков В.А.).

Сорбцию скандия из модельных сернокислых растворов полученными импрегнатами осуществляли в статических условиях.

Изучены равновесные и кинетические характеристики импрегнатов в процессе сорбции скандия в различных условиях: при изменении кислотности, а также состава раствора, в том числе наличия примесных ионов.

При сопоставлении сорбционных характеристик полученных импрегнатов и используемых в технологии скандия сорбентов выявлены условия наиболее эффективного применения импрегнатов на основе сверхсшитого полистирола.

### **Литература**

1. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes // Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials. CRC Press, 2008. P. 261–301.
2. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Structure and properties of hypercross-linked polystyrene the first representative of a new class of polymer networks // React. Polymer. 1990. V. 13. P. 27-42.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ С ФТОРПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф.

*НОЦ ФГБОУ ВПО «ТГТУ» - ОАО «Корпорация «Росхимзащита»*

*392000 Тамбов, ул. Советская, 106*

*E-mail:tamaris55@mail.ru*

Рассмотрен принципиально новый подход получения химического поглотителя известкового (хемосорбента) с применением фторполимеров в качестве связующего компонента сорбирующего материала.

Исследованы способы получения и физико-химические свойства такие, как структура, удельная поверхность, термостойкость, прочностные характеристики (пылевыведение), хемосорбционные свойства композиционных известковых поглотителей  $\text{CO}_2$  в динамических и статических условиях.

С использованием раствора фторполимера Ф-42В получены хемосорбенты на основе гидроксида кальция в форме листа, ленты, пластин, волокон и др. Появилась возможность получения методом электроформования волокнистого нетканого сорбирующего материала. Композиционные хемосорбенты в форме волокнистого материала имеют площадь удельной поверхности в 3 раза больше, чем листовые и гранулированные аналоги.

Волокнистая полимерная матрица придает хемосорбенту гибкость и пластичность, обеспечивает их стойкость к механической трансформации и компактированию. Волокна полимера при наложении друг на друга в процессе формования образуют макропоры. Последнее обстоятельство обеспечивает универсальность синтезируемых поглотителей с точки зрения возможности очистки воздушных потоков не только от вредных газов и паров, но и мелкодисперсных аэрозольных частиц и находящихся в воздухе нанообъектов.

Одной из причин потери активности известкового хемосорбента в процессе поглощения  $\text{CO}_2$  является недостаток свободной влаги, которая уносится с газовыми потоками с поверхности и из пор формованного поглотителя. Показана эффективность применения фторопластовой водной суспензии Ф-4ДВ в качестве модифицирующей добавки и связующего, что позволяет исключить из состава продукта щелочь, улучшить сорбционные, влагоудерживающие и прочностные характеристики, расширить области его применения.

Образцы хемосорбентов с фторполимерным компонентом не выделяют вредных примесей при нагревании до температуры 150 °С, отмечено значительное снижение или полное исключение пылевыведения листовыми материалами по сравнению с гранулированной формой поглотителя.

Сравнительные испытания разработанных композиционных поглотителей с известными зарубежными и отечественными хемосорбентами показывают, что они по скорости поглощения диоксида углерода в статических условиях превосходят серийные продукты, как минимум, в два раза.

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

## **АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДВУМЕРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ «ГАЗ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО»**

**Копытин К.А., Копытина Н.А., Быков Е.С., Парийчук М.Ю., Онучак Л.А.,  
Кудряшов С.Ю.**

*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королёва  
ул. Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086  
kirko87@inbox.ru*

Технологический и научный прогресс в настоящее время неразрывно связан с необходимостью создания новых материалов с улучшенным набором свойств и управляемой структурой. В связи с этим растет интерес к супрамолекулярным системам, структура которых формируется в процессе контролируемой самосборки. Сложной задачей является прогнозирование молекулярной архитектуры и свойств таких систем. В настоящее время сформировался большой банк данных по моделированию самоорганизующихся систем, однако, самосборка и самоорганизация на твердой поверхности в моно-, би- и полислоях остается малоизученной экспериментально и с трудом поддается компьютерному моделированию. Поэтому пока еще отсутствует возможность априорного прогнозирования структуры и свойств надмолекулярных систем, в частности, комплексов включения типа «гость – макроциклический хозяин» в объемных жидких фазах и на поверхности твердого тела. Основные экспериментальные работы, определяющие мировой уровень в области изучения невалентных взаимодействий и хиральной дискриминации в системах, содержащих макроциклические компоненты, например, циклодекстрины и их производные, связаны с исследованием изотропных объемных жидких фаз, содержащих низкомолекулярный растворитель.

Настоящая работа связана с изучением адсорбционных и селективных свойств супрамолекулярных бислойных структур на основе «жидкий кристалл – незамещенный  $\beta$ -циклодекстрин» и «полимер – незамещенный  $\beta$ -циклодекстрин», сформированных на химически и физически однородной углеродной поверхности, являющейся одним из часто используемых объектов моделирования адсорбции. Адсорбционные и селективные свойства полученных супрамолекулярных структур изучали методом газовой хроматографии, также проводили сравнение величин

термодинамических характеристик адсорбции с полученными ранее для монослоя незамещенного  $\beta$ -циклодекстрина, нанесенного на углеродный носитель.

Установлено, что использование полимеров и жидких кристаллов позволяет изменять структуру циклодекстринового слоя и, таким образом, управлять адсорбционными и селективными свойствами адсорбентов. Выявлено, что использование полимеров в бислое приводит к большей доступности макроциклической полости для адсорбирующихся молекул гостей, чем в случае монослоя циклодекстрина и бислоев на основе жидких кристаллов, что, в свою очередь, приводит к селективной адсорбции оптически активных изомеров. По-видимому, использование жидких кристаллов в бислоях приводит к сильной структурной упорядоченности слоя циклодекстрина за счет ассоциации молекул последнего, что ослабляет межмолекулярные взаимодействия «адсорбат – циклодекстрин» и снижает в целом энантиоселективность.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания по гранту № 4.110.2014/к*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНОК И АДсорБИРУЕМЫХ ИМИ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫМ МЕТОДОМ

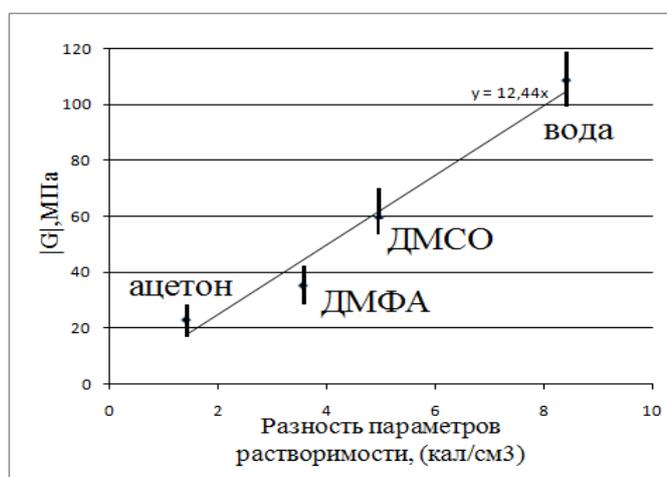
Симонов В.Н.<sup>1,2</sup>, Фомкин А.А.<sup>1</sup>, Власов Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 115409,  
Ленинский проспект, 31,  
simonov.valer@yandex.ru

<sup>2</sup>Национальный-исследовательский ядерный университет Московский инженерно-  
физический институт, РФ, Москва 115419, Каширское ш., 31

Проблема взаимодействия полимеров с активными жидкостями и их газообразной фазой чрезвычайно актуальна. В данной работе для исследования изменения упругих свойств покрытия из синтетического латекса, подвергаемого воздействию паров растворителя, используется пьезорезонансный метод [1].

