

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**

**Всероссийская конференция
с участием иностранных ученых**

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ,
Пористости и адсорбционной селективности
и**

International Symposium

**MODERN PROBLEMS OF ADSORPTION THEORY, POROSITY, ADSORPTION
SELECTIVITY**



**under the Project ECONANOSORB PIRSES-GA-2011-295260
Seventh Framework Program Marie Curie Actions**

**Материалы Всероссийской конференции
с международным участием
и симпозиума**



**14-18 апреля 2014 года
Москва - Клязьма**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

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



Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности.

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
с участием иностранных ученых

и

International Symposium

**MODERN PROBLEMS OF ADSORPTION THEORY, POROSITY, ADSORPTION
SELECTIVITY**



**under the Project ECONANOSORB PIRSES-GA-2011-295260
Seventh Framework Program Marie Curie Actions**

**14-18 апреля 2014 года
Москва, Россия**

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

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

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

Всероссийская Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект № 14-03-06004.

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

КАПИЛЛЯРНОЕ ИСПАРЕНИЕ – НОВОЕ ЯВЛЕНИЕ В ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

А.И. Русанов

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. E-mail: rusanov@AR1047.spb.edu

Открытая более века назад капиллярная конденсация (КК) хорошо известна в теории и практике адсорбции в пористых телах. Капиллярное испарение (КИ) – сравнительно новое явление, изучение которого еще только начинается. Суть его состоит в том, что при образовании пор в твердом теле, находящемся в несмачивающей жидкой среде, последняя не проникает внутрь пор, и там образуется вакуум, куда сама жидкая среда немедленно испаряется. В обоих случаях внутри пор происходит фазовый переход (конденсация или испарение) и образуется двухфазная система жидкость–пар с соответствующей межфазной границей. Ее форма определяется природой и шириной поры в сочетании с краевыми условиями смачивания (величиной краевого угла θ). В случаях полного смачивания ($\theta = 0$) или полного несмачивания ($\theta = \pi$) межфазная поверхность образует мениск, обращенный своей выпуклой стороной ко дну поры и вогнутой – к устью поры. Первые теории КИ [1] оперировали с щелевыми или цилиндрическими порами. Мы рассматриваем случай клиновидной поры.

В клиновидной поре поверхность мениска является цилиндрической, и капиллярная разность давлений дается формулой Лапласа

$$p^\alpha - p^\beta = \gamma / r,$$

где p – гидростатическое давление, γ – поверхностное натяжение, r – радиус кривизны разделяющей поверхности в данной ее точке, символ α относится к фазе с вогнутой стороны поверхности (где давление больше; α – газовая фаза в случае КК и жидкая фаза в случае КИ), а символ β – к фазе, находящейся с выпуклой стороны поверхности и заполняющей носик поры. В случае КИ p^β – равновесное давление пара жидкости при данной температуре, а p^α можно приравнять атмосферному давлению, если пористое тело находится в жидкости на небольшой глубине. Зная поверхностное натяжение жидкости γ , мы тогда можем рассчитать радиус кривизны разделяющей поверхности независимо от характеристик поры. Для воды при 20° это дает $r = 730$ нм. По сравнению с капиллярной постоянной воды этот радиус мал, и, значит, можно пренебречь влиянием гравитационного поля и считать цилиндрическую поверхность мениска круговой (с постоянным радиусом для всех точек поверхности). С другой стороны, полученное значение радиуса выходит за границы нанометрового диапазона, а это значит, что можно пренебречь и поверхностными силами и решать всю задачу в рамках классической теории капиллярности. Этот вариант теории и предлагается в данном сообщении.

Сначала устанавливаются условия вхождения мениска в пору $\theta < \pi/2 - \phi$ (КК) и $\theta > \pi/2 + \phi$ (КИ), которые связаны не только с краевым углом θ , но и с углом клиновидной поры 2ϕ . Затем рассчитывается координата мениска внутри поры. Следующим шагом является исследование влияния температуры на положение мениска.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ “Ведущие научные школы Российской Федерации” № НШ-2744.2014.3 и грантов РФФИ № 12-03-00473 и № 13-03-01081.

1. R. Evans, Fluids adsorbed in narrow pores: phase equilibria and structure. J. Phys.: Condens. Matter 2 (1990) 8989–9007.

DUBININ'S THEORY AND THE PREDICTION OF WATER ADSORPTION BY ACTIVE CARBONS: SOME NEW ASPECTS

F. Stoeckli

Physics Department, Neuchatel University, Switzerland

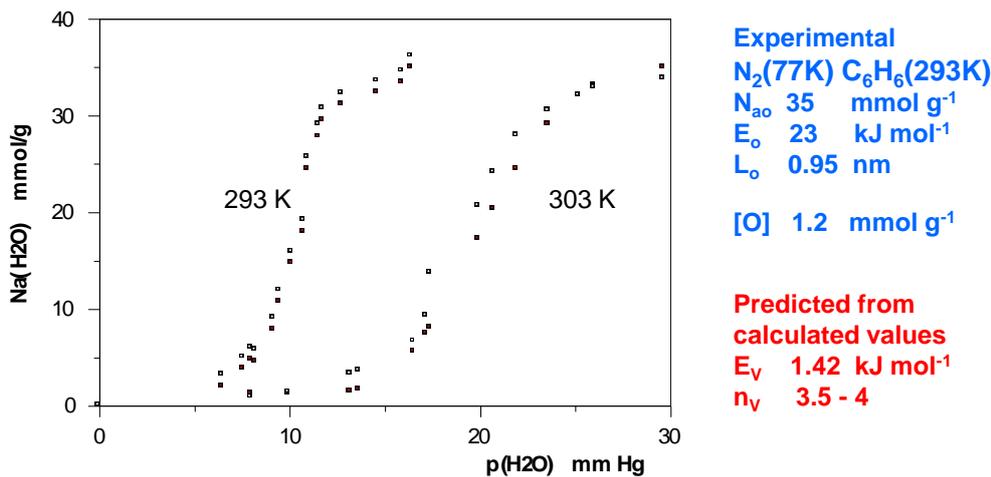
Fritz.Stoeckli@unine.ch

Water adsorption by active carbons can be described by Dubinin's theory for the volume filling of micropores. Basically, the overall type IV isotherm is the sum of type I and V Dubinin-Astakhov isotherms reflecting specific (I) and non-specific (V) adsorptions,

$$N_a(p/p_s) = N_{ao}(I)\exp(-(A/E_I)^{n_I}) + N_{ao}(V)\exp(-(A/E_V)^{n_V})$$

Here we show how it can be predicted with a good approximation on the basis of parameters E_o and W_o of the classical Type I isotherm, given by $N_2(77\text{ K})$ or $C_6H_6(293\text{ K})$, and on the amount of hydrophilic centers $[O](\text{meq g}^{-1})$. Exponent n_V of the type V isotherm reflects both its slope and the width of the pore size distribution. An empirical correlation is suggested for n_V , in order to predict its value.

Our analysis is based on 17 microporous carbons with average pore widths $0.65 < L_o < 1.65\text{ nm}$ and 5 to 50% of water attached to the hydrophilic centers. The correlations reported here have been validated by predicting the water isotherms of independent carbons such as AY-46, supplied by M.M. Dubinin in 1983
exp (□) calc (■)



Since the determination of the water isotherm is time-consuming, the present approach is of relevance to filtration technology. There, it can provide a good estimate of the shape and the position of the overall isotherm at different temperature, as implied by Dubinin's theory.

ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ

А.А. Фомкин

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

Важным звеном в системах альтернативной и водородной энергетики является проблема хранения и транспортирования энергетически важных газов - метана, синтез газа, биогаза, водорода. Современные способы хранения и концентрирования этих газов в сжатом виде при высоких давлениях, ожиженном состоянии при низких температурах, химически связанном состоянии, обладают существенными недостатками из-за высокой пожаро- и взрывоопасности, постоянных потерь газа из-за выкипания, высоких энергий, необходимых для разрушения химической связи.

В отличие от таких систем, хранение газов в адсорбированном состоянии обладает рядом преимуществ. При одном и том же количестве вещества в системе, давление уменьшается в несколько раз. При этом время хранения не ограничено. Процессы адсорбции-десорбции обратимы, а энергетика процессов имеет порядок теплоты конденсации. Наиболее активными являются микропористые адсорбенты, в которых поры соизмеримы с размерами пор молекул сорбируемого газа, а удельная поверхность превышает $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Как правило, микропористые адсорбенты стабильны (активные угли, цеолиты и др.) и выдерживают порядка 10^6 циклов сорбции-десорбции. Важным свойством таких систем является повышенная пожаро- и взрывобезопасность из-за того, что газ находится в сильно диспергированном связанном состоянии, что предотвращает возможность объемного взрыва.