Обнаружено, что пары ацетона и других растворителей перестраивают частоту системы «резонатор - латексная пленка» не в сторону понижения, как в случае материалов с высоким модулем упругости, а в сторону увеличения и на порядок сильнее. Эффект объясняется изменением упругих свойств пленки под влиянием растворителя. Причем, чем ближе параметр растворимости жидкости к параметру растворимости материала пленки, т.е. чем ближе их термодинамическая совместимость, тем сильнее изменяется модуль сдвига  $G$ . На приведенной фигуре показана зависимость модуля сдвига  $G$  латекса от разности параметров растворимости жидкости и латекса для ацетона, воды, диметилформамида (ДМФА), диметилсульфоксида (ДМСО). На воздухе модуль  $G$  латекса составляет 150МПа



Как видно из графика, изменение модуля сдвига при переходе от паров одной жидкости к воздуху или к парам другой жидкости является многократным. Полученные результаты свидетельствуют о том, что пьезорезонансный метод позволяет в оперативном режиме судить о термодинамической совместимости тех или иных полимерных пленок с различными растворителями, что открывает возможности к характеристике и аттестации пленок и растворителей. Кроме того, рассматриваемый эффект открывает новые возможности в областях построения химических сенсоров микроконцентраций паров активных жидкостей [2].

*Работа выполнена в рамках проекта №16-07-00097а, финансируемого Российским Фондом фундаментальных исследований.*

### **Литература**

1. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. Москва, Энергия, 1989г.
2. Симонов В.Н., Фомкин А.А., Власов Д.А. Измерение сорбции паров на композитной пленке «латекс-активный уголь» методом кварцевого микровзвешивания, Измерительная техника (в печати).

## МЕХАНИЗМЫ СВЯЗЫВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСКУССТВЕННЫМИ РЕЦЕПТОРАМИ

Полякова И.В.<sup>1</sup>, Писарев О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, В.О. Большой пр., 31, г. Санкт-Петербург, 199000, Россия; pol\_irina\_val@list.ru

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, кафедра медицинской физики, Политехническая ул, 29, г. Санкт-Петербург, 195251, Россия;  
chrom79@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных направлений в области создания высокоселективных сорбентов является синтез молекулярно импринтированных полимеров (МИПов) со свойствами искусственных рецепторов к широкому диапазону биологически активных веществ (БАВ).

Показано, что сравнительный анализ изотерм равновесной сорбции МИПами и соответствующими неимпринтированными аналогами - контрольными полимерами (КП) позволяет исследовать механизмы специфичного распознавания целевых БАВ, используемых в качестве молекул-шаблонов в ходе синтеза МИПов. Одновременно, на основе анализа констант распределения, а также термодинамических функций, рассчитываемых из температурных зависимостей изотерм сорбции, возможно изучение соотношения вкладов специфичного и неспецифичного связывания в общее изменение свободной энергии сорбции целевых БАВ МИПами при различных физико-химических условиях сорбции. Это позволяет оптимизировать как условия синтеза МИПов, так и условия селективной сорбции БАВ.

На примере анализа участков изотерм сорбции холестерина и глюкозы молекулярно импринтированными сорбентами на основе гидроксиэтилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля исследованы

(рис.1).

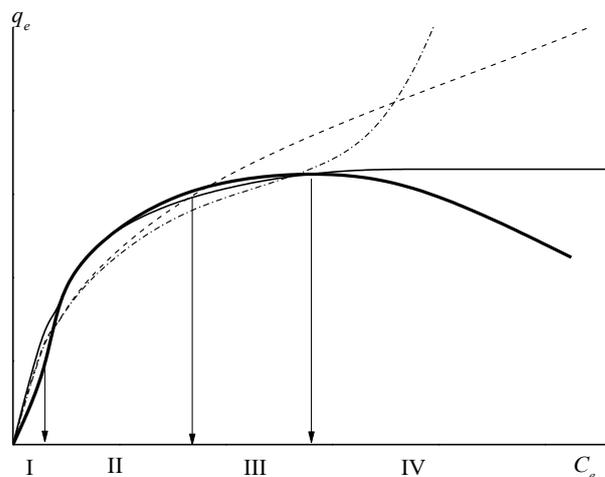


Рис.1. Анализ участков изотермы сорбции холестерина на молекулярно импринтированных сорбентах :  $q_e$  – равновесная сорбционная емкость,  $C_e$  – равновесная концентрация.

I - участок в диапазоне малых равновесных концентраций, описываемый законом Генри ( $q_e = KC_e$ ); II – участок, соответствующий росту емкости сорбции, он может быть описан изотермой Ленгмюра в случае сорбции сорбата на энергетически однородных сорбционных центрах или изотермой Фрейндлиха в случае неоднородного связывания; III – плато соответствуют максимальной сорбционной емкости; IV – плато может вырождаться в точку и переходить в нисходящую кривую (изотерма с максимумом) в результате ассоциатообразования холестерина в сорбционной среде, либо может переходить в восходящую кривую с формированием следующей ступени сорбции (модель БЭТ) в случае механизма сорбции по типу сорбат-сорбат в монослое.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-03-07968).*

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Стрельцова Е.А., Мазурик А.А.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра физической  
и коллоидной химии, Дворянская ул., 2, Одесса, 65082, Украина,  
e-mail: Elen\_streltsova@onu.edu.ua*

Изучение поведения смешанных систем поверхностно-активное вещество (ПАВ) – ПАВ, ПАВ – спирт как объектов нанохимии и коллоидной химии важно для установления механизма взаимодействия компонентов в наноструктурах, образованных на различных границах раздела фаз. Получение наноструктурных образований с контролируемыми коллоидно-химическими свойствами также важно и в прикладном аспекте, так как они широко используются в экологии, биотехнологии и различных технологических процессах.

Настоящее сообщение посвящено описанию и предсказанию свойств растворов смесей ионогенных ПАВ разного типа с неионогенными ПАВ (додецилсульфата натрия (ДДСН) с Твином-40 (оксиэтилированный монопальмитат сорбитана) и с Твином-60 (оксиэтилированный моностеарат сорбитана); хлорида додецилпиридиния (ХДДП) с Твином-40 и с Твином-60) в присутствии добавок неэлектролитов (низкомолекулярных спиртов) в рамках модели псевдофазного разделения. Применен известный подход Рубина-Розена, опирающийся на данные измерений поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ и их смесей. Он позволил количественно проанализировать состав и термодинамические характеристики смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор – воздух в системах бинарных смесей ПАВ. Для анализа влияния этилового и изопропилового спиртов на поверхностное натяжение индивидуальных и смешанных растворов Твинов с ДДСН использовали теоретическую аддитивную модель Файнермана-Миллера.

Исследования поверхностных свойств бинарных водных растворов ПАВ показали, что смеси в основном проявляют синергизм поверхностного натяжения на границе раздела фаз раствор – воздух. При этом эффект зависит от природы ионогенных ПАВ и максимален для разбавленных растворов смесей ХДДП – Твин-20. Расчет состава адсорбционных слоев показал, что при большом содержании

ионогенного ПАВ образуются смешанные слои состава, близкого к эквимолярному. При всех других соотношениях компонентов в растворе образуются адсорбционные слои, обогащенные Твинами, имеющими большую поверхностную активность. Значения параметра межмолекулярного взаимодействия отрицательны и зависят от природы полярной группы ПАВ и длины углеводородного радикала в молекуле Твина. Это свидетельствует о притяжении молекул (ионов) на границе раствор – воздух, которое больше для смеси ДДСН – Твин. Зависимости параметра взаимодействия и свободной энергии Гиббса адсорбции от мольной доли ионогенного ПАВ в растворе носят симбатный характер. Полученные данные позволили предположить механизмы образования смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор – воздух для систем ионогенное ПАВ – Твин.

Анализ полученных значений поверхностного натяжения индивидуальных и смешанных водно-спиртовых растворов Твинов и ДДСН показал, что в широкой области концентраций спиртов наблюдается практически полное совпадение экспериментальных и рассчитанных зависимостей  $\sigma = f(C_{спирта})$  как для двухкомпонентных систем (ПАВ + спирт), так и для трехкомпонентных систем (ПАВ<sub>1</sub> + ПАВ<sub>2</sub> + спирт). Небольшое отклонение, проявляющееся в уменьшении либо увеличении значений поверхностного натяжения растворов ПАВ, наблюдается при концентрациях спирта 2.5 и 3.75 моль/дм<sup>3</sup>.