В работе исследована энергетика адсорбционных систем при высоких давлениях до 20 МПа. Показана температурная зависимость интегральной теплоты адсорбции от величины адсорбции и температуры. Рассчитаны зависимости максимальной плотности интегральной теплоты от структурно-энергетических параметров сорбентов. Методом молекулярной динамики получены зависимости распределения плотности вероятности позиционирования молекул по ширине модельных микропор.

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ.

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

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.

Ломоносова, e-mail: amtolmach@yandex.ru

В связи с разработкой оптимальных условий для адсорбционного концентрирования газов необходимы уравнения для описания изотерм адсорбции и термодинамические характеристики адсорбционных систем.

В докладе представлены модифицированные уравнения Дубинина-Радушкевича и Толмачева-Арановича, в которых стандартные давления (P^*) находятся линейной экстраполяцией логарифма давления насыщенного пара от температуры в закритическую область температур, и результаты описания изотерм адсорбции газов (метана, азота, кислорода, ксенона, криптона, двуокиси углерода) на микропористых активных углях ПАУ-10 и АУК и цеолитах в широком интервале температур больших критических.

С использованием равновесно согласованных стандартных состояний компонентов в адсорбционной ($a_0(T)$) и газовой ($P^*(T)$) фазах в рамках стехиометрической теории адсорбции (СТА) [1,2] рассчитаны стандартные термодинамические функции для адсорбции различных газов на активных углях и цеолитах и зависимости дифференциальных теплот адсорбции при постоянных a или a/a_0 от температуры и степени насыщения адсорбционной фазы адсорбатом.

Отмечено, что дифференциальные теплоты, рассчитанные в рамках (СТА) хорошо согласуются с данными, полученными с использованием уравнения Фомкина.

1. Толмачев А.М. // Адсорбция газов, паров и растворов. 2012. Изд-во Граница. Москва. 239 с.
2. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.

ВОПРОСЫ РАЗРАБОТКИ АЛГОРИТМА ДЛЯ АНАЛИЗА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО В УЗКИХ ПОРАХ

Ю.К. Товбин, А.Б. Рабинович, П.С. Воронцов

ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», 105064 Москва, пер. Обуха, д.3 – 1/12, стр. 6

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

Рассмотрены проблемы разработки алгоритма для численного анализа фазового перехода жидкость – твердое в узких щелевидных порах. Сложность задачи определяется существованием двух ветвей изотерм адсорбции для твердого кристалла и жидкой фазы адсорбата. Численный метод для решения задачи о распределении молекул при низких температурах в неоднородном поле поверхностного потенциала внутри щелевидных пор основан на решении интегрального уравнения на локальную величину постоянной решетки в кристалле.

Величина постоянной решетки в зависимости от влияния потенциала стенки: в случае слабого влияния постоянная решетки практически остается неизменной для всего твердого тела, в случае слабого влияния потенциала стенки возможно изменение постоянной решетки как в случае когерентных границ раздела фазовых переходов в объемной фазе. Поиск параметра решетки в неоднородных системах стартует с ранее найденных значений для параметра решетки в объемной фазе.

Наиболее сложным является случай неоднородных стенок пор, обладающих структурно-неоднородными поверхностями. В данном случае большая вероятность реализации аморфного состояния адсорбата в силу несоразмерности шероховатой поверхности стенки поры и размера адсорбата.

Важной особенностью расчета изотерм адсорбции является точность учета колебательных движений частиц адсорбата. Коллективные движения в твердом теле возможно оценить в рамках приближения Дебая. Рассмотрено влияние роли колебательных движений в дефектных кристаллах объемной фазы за счет учета дальнедействующих взаимодействий между разными вакансионными кластерами. Аналогичные оценки сформулированы для разработки экспрессных методов расчета коллективных колебательного движения адсорбата в паро - жидкостном состоянии в объемной фазе и внутри щелевидных пор.