## **РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАНА В СМЕСИ ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 323, 343 И 363К ДО ДАВЛЕНИЙ 40 МПА**

**Скибицкая Н. А., Прибылов А.А.\***

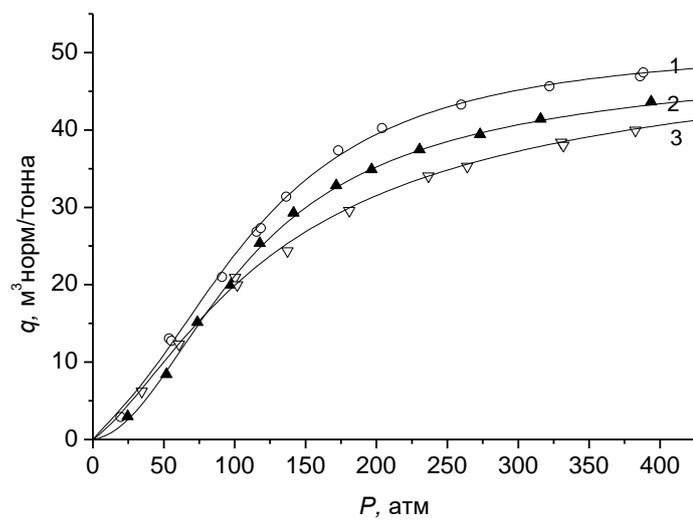
*Институт проблем газа и нефти РАН, ул. Губкина, дом 3;*

*\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991,  
Москва, Ленинский просп. 31, к.4, Факс: (495) 952 53 08,*

E-mail: pribylov\_34@mail.ru

Изучение сорбции метана на высокомолекулярных органических веществах, в частности на смеси парафинов имеет не только научный интерес, но имеет и чисто практическое значение. Хорошо известно, что в отложениях газоконденсатных месторождений помимо газопаровой фазы присутствуют высокомолекулярные соединения, такие как асфальтены, смолы, парафины, жидкие флюиды и другие компоненты. Поэтому, при оценке запасов газа в недрах газоконденсатного месторождения необходимо учитывать часть газа, поглощенную этими компонентами. Кроме того, оценка потенциальной газоносности позволяет создать научно обоснованную стратегию безопасной эксплуатации месторождения. Цель данной работы состояла в исследовании растворимости метана в смеси твердых парафинов при условиях, близких к условиям в продуктивных пластах газоконденсатных месторождений.

Измерение растворимости метана проводились при трех температурах 323, 343 и 363 К в диапазоне давления: 0.1÷400 атм. Результаты эксперимента приведены на рисунке.



Метан смесь парафинов

Рис. 1. Изотерма растворимости метана в смеси парафинов при трех температурах: 1:  $T=323$ , 2: 343 и 3: 363 К:

## ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ ИЗ ПЧЕЛИНОГО ПОДМОРА

**Артамонова С.Д.<sup>1</sup>, Шарнина Ф.Ф.<sup>2</sup>**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
119991 Москва, Ленинский пр. 31,*

*e-mail: [svetlana.artamonova@gmail.com](mailto:svetlana.artamonova@gmail.com)*

*Марийский государственный университет, 424000 Йошкар-Ола, Марий Эл*

Пчелиный подмор содержит комплекс биологически активных компонентов, среди которых меланин, хитин, хитозан и их производные проявляют уникальные биологические свойства (радио- и фотопротекторные, антиоксидантные, бактерицидные, гепатопротекторные и др). Поэтому актуальной задачей является разработка биотехнологических процессов их переработки и получение биологических компонентов и препаратов на их основе.

Разработана наиболее щадящая схема выделения хитина высокой чистоты из пчелиного подмора, обеспечивающая максимально полное удаление сопутствующих веществ (протеинов, пигментов, липидов, жиров, минеральных веществ) и сохранение нативных свойств продукта. Также описано получение меланопротеинового и хитин-меланинового комплексов. Строение и состав биополимеров идентифицированы методами ИК-Фурье-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, пиролитической газовой хроматографии и элементным анализом.

В технологии получения хитинсодержащих материалов немаловажной задачей является оценка их качества, химического состава и структурных свойств, а также возможность направленного изменения надмолекулярной структуры биополимера в процессе выделения, используя для этих целей различные средства и условия обработки.

В данной работе представлены возможности методов ИК-фурье-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и пиролитической газовой хроматографии для осуществления:

а) идентификации хитинсодержащих биополимеров, выделенных из различных источников (пчелиный подмор, ракообразные и высшие грибы), в сравнении со стандартами;

б) влияние условий обработки биомассы хитинсодержащего материала на характер связи между составными компонентами; в) контроля обработки биомассы материала в процессе выделения биополимера; с) определения содержания ацетамидных групп.



**Компания «НПК Русредмет»** разрабатывает новые технологические схемы для гидрометаллургических производств:

- по переработке редкометалльных концентратов;
- экстракционные схемы производства соединений редких, редкоземельных и цветных металлов, в том числе высокочистых;
- по очистке газовых выбросов различных производств от вредных химических веществ;
- по очистке жидких стоков химических производств от загрязнений;
- по извлечению целевых компонентов из техногенных отходов.

Русредмет производит надежное и эффективное оборудование из полимерных материалов, предназначенное для производств, в которых имеются процессы с использованием сильно агрессивных сред, а также производит изделия и технологическое оборудование из различных видов конструкционных сталей.

Компания разрабатывает технологические части проектов:

- гидрометаллургических производств;
- участков по очистке вентиляционных выбросов различных производств от вредных химических веществ;
- участков по санитарной очистке газов;
- участков по очистке сточных вод и утилизации ценных компонентов и твердых отходов редкометаллических производств и производств цветных металлов.

Производимое оборудование имеет все необходимые лицензии. Компания сертифицирована по ISO 9001 и входит в СРО.

Контактная информация:

ООО «НПК «Русредмет»

E-mail: [secretar@rusredmet.ru](mailto:secretar@rusredmet.ru)

Телефон: (812) 741-72-95, Факс (812)741-21-55

Почтовый адрес: 198320, РФ, Санкт-Петербург, Красное Село, Кингисеппское шоссе, 55

Сайт: [www.rusredmet.ru](http://www.rusredmet.ru)

 micromeritics®

**SY-LAB**

ООО «СИ-ЛАБ» – дочерняя фирма SY-LAB Geräte GmbH (Австрия)  
107150, Москва, ул. Бойцовая 27, офис 217 Тел. (495) 739-58-55, тел/факс (495) 739-58-56 E-mail: info@sy-lab.ru www.sy-lab.ru

**Приборы для анализа порошковых и пористых материалов,  
определения физических и каталитических свойств катализаторов.**

*Площадь поверхности*

*Пористость и распределение пор по размерам*

*Истинная и кажущаяся плотность*

*Размер частиц*

*Ртутная порометрия*

*Исследование активности катализаторов*



## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абазадзе М.Г. 183  
 Абдурахманов Э.Б. 161  
 Аверин А.А. 85, 91, 92  
 Азарова Т.А. 137  
 Айнетдинов Д.В. 89  
 Акулинин Е.И. 47, 49, 51  
 Алехина М.Б. 169  
 Анисимов М.В. 209, 211  
 Анучин К.М. 15, 103  
 Аристов Ю.И. 39, 41 53,  
 235  
 Артамонова С.Д. 293  
 Афинеевский А.В. 255  
 Афонский А.Б. 121  
 Ахметова К.С. 105  
  
 Бардышев И.И. 91, 92  
 Баркова М.И. 219  
 Батракова М.К. 151  
 Башева А.А. 121  
 Белецкая М.Г. 95  
 Бельчинская Л.И. 177, 209,  
 211, 269  
 Бервено А. В. 117  
 Бервено В. П. 117  
 Бешкенадзе И.А. 253  
 Блинникова З.К. 271  
 Богашов А.В. 117  
 Богданов Д.С. 269  
 Богданович Н.И. 37, 61, 75, 95  
 Бограчев Д.А. 27, 25, 89  
 Бондарева Л.П. 129  
 Бондаренко А.В. 171  
 Быков Е.С. 131, 283  
 Бунин И.Ж. 89  
 Буль Ж-К. 187  
 Бурмистрова Н.Н. 169  
 Буряк А.К. 93, 107, 109,  
 215  
 Бусев С.А. 243  
  
 Ванин И.А. 277  
 Везенцев А.И. 179  
 Вербин Д.С. 103  
 Вервикишко Д.Е. 57, 99  
 Веселова О.А. 277, 279  
 Виноградов А.Е. 111

Вирясов М.Б. 111  
 Виско С. 25  
 Власенко Е.В. 111  
 Власов Д.А. 285  
 Волков В.В. 85  
 Волощук А.М. 85, 91, 92  
 Вольпертс А. 99  
 Вольфкович Ю.М. 21, 25, 87,  
 89, 197  
 Воронцов П.С. 17  
 Воропаева Н.Л. 69, 73, 75, 77  
 Высоцкий В.В. 243  
  
 Габелиа Ц. С. 247  
 Габуня В.М. 183  
 Гадзаов А.Ф. 243  
 Галуцкая И.Ю. 201  
 Гаркушина И.С. 275  
 Герасимова Л.Г. 233  
 Гирник И.С. 53  
 Гладышев Н.Ф. 281  
 Гладышева Т.В. 281  
 Глущенко Ю.Г. 241  
 Гогаладзе М.А. 253  
 Гогуа Л.Д. 253  
 Гончарова И.С. 93  
 Горбунов А.М. 91, 92  
 Гордеева Л.Г. 235  
 Горшков В.И. 77  
 Горшкова Э.К. 77  
 Горшунова В.П. 213  
 Гоциридзе Г.Г. 121  
 Гранкина Т.Ю. 243, 267, 273  
 Грекова А.Д. 235  
 Грехов А.П. 277  
 Григоруца Н.В. 119, 123, 125  
 Григорьева Л.В. 199, 203  
 Гулина О.Н. 123, 125  
 Гуляева Т.И. 65  
 Гурьянов В.В. 121  
 Гущин Н.С. 137  
 Гынсарь И.Н. 271  
 Даванков В.А. 33  
 Давыдов В.Я. 199, 203  
 Далидович В.В. 245  
 Данилова М.Н.,  
 Дацко Т.Я. 185

Дворецкий Д.С.	47, 49, 51	Карпачев В.В.	73, 75, 77
Дворецкий С.И.	47, 49, 51	Кешелава Б.Ф.	183
Дзагания М.А.	165	Кацошвили Л.Л.	237
Дзязько Ю.С.	197, 201	Квернадзе Т.К.	247
Джапаридзе Л.К.	247	Киреев С.Г.	73
Джонге Л. Де.	25	Кировская И.А.	229, 231
Дмитриенкова А.Г.	107, 109	Кишибаев К.К.	69, 71, 105
До Май Тхиеу	149	Кларджеишвили Н.А.	163, 253
Добеле Г.В.	99	Климова О.В.	133
Долаберидзе Н.М.	163	Клюев В.А.	261
Долгачева С.О.	123, 125	Князева А.И.	225
Долиев Г.А.	257	Козлитин Е.А.	191
Дроздов В.А.	65	Колосенцев С.Д.	59
Дубинина Л.А.	81	Колушек Д.	269
Дударев В.И.	133	Кононенко Н.А.	89
Дударева Г.Н.	139	Колесникова Е.О.	121
Дударева О.В.	139	Колмаков С.А.	145
Дударева Ю.И.	133	Копытин К.А.	131, 283
Дусова Б.	269	Копытина Н.А.	283
		Кордзахия Т.Н.	165, 181
Емец В.В.	249, 263	Красильникова О.К.	243, 267, 273
Ефремов С.А.	69, 71, 105	Кривошапкин П.В.	237
		Кривошапкина Е.Ф.	237
Жоржолиани Н.Б.	253	Крюченкова Н.Г.	7, 13
		Кряжев Ю.Г.	65, 87
Заев Д.А.	149, 259	Кудряшов С.Ю.	29, 283
Зайцева Е.С.	17	Кузема И.К.	121
Залане З.	99	Кузнецова Л.Н.	61
Запевалова Е.С.	65	Кузнецова Т.А.	7, 13
Зарубо А.М.	237	Кузнецова Т.Ф.	137, 175, 237
Заугольникова А. Г.	129	Кузьмин В.И.	243
Зауташвили М.Г.	165, 181	Куклин Р.Н.	263
Зеленова Т.И.	73	Кулькова Т.А.	107, 109
Зеленцов В.И.	185	Курилкин А.А.	63, 75
Зильберман М.В.	223	Кустов Л.М.	205, 207 217, 219
		Кутепов Б.И.	167
Иванец А.И.	137, 175, 237		
Иванова Е.Н.	169	Лагунова Е.А.	61
Иванова Д.Э.	213	Ланин С.Н., ,	111
Ильин М.М.	217, 271	Ланина К.С.	111
Иринчинова Н.В.	139	Лапунина Т.В.	213
Исаева В.И.	217, 219	Ларин А.В.	83, 153
		Лексюкова К.В.	77
Кабулов А.Т.	71	Леонтьева Т.Г.	189
Казарин С.В.	119, 123, 125	Лизон Б.	107
Каменская И.В.	121	Лихолобов В.А.	65, 87
Каменская И.И.	121	Лознецова Н.Н.	261
Кардаш М.М.	89	Ломтадзе Н.О.	155
Караулов В.В.	119, 123, 125	Ломтадзе О.Г.,	155

Лукин М.В.	255	Полякова И.В.	287
Лупашку Т.	137	Полякова И.Я.	91, 92
Мазурик А.А.	289	Пирцхалава Н.В.	165
Макаревич Н.А.	23, 37, 43	Перлова Н.А.	197, 201
Малкин А.И.	261	Перлова О.В.	197, 201
Мамлеев В.Ш.	257	Петухова Г.А.	81, 91, 92, 93, 107, 109, 271
Манина Т.С.	63	Писарев О.А.	275, 287
Маркова Е.Б.	151, 267	Погосян А.С.	273
Маркомини А.	177	Подвязников М.Л.	59, 127, 147
Маслова М.В..	193, 225, 233, 241	Подколзина Е.А.	123, 125
Мельников А.А.	249	Поликарпов А.П.	265
Мельников В.П.	65	Полунин К.Е.	93
Меньщиков И.Е.	97, 103, 115	Полунина И.А.	83, 93
Милютин В.В.	89, 191, 195	Полякова И.Я.	91, 92
Мирдзвели Н.А.	163	Попова С.С.	251
Михаленко И.И.	149, 259	Постолаки Л.В.	137
Михалин А.А.	21, 89	Потапов С.В.	31
Мокшаев А.Н.	67	Прибылов А.А.	101, 115, 291
Моргун Н.П.	143, 145	Прозоров Д.А.	255
Морозова Е.М.	91, 92	Прозорович В.Г.	237
Мурдмаа К.О.	103	Прокудина Н.А.	83
Мухин В.М.	63, 67, 69, 73, 75, 77	Проценко О.А.	105
Настас Р.И.	137	Прусак П.А.	143
Наурызбаев М.К.	69, 71, 105	Пулин А.Л.	103
Небольсин В.А.	213	Пьяе Пьо Аунг	279
Некрасова Н.А.	191, 195	Пылинина А.И.,	245
Нечаев А.В.	241	Рабинович А.Б.	17
Нечипуренко С.В.	69, 71, 105	Рябина А.В.	239
Нижарадзе М.О.	163	Рябухова Т.О.	251
Нимон В.	25	Радкевич А.В.	237
Новиков А.К.	91, 92	Рахматкариев Г.У.	157, 159, 161, 187, 257
Новикова Л.А.	177, 211, 269	Рахматкариева Б.А.	161
Новотная В.А.	265	Рахматкариева Ф.Г.	157
Окишева Н.А.	251	Ревина А.А.	135, 243
Окунев Б.Н.	41, 53	Ресснер Ф.	177
Онойко А.Я.	81	Романенко К.А.	95
Онучак Л.А.	131, 283	Ростокин В.И.	55
Осадчая Т.Ю.	255	Рощина Т.М.	205, 207
Осипова Н.А.	247	Рыжук Н.Л.	233
Павлова И.Н.	167	Рычагов А.Ю.	21, 87, 89
Павлюченко П.Е.	65	Рычкова С.А.	111
Пальчик А.В.	197	Рябков Ю.И.	237
Панченко К.О.	119, 123, 125	Савенко В.И.,	261
Парийчук М.Ю.	283	Савка Ю.Д.	175
Пенцак Е.О.	117	Сазонова В.Ф.	197, 201
Печень В.А.	277	Сайфутдинов Б.Р.	141, 217, 271