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

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ АДсорБАТА В УЗКИХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ

Ю.К. Товбин, Е.Е. Гвоздева, А.Б. Рабинович

ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», 105064 Москва, пер. Обуха, д.3 – 1/12, стр. 6

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

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

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

Эта теория была обобщена на щелевидные поры [5]. Дополнительное влияние оказывает потенциал стенок пор. В данной работе приводятся результаты исследования колебательных движений адсорбата в узких щелевидных порах. Разработан численный метод для решения задачи о распределении молекул при низких температурах в неоднородном поле поверхностного потенциала на открытой поверхности и его обобщения на задачу о распределении молекул при низких температурах внутри щелевидных пор.

Исследовано влияние энергии связи адсорбент – адсорбат и ширины поры на изотермы адсорбции и условия реализации фазового перехода расщепления адсорбата.

Получено, что учет колебаний приводит в области больших заполнений к смещениям изотерм адсорбции в координатах химический потенциал – плотность к большим значениям давления пара. Это связано с необходимостью дополнительного «сжатия» пара для перевода его в адсорбированное состояние, обладающего повышенной кинетической энергией.

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ В МИКРОПОРАХ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

А.И. Власов

Пенза, e-mail: vlasovai@bk.ru.

Уравнение изотермы адсорбции для системы независимых микропор имеет вид [1]

$$\frac{N(p)}{B} = \frac{\sum_0^m \frac{n}{n!} \cdot \left(\frac{p}{kT}\right)^n \cdot Q_n}{\sum_0^m \frac{1}{n!} \left(\frac{p}{kT}\right)^n \cdot Q_n} \quad (1)$$

В работе [2] была предложена методика расчета конфигурационных интегралов Q_n этой формулы методом интегрирования по параметру, который «выключает» потенциал взаимодействия между «частицами» адсорбата. При реализации метода потенциал взаимодействия между частицами адсорбата должен быть конечным в «области нуля». «Мягкий» потенциал, предложенный в работе [2] плохо работает в области высоких заполнений (особенно для микропор пониженной размерности - щелевой микропоры). Удачным следует признать потенциал вида

$$U(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right) & \text{if } r > r_m \\ U_m \left(3 - \frac{6}{5} \left(\frac{r}{r_m}\right)^2 - \frac{4}{5} \left(\frac{r}{r_m}\right)^{12} \right) & \text{if } r < r_m; \quad U_m = U(r_m) \end{cases} \quad (2)$$

При расчете адсорбции на модельной системе интересным является возможность аппроксимация «экспериментальных» данных (результатов численного эксперимента) эмпирическим уравнением Дубинина-Астахова [3]

$$a = \frac{W_0}{V} \exp \left(- \left(\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{p_s}{p} \right) \right)^n \right). \quad (3)$$

Для модельной системы это уравнение должно быть записано в виде

$$N = N_m \exp \left(- \left(\frac{kT/\varepsilon}{E/\varepsilon} \cdot \ln \left(\frac{p_m}{p} \right) \right)^n \right). \quad (4)$$

В этом уравнении: N_m – максимальное число частиц в полости, E/ε – безразмерная удельная характеристическая энергия (на 1 частицу), $p \rightarrow p \cdot \sigma^3 / \varepsilon$ и $p_m \rightarrow p_m \cdot \sigma^3 / \varepsilon$ «приведенные» безразмерные давления «пара» адсорбата (p_m - давление соответствующее максимальной адсорбции). Результаты численного эксперимента (в интервале $kT/\varepsilon (0,5 \rightarrow 2,0)$) хорошо описываются уравнением (4). Вторым интересным результатом исследования является линейность изостер. Несоответствие с теорией ТОЗМ выражается в температурной зависимости параметров E и n (отсутствие температурной инвариантности).

Литература

1. В.А. Бакаев. К вопросу о статистической термодинамике адсорбционного равновесия для цеолитов. ДАН, 1966, т. 167, № 2, с. 369-372.
2. А.И. Власов. Изотерма адсорбции. Интегрирование по параметру в методе Монте-Карло. Современные проблемы адсорбции. Материалы XI Международной конференции, 24-28 октября 2011 г. Москва, с. 28.
3. Дубинин М.М., Астахов В.А. – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 5-21.