Салех М.М.	259
Салуквадзе Э.Ш.	247
Самонин В.В.	59, 79, 127, 147
Самченко Н.А.,	147
Седлячек Я.	107, 109
Синьков И.Ю.	131
Симонов В.Н.	267, 285
Скибицкая Н.А.	291
Соколова А.А.	83
Соколова Н.П.	91, 92, 221
Соколовский П.В.	179
Солдаткина Л.М.	265
Соловей В.Н.	59, 79
Соловцова О.В.	265, 273
Сосенкин В.Е.	21, 89, 197
Спиридонова Е.А.	59, 79, 127
Стерхов Н.В.	273
Стрельцова Е.А.	289
Стриженов Е.М.	97
Суворова О.В.	135, 243
Схвитаридзе Р.Э.	183
Сырцова Д.А.	219
Тасибеков Х.С.	105
Тегина О.Я.	205, 207
Тепляков В.В.	219
Тетерин Д.В.	123, 125
Ткаченко О.П.	205, 207
Товбин Ю.К.	9, 17
Толмачев А.М.	7, 13, 15
Топоров Ю.П.	107, 261
Третьяков С.И.	37
Трошкина И.Д.	277, 279
Турдзеладзе М.Н.	183
Тытик Д.Л.	243
Угрозов В.В.	45
Уротадзе С.Л.	253
Устинов Е.А.	117
Филимонов С.Н.	67
Фирсова Л.А.	191
Фоменко М.А.	89
Фоменков П.Е.	7, 13, 15
Фомкин А.А.	15, 19, 27, 31, 97, 103, 113, 115, 151, 168, 285
Фридман А.Я.	91, 92
Хабалов В.В.	143, 145

Харитонов В.М.	103
Харитонов О.В.	191
Ходосова Н.А.	177, 211, 269
Хозина Е.В.	267, 273
Хохлова Т.Д.	227
Хрылова Е.Д.	59, 79
Цаплина С.А.	61
Цветнов М.А.	143, 145
Цивадзе А.Ю.	91, 92, 115, 151, 215, 221
Цинцкаладзе Г.П.	181, 183
Цицишвили В.Г.	163
Цюрупа М.П.	271
Чирков Ю.Г.	55
Чучин В.Н.	119
Чугунов А.С.	193
Шалвашвили Н.И.	155
Шарашенидзе Т.В.	181
Шарнина Ф.Ф.	293
Шевченко В.Г.	239
Ширяев А.А.	85
Школин А.В.	19, 27, 31, 97, 103, 115, 151
Школьников Е.И.	57, 99
Шония Н.К.	205, 207
Шутова А.А.	95
Эльтеков А.Ю.	35, 215
Эльтеков Ю.А.	35
Эльтекова Н.А.	35
Эприкашвили З.Г.	165
Эприкашвили Л.Г.	181
Эргашев О.К.	187
Ягодовский В.Д.	245
Яковлев В.Ю.	27
Якубов Й.Ю.	159
AUTHOR INDEX	
Bondarenko A.	173
Bondarenko V.	173
Kiselev A.	240
Konukova A.	240

**Pierpaoli M.**            **171**  
**Pre P.**                    **85**

**Rouzaud J.-N.**        **85**  
**Ruello M.L.**           **173**  
**Shevchenko V.**       **240**

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

	<b>ПАМЯТИ АКАДЕМИКА М.М. ДУБИНИНА</b>	<b>5</b>
1	<b>Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г., Фоменков П.Е.</b> ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИИ.	<b>7</b>
2	<b>Товбин Ю.К.</b> ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ АДсорбЕНТОВ И ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ	<b>9</b>
3	<b>Кузнецова Т.А., Фоменков П. Е., Крюченкова Н.Г., Толмачев А.М.</b> ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АКТИВНЫХ УГЛЯХ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	<b>13</b>
4	<b>Анучин К.М., Фоменков П.Е., Толмачев А.М., Фомкин А.А.</b> АДсорбЦИОННОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ МЕТАНА. РАСЧЁТ АДсорбЦИИ И ПЛОТНОСТИ МЕТАНА В УГЛЕРОДНЫХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ И НАНОТРУБКАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	<b>15</b>
5	<b>Зайцева Е.С., Воронцов П.Н., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К.</b> РАССЛАИВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО АДсорбАТА НА ОГРАНИЧЕННЫХ ПО РАЗМЕРАМ РАЗНЫХ ГРАНЯХ МИКРОКРИСТАЛЛА	<b>17</b>
6	<b>Школин А.В., Фомкин А.А.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК И МОЛЕКУЛ ЭТИЛЕНА	<b>19</b>
7	<b>Бограчев Д.А., Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Михалин А.А., Сосенкин В.Е.</b> РАЗРАБОТКА ОБЩЕЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЗАРЯДА – РАЗРЯДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ	<b>21</b>
8	<b>Макаревич Н.А.</b> УРАВНЕНИЯ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ И РАВНОВЕСНЫХ ИЗОТЕРМ РЕАЛЬНОЙ АДсорбЦИИ	<b>23</b>
9	<b>Вольфкович Ю.М., Бограчев Д.А., Виско С., Нимон В., Джонге Л. Де.</b> ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫЙ ЭЛЕМЕНТ С САЖЕВЫМ КАТОДОМ, ЗАЩИЩЕННЫМ ЛИТИЕВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ И ВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	<b>25</b>
10	<b>Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА АДсорБИРОВАННОГО ГЕЛИЯ В МОДЕЛЬНЫХ АДсорбЕНТАХ С ГРАФИТОБОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ	<b>27</b>
11	<b>Кудряшов С.Ю.</b> РАСЧЕТ АДсорбЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОДНОРОДНЫХ ПЛОСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ В ОБЛАСТИ ГЕНРИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО	<b>29</b>
12	<b>Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В.</b> ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДсорбЦИЕЙ АЗОТА И КИСЛОРОДА И ЕЕ ОПИСАНИЕ НА ОСНОВЕ ОБОБЩЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 6-Н	<b>31</b>
13	<b>Давыдов В.Я.</b>	<b>33</b>

	ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН АДСОРБЦИИ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ЭТИЛЕНА НА ГРАФЕНЕ	
14	<b>Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.</b> ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ ЖИДКОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ УРАВНЕНИЯМИ ТОЗМ	35
15	<b>Макаревич Н.А., Третьяков С.И., Богданович Н.И.</b> КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДОГО ТЕЛА	37
16	<b>Аристов Ю.И.</b> ТЕПЛО ИЗ ХОЛОДА – НОВЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ ЦИКЛ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛА: ОПТИМАЛЬНЫЙ АДСОРБЕНТ	39
17	<b>Окунев Б.Н., Аристов Ю.И.</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НОВОГО АДСОРБЦИОННОГО ЦИКЛА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛА «ТЕПЛО ИЗ ХОЛОДА»	41
18	<b>Макаревич Н.А.</b> АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ – КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИВИЗНЫ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ НА НЕПОРИСТЫХ И ПОРИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ	43
19	<b>Угрозов В.В.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ Pd/V/Pd КОМПОЗИТНУЮ МЕМБРАНУ	45
20	<b>Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХМЕРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ	47
21	<b>Акулинин Е.И., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И АДСОРБЦИИ АЗОТА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ	49
22	<b>Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И.</b> РАСЧЕТ ГАРАНТИРОВАННОГО ВРЕМЕНИ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ В ГЕРМЕТИЧНЫХ ОБИТАЕМЫХ ОБЪЕКТАХ	51
23	<b>Окунев Б.Н., Гирник И.С., Аристов Ю.И.</b> ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ СФЕРИЧЕСКОЙ ГРАНУЛОЙ СИЛИКАГЕЛЯ, ИНИЦИИРУЕМОЙ СКАЧКОМ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ	53
24	<b>Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.</b> ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЛАГООБМЕНА В ЗЕРНАХ ПОДЛОЖКИ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОГО (ВОЗДУШНОГО) ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, ТРАНЗИЕНТ ГАБАРИТНОГО ТОКА	55
25	<b>Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И.</b> МЕТОД ЛИМИТИРОВАННОГО ИСПАРЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ АНАЛИЗЕ МИКРОПОР	57
26	<b>Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Колосенцев С.Д., Соловей В.Н.,</b>	59

	<b>Хрылова Е.Д., Подвязников М.Л.</b> ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ	
27	<b>Лагунова Е.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А.</b> НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА	61
28	<b>Мухин В.М., Курилкин А.А., Манина Т.С.</b> ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕ-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ	63
29	<b>Кряжев Ю.Г., Мельников В.П., Запевалова Е.С., Павлюченко П.Е., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.</b> ВЫСОКОПОРИСТЫЙ НАНОКОМПОЗИТ С ГРАФЕНОПОДОБНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ВСТРОЕННЫМИ В УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ	65
30	<b>Мухин В.М., Мокшаев А.Н., Филимонов С.Н.</b> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ УПЛОТНЁННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХЧИСТОГО ГЕЛИЯ	67
31	<b>Кишибаев К.К., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Наурызбаев М.К.</b> СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА, ШУНГИТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОЧИСТКЕ ГАЗО-ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ОТ CO <sub>2</sub>	69
32	<b>Кабулов А.Т., Кишибаев К.К., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К.</b> УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗО-ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ОТ ТОКСИЧНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ	71
33	<b>Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Киреев С.Г., Зеленова Т.И., Карпачев В.В.</b> РАСТИТЕЛЬНЫЕ ЕЖЕГОДНО ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ОТХОДЫ И АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ИХ ОСНОВЕ	73
34	<b>Мухин В.М., Богданович Н.И., Воропаева Н.Л., Курилкин А.А., Карпачев В.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ СОЛОМЫ РАЗЛИЧНЫХ СЕЛЬХОЗКУЛЬТУР	75
35	<b>Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Горшков В.И., Горшкова Э.К., Гурьянов В.В., Лексюкова К.В., Карпачев В.В.</b> ПЕРЕРАБОТКА ПЕРВИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ В АКТИВНЫЕ УГЛИ КАК (НАНО)СТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	77
36	<b>Соловей В.Н., Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д.</b> МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ УГЛИ, СФОРМОВАННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ЖИДКОСТНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ	79
37	<b>Петухова Г.А., Дубинина Л.А., Онойко А.Я.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ	81
38	<b>Ларин А.В., Полунина И.А., Прокудина Н.А., Соколова А.А.</b> ВАРИАНТ ОЦЕНКИ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ	83
39	<b>Ширяев А.А., Pre P., Аверин А.А., Волощук А.М., Волков В.В., Rouzaud J.-N.</b> ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ	85

- ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, РЕНТГЕНОВСКОГО  
МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ И РАМАНОВСКОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ
- 40 **Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М., Кряжев Ю.Г., Лихолобов В.А.** 87  
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОД –  
УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЕГО  
ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ
- 41 **Вольфович Ю.М., Бограчев Д.А., Рычагов А.Ю., Михалин А.А.,** 89  
**Кардаш М.М., Кононенко Н.А., Айнетдинов Д.В., Фоменко М.А.,**  
**Сосенкин В.Е., Милютин В.В.**  
ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП АКТИВИРОВАННЫХ  
УГЛЕЙ И КАТИОНО-АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА  
ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ЕМКОСТНОЙ  
ДЕИОНИЗАЦИИ (ОПРЕСНЕНИЯ) ВОДЫ
- 42 **Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П.,** 91  
**Волощук А.М., Петухова Г.А., Горбунов А.М., Новиков А.К.,**  
**Полякова И.Я., Бардышев И.И., Аверин А.А.**  
СОРБЕНТ ИЗ ПОРИСТОЙ ТКАНИ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И СЛОЯ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ АКТИВНОГО УГЛЯ С  
ЭТАНОЛОЦИКЛАМНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПВХ
- 43 **Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю., Соколова Н.П., Морозова Е.М.,** 92  
**Волощук А.М., Петухова Г.А., Горбунов А.М., Новиков А.К.,**  
**Полякова И.Я., Бардышев И.И., Аверин А.А.**  
СТРОЕНИЕ И СОРБИЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СЛОЯ ИЗ  
АКТИВНОГО УГЛЯ И ЭТАНОЛАНИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВХ,  
ПРИШИТОГО К ПОРИСТОЙ ТКАНИ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
- 44 **Полунина И.А., Петухова Г.А., Гончарова И.С., Полунин К.Е.,** 93  
**Буряк А.К.**  
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ШУНГИТА
- 45 **Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Романенко К.А., Шутова А.А.** 95  
ФОРМИРОВАНИЕ АДСОРБИЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА.
- 46 **Стриженов Е.М., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Школин А.В.** 97  
ФОРМОВАНИЕ БЛОЧНЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ
- 47 **Вольпертс А., Добеле Г., Залане З., Вервикишко Д., Школьников Е.** 99  
СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ  
ДРЕВЕСИНЫ
- 48 **Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.** 101  
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ  
МИКРОПОРИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ
- 49 **Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л.,** 103  
**Харитонов В.М., Анучин К.М., Вербин Д.С.**  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА БЛОЧНОМ  
МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ
- 50 **Проценко О.А., Ефремов С.А., Кишибаев К.К., Ахметова К.С.,** 105  
**Нечипуренко С.В., Тасибеков Х.С., Наурызбаев М.К.**  
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ  
УГОЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ
- 51 **Кулькова Т.А., Дмитриенкова А.Г., Топоров Ю.П., Седлячек Я.,** 107  
**Лизон Б., Петухова Г.А., Буряк А.К.**  
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ - АКТИВНЫХ

	НАПОЛНИТЕЛЕЙ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА	
52	<b>Кулькова Т.А., Дмитриенкова А.Г., Седлячек Я., Петухова Г.А., Буряк А.К.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ	109
53	<b>Ланин С.Н., Рычкова С.А., Власенко Е.В., Виноградов А.Е., Вирясов М.Б., Ланина К.С.</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА	111
54	<b>Фомкин А.А.</b> АДСОРБЦИОННОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА	113
55	<b>Меньшиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Прибылов А.А., Школин А.В.</b> ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ АККУМУЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА С МИКРОПОРИСТЫМИ АДСОРБЕНТАМИ	115
56	<b>Бервено В.П., Бервено А.В., Устинов Е.А., Пенцак Е.О., Богашов А.В.</b> СОРБЕНТЫ ИЗ АНТРАЦИТА КУЗБАССА - МОЛЕКУЛЯРНОЕ СИТО, АККУМУЛЯТОР МЕТАНА - СТРУКТУРА, СВОЙСТВА.	117
57	<b>Чучин В.Н., Панченко К.О., Караулов В.В., Казарин С.В., Григоруца Н.В.</b> ПЕРСПЕКТИВЫ АДСОРБЦИОННОГО ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА	119
58	<b>Гущин Н.С., Башева А.А., Гоциридзе Г.Г., Афонский А.Б., Кузема И.К., Колесникова Е.О., Каменская И.В., Каменская И.И.</b> РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЗАПРАВКИ И ВЫДАЧИ ГАЗА ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗЦА МОБИЛЬНОГО АДСОРБЦИОННОГО ГАЗОВОГО ХРАНИЛИЩА	121
59	<b>Панченко К.О., Караулов В.В., Казарин С.В., Григоруца Н.В., Подколзина Е.А., Гулина О.Н., Долгачева С.О., Тетерин Д.В.</b> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА МАСШТАБИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ	123
60	<b>Панченко К.О., Караулов В.В., Казарин С.В., Григоруца Н.В., Подколзина Е.А., Гулина О.Н., Долгачева С.О., Тетерин Д.В.</b> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ИССЛЕДОВАНИЯ СТАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА	125
61	<b>Самонин В.В., Подвязников М.Л., Спиридонова Е.А.</b> СОРБЦИОННЫЕ УСТРОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ УПРАВЛЯЕМОЙ АДСОРБЦИИ	127
62	<b>Бондарева Л.П., Заугольникова А.Г.</b> СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНИОНОГЕННЫХ ПАВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД	129
63	<b>Быков Е.С., Копытин К.А., Синьков И.Ю., Онучак Л.А.</b> СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИСЛОЕМ «АССОЦИИРОВАННЫЙ	131

	СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – β-ЦИКЛОДЕКСТРИН» В УСЛОВИЯХ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	
64	<b>Климова О.В., Дударев В.И., Дударева Ю.И.</b> СОРБЦИОННАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI) В КОЛОННАХ С ЗАЖАТЫМ СЛОЕМ АДСОРБЕНТА	133
65	<b>Ревина А.А., Суворова О.В.</b> ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА АДСОРБЦИЮ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ	135
66	<b>Иванец А.И., Лупашку Т., Настас Р.И., Кузнецова Т.Ф., Азарова Т.А., Постолаки Л.В., Гынсарь И.Н.</b> ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МАРГАНЦА	137
67	<b>Дударева Г.Н., Иринчинова Н.В., Дударева О.В.</b> АДСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД	139
68	<b>Сайфутдинов Б.Р.</b> ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ИЗОМЕРНЫХ ДИПИРИДИЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ HYPERCARB™	141
69	<b>Цветнов М.А., Прусак П.А., Моргун Н.П., Хабалов В.В.</b> АДСОРБЦИЯ М-КСИЛОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ	143
70	<b>Цветнов М.А., Колмаков С.А., Моргун Н.П., Хабалов В.В.</b> АДСОРБЦИЯ О-КСИЛОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ	145
71	<b>Самченко Н.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В.</b> ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ МИКРОПРИМЕСЕЙ	147
72	<b>Заев Д.А., До Май Тхиеу (Вьетнам), Михаленко И.И.</b> АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В СИСТЕМЕ ХЛОРФЕНОЛ – С(Au,Cu,Ag)	149
73	<b>Маркова Е.Б., Батракова М.К., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю</b> НОВЫЕ КАРКАСНЫЕ МОФ-СТРУКТУРЫ $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$ НА УГЛЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ	151
74	<b>Ларин А.В.</b> ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЮИРОВАНИЯ МЕТАНА НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ $Cu_3(BTC)_2$	153
75	<b>Ломтадзе О.Г., Шалвашвили Н.И., Ломтадзе Н.О.</b> ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ КРЕМНИЙПОЛИМЕРОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА	155
76	<b>Рахматкариева Ф.Г., Рахматкариев Г.У.</b> ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ В ЦЕОЛИТАХ NaA И NaA(NaBO <sub>2</sub> )	157
77	<b>Якубов Й.Ю., Рахматкариев Г.У.</b> ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ <i>META</i> -КСИЛОЛА В H <sub>3,25</sub> ZSM-5	159
78	<b>Абдурахманов Э.Б., Рахматкариев Г.У., Рахматкариева Б.А.</b> ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ АММИАКА В ЦЕОЛИТЕ LiX.	161
79	<b>Цицишвили В.Г., Долаберидзе Н.М., Нижарадзе М.О., Мирдзвели Н.А., Кларджейшвили Н.А.</b> НОВЫЙ МЕЛКОДИСПЕРСНЫЙ ЦЕОЛИТНЫЙ АДСОРБЕНТ НА	163

	БАЗЕ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА	
80	<b>Кордзахия Т.Н., Эприкашвили З.Г., Зауташвили М.Г., Пирцхалава Н.В., Дзаганиа М.А.</b> ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ АДСОРБЦИОННОЙ КОЛОНКИ НА ДИНАМИКУ ПРОЦЕССА ОСУШКИ СПИРТОВ C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦЕОЛИТАМИ	165
81	<b>Павлова И.Н., Фомкин А.А., Кутепов Б.И.</b> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОДЕРЖАНИЯ КАТИОНОВ Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> и Zn <sup>2+</sup> В ЦЕОЛИТЕ LSX НА ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ	167
82	<b>Алехина М.Б., Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н.</b> АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АРГОНА И КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПИЛЛАРИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН	169
83	<b>Бондаренко А.В., Pierpaoli M.</b> ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ	171
84	<b>Bondarenko V., Ruello M.L., Bondarenko A.</b> THE EFFECT OF THERMO-ACID TREATMENT FOR ADSORPTIVE PROPERTIES OF CLAY-BASE MATERIALS	173
85	<b>Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И., Савка Ю.Д.</b> МАТРИЧНЫЙ ЭФФЕКТ МИЦЕЛЛИЗИРОВАННОГО ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛОСИЛИКАТОВ	175
86	<b>Новикова Л.А., Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Реснер Ф., Маркомини А.</b> ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ И ОСНОВНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ОСНОВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	177
87	<b>Везенцев А.И., Соколовский П.В.</b> ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ	179
88	<b>Цинцкаладзе Г.П., Шарашенидзе Т.В., Эприкашвили Л.Г., Зауташвили М.Г., Кордзахия Т.Н.</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТНОГО НАНОМАТЕРИАЛА, ОБОГАЩЁННОГО НИТРАТ ИОНАМИ, В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ	181
89	<b>Цинцкаладзе Г.П., Схвитаридзе Р.Э., Кешелава Б.Ф., Турдзеладзе М.Н., Габуния В.М., Абазадзе М.Г.</b> НОВЫЕ ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ НАНО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БЕТОНОВ.	183
90	<b>Зеленцов В.И., Дацко Т.Я.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИАТОМИТОМ	185
91	<b>Буль Ж-К., Эргашев О.К., Рахматкариев Г.У.</b> ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ВОДЫ В НИТРИТ СОДАЛИТЕ	187
92	<b>Леонтьева Т.Г.</b> СОРБЦИЯ РАДИОЦЕЗИЯ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫМИ ШЛАМАМИ ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ»	189
93	<b>Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А.</b> НОВЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ	191

	ПРИКЛАДНЫХ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ	
94	<b>Чугунов А.С., Маслова М.В.</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ФИЛЬТРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ЖРО.	193
95	<b>Некрасова Н.А., Милютин В.В.</b> НОВЫЕ ВИНИЛПИРИДИНОВЫЕ АНИОНИТЫ МАРКИ АХІОНІТ VPA	195
96	<b>Дзязько Ю.С., Вольфкович Ю.М., Перлова Н.А., Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Сосенкин В.Е., Пальчик А.В.</b> КОМПОЗИЦИОННЫЕ ИОНИТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ $UO_2^{2+}$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	197
97	<b>Далидович В.В., Григорьева Л.В.</b> ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МЕТОДА ФОРМОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФОСФОРНОКИСЛЫХ КАТИОНИТОВ ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДОВ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА	199
98	<b>Перлова О.В., Перлова Н.А., Дзязько Ю.С., Сазонова В.Ф., Галуцкая И.Ю.</b> РАВНОВЕСИЕ И МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI) ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНИТАМИ	201
99	<b>Григорьева Л.В., Далидович В.В.</b> СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ МЕЗОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ	203
100	<b>Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я., Ткаченко О.П., Кустов Л.М.</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ НА КРЕМНЕЗЕМАХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА	205
101	<b>Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я., Ткаченко О.П., Кустов Л.М.</b> РАЗЛИЧИЯ В АДСОРБЦИИ АЦЕТОНИТРИЛА НА СИЛИКАГЕЛЕ И АЭРОСИЛОГЕЛЕ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО РАССЕЯНИЯ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	207
102	<b>Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Анисимов М.В.</b> ВАРИАТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АЭРОСИЛА	209
103	<b>Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Анисимов М.В.</b> ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ЭНТАЛЬПИЮ СОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА КЛИНОПТИЛОЛИТОМ	211
104	<b>Горшунова В.П., Небольсин В.А., Иванова Д.Э., Лапунина Т.В.</b> ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ АЛЮМОГЕЛЯ	213
105	<b>Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.</b> АДСОРБЦИЯ ПАВ МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ	215
106	<b>Сайфутдинов Б.Р., Исаева В.И., Ильин М.М., Кустов Л.М.</b> ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЕ MIL-53(Al)	217
107	<b>Исаева В.И., Сырцова Д.А., Баркова М.И., Тепляков В.В., Кустов Л.М.</b> НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ	219