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ АДСОРБЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ

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

Для решения задач аккумуляции энергетически важных газов, необходимо учитывать степень развития поверхности адсорбента, его химическое состояние и достаточность объема порового пространства. Наилучшим образом, поставленным требованиям, соответствуют нанопористые углеродные адсорбенты. Однако до настоящего времени эффективные адсорбенты для хранения метана и водорода не разработаны. В работе [A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, etc. // Nature. 1997. V.386. P.377.] было предложено использовать углеродные нанотрубки. Однако расчеты и измерения адсорбции газов внутри открытых нанотрубок и на их поверхности показали, что такие структуры не обеспечивает требуемой объемной плотности аккумуляции вещества. Для повышения адсорбционной емкости требуется обеспечить «укладку» нанотрубок с зазорами, характерными для микропористой структуры. В связи с этим в работе предложен подход численного моделирования самоорганизующихся адсорбционных структур методом молекулярной динамики на основе углеродных нанотрубок и молекул координаторов. Для исследования были выбраны однослойные углеродные нанотрубки, диаметром ~ 10 Å и длиной ~ 50 Å. В качестве молекул координаторов были выбраны нормальные и ароматические углеводороды (*n*-пентан, *n*-гексан, бензол, и нафталин). Температура исследованных систем 298 К. Расчеты проводились при помощи пакета TINKER с силовым полем OPLS-AA. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 1 фс, мгновенные снимки получали каждые 1000 фс. Ячейка моделирования представляла собой куб с гранями 100 Å. Результаты расчета показали, что при адсорбции молекул координаторов между нанотрубками, образуется структура в виде «пучка». Расстояния между боковыми поверхностями нанотрубок определяется ориентацией молекул координаторов, их межмолекулярным взаимодействием с нанотрубками, рис. 1.

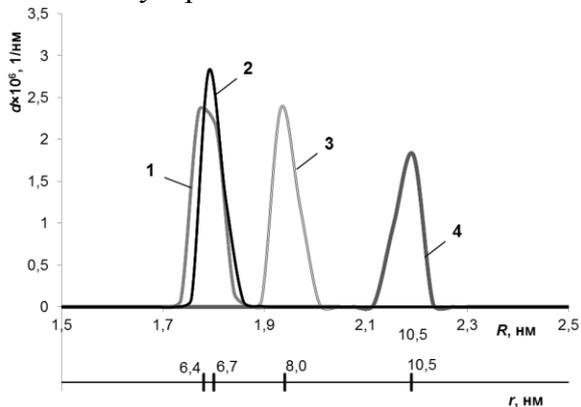


Рис. 1. Плотность вероятности нахождения углеродных нанотрубок, ассоциированных молекулами координаторами *n*-C₅H₁₂, *n*-C₇H₁₆, C₆H₆, C₁₀H₈, относительно друг друга d , 1/нм, от расстояния R , нм, отсчитанного по центрам масс нанотрубок, и в зависимости от средней полуширины образованной микропоры r , нм.

Таким образом, использование для организации нанотрубок молекул координаторов, имеющих различную структуру, открывает возможность создания принципиально новых микропористых систем на основе углеродных нанотрубок. Характерной особенностью таких систем является возможность прогнозирования пористой структуры еще на стадии синтеза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Проект 12-03-00188а.

ТРАНСМЕМБРАННЫЙ ПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ ДВУХСЛОЙНУЮ МЕМБРАНУ В СЛУЧАЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ.

В.В. Угрозов

Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, кафедра Прикладная математика, Москва, Россия 123995, ул. Щербаковская, 18, e-mail: yugr@rambler.ru

В настоящее время все большее практическое применение в водородной энергетике, газоразделении, при создании новых упаковочных материалов получают многослойные и композитные мембраны. Теория трансмембранного переноса и проницаемости в таких мембранах в основном разработана в случае слабых (линейных) взаимодействий диффундирующего вещества со слоями мембраны. Однако при заметных (нелинейных) взаимодействиях диффундирующего вещества с матрицей мембраны теория переноса практически не разработана.

Цель данной работы - развить подход, позволяющий описывать трансмембранный перенос через двухслойную мембрану в случае нелинейных изотерм сорбции и проанализировать степень влияния нелинейности сорбции на перенос в мембране.

В работе предложен и проанализирован подход к описанию переноса индивидуального вещества в двухслойной мембране, в случае, когда его сорбция в каждом из слоев описывается