108	<b>Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю.</b> ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ	221
109	<b>Зильберман М.В.</b> ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФЕРРОЦИАНИДНО-СИЛИКАГЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ	223
110	<b>Князева А.И., Маслова М.В.</b> АНАЛИЗ ПОРОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СИСТЕМ	225
111	<b>Хохлова Т.Д.</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНОГО КОМПОЗИТА $Fe_2O_3/SiO_2$	227
112	<b>Кировская И.А.</b> НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИФФУЗНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕЛЛУРИДА ЦИНКА И СЕЛЕНИДА КАДМИЯ. ОБЪЕМНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	229
113	<b>Кировская И.А.</b> ХИМИЧЕСКОЕ, КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ, АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(ZnTe)_x(CdSe)_{1-x}$	231
114	<b>Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Рыжук Н.Л.</b> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО ИОНООБМЕННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА	233
115	<b>Гордеева Л.Г., Грекова А.Д., Аристов Ю.И.</b> КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ В ПОРАХ МАТРИЦ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОТЫ	235
116	<b>Иванец А.И., Прозорович В.Г., Кузнецова Т.Ф., Рябков Ю.И., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Кацошвили Л.Л., Радкевич А.В., Зарубо А.М.</b> СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕЗОПОРИСТЫМИ ОКСИДАМИ МАРГАНЦА	237
117	<b>Рябина А.В., Шевченко В.Г.</b> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АЗОТА НА ПОРОШКАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С РАЗНЫМ ТИПОМ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ	239
118	<b>Kiselev A., Shevchenko V., Konukova A.</b> ON SPLITTING OF THE CONDUCTION BAND OF MERCURY IN LIQUID STATE	240
119	<b>Нечаев А.В., Глущенко Ю.Г., Маслова М.В.</b> ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА	241
120	<b>Тытик Д.Л., Высоцкий В.В., Ревина А.А., Бусев С.А., Суворова О.В., Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К.</b> МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ, СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ И ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В НИХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА	243
121	<b>Данилова М.Н., Пылинина А.И., Ягодовский В.Д.</b> СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ЦЕЗИЙ-КОБАЛЬТ (НИКЕЛЬ)-ЦИРКОНИЯ СО	245

	СТРУКТУРОЙ NASICON	
122	<b>Джапаридзе Л.К., Габелиа Ц.С., Салуквадзе Э.Ш., Осипова Н.А., Квернадзе Т.К.</b> ИК – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ FE(III) И CO(II) С ФРУКТОЗОЙ	247
123	<b>Мельников А.А., Емец В.В.</b> СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АДсорбция ГАЛОГЕНИД ИОНОВ НА ЖИДКОМ (CD-GA)-ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ АЦЕТОНИТРИЛА	249
124	<b>Попова С.С., Рябухова Т.О., Окишева Н.А.</b> ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ	251
125	<b>Жоржوليани Н.Б., Бешкенадзе И.А., Уротадзе С.Л., Гогаладзе М.А., Кларджеишвили Н.А., Гогуа Л.Д.</b> ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ЦИТРАТОВ	253
126	<b>Лукин М.В., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А.</b> АДСОРБЦИЯ СУЛЬФИД ИОНА НА СКЕЛЕТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	255
127	<b>Мамлеев В.Ш., Долиев Г.А., Рахматкариев Г.У.</b> ТЕПЛОТЫ АДсорбции ПАРОВ ВОДЫ НА ДЕГИДРОКСИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ РУТИЛА	257
128	<b>Салех М.М. (Йемен), Заев Д.А., Михаленко И.И.</b> ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СУБСТРАТА НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИИ ХЛОРФЕНОЛОВ НА Pt	259
129	<b>Топоров Ю.П., Савенко В.И., Клюев В.А., Малкин А.И., Лознецова Н.Н.</b> РОЛЬ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ПАВ В ПРОЦЕССАХ МЕХАНОАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ	261
130	<b>Куклин Р.Н., Емец В.В.</b> ЭЛЕКТРОННЫЙ ФАКТОР СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДсорбции НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ – РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА	263
131	<b>Солдаткина Л.М., Новотная В.А., Поликарпов А.П.</b> ОПТИМИЗАЦИЯ АДсорбции АНТОЦИАНОВ ИЗ ЭКСТРАКТА АРОНИИ НА КАТИОНИТАХ	265
132	<b>Красильникова О.К., Маркова Е.Б., Гранкина Т.Ю., Соловцова О.В., Хозина Е.В., Симонов В.Н.</b> СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОВОЛОКНИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ АДсорбции ПРОПАНА	267
133	<b>Новикова Л.А., Богданов Д.С., Бельчинская Л.И., Колушек Д., Дусова Б.</b> ОЦЕНКА АДсорбЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЕОПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФОРМАЛЬДЕГИДА	269
134	<b>Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Цюрупа М.П., Петухова Г.А., Блинникова З.К., Ильин М.М.</b> СЕЛЕКТИВНАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ АДсорбция ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СЕТКАХ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СШИВАНИЯ	271
135	<b>Красильникова О.К., Стерхов Н.В., Соловцова О.В., Гранкина Т.Ю., Хозина Е.В., Погосян А.С.</b> ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ХИТОЗАН ДЛЯ АДсорбЦИОННО-ОКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА	273

136	<b>Гаркушина И.С., Писарев О.А.</b> ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	275
137	<b>Трошкина И.Д., Грехов А.П., Печень В.А., Веселова О.А., Ванин И.А.</b> СОРБЦИЯ РЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АМИНОМ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	277
138	<b>Трошкина И.Д., Пьяе Пьо Аунг, Веселова О.А.</b> СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ	279
139	<b>Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф.</b> ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ С ФТОРПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ	281
140	<b>Копытин К.А., Копытина Н.А., Быков Е.С., Парийчук М.Ю., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю.</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДВУМЕРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ «ГАЗ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО»	283
141	<b>Симонов В.Н., Фомкин А.А., Власов Д.А.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНОК И АДСОРБИРУЕМЫХ ИМИ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫМ МЕТОДОМ	285
142	<b>Полякова И.В., Писарев О.А.</b> МЕХАНИЗМЫ СВЯЗЫВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСКУССТВЕННЫМИ РЕЦЕПТОРАМИ	287
143	<b>Стрельцова Е.А., Мазурик А.А.</b> ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	289
144	<b>Скибицкая Н. А., Прибылов А.А.</b> РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАНА В СМЕСИ ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 323, 343 И 363К ДО ДАВЛЕНИЙ 40 МПа	291
145	<b>Аргамонова С.Д., Шарнина Ф.Ф.</b> ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ ИЗ ПЧЕЛИНОГО ПОДМОРА	293
146	<b>ООО «НПК РУСРЕДМЕТ»</b>	295
147	<b>ООО «Си-Лаб»</b>	296
148	<b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ</b>	297
149	<b>СОДЕРЖАНИЕ</b>	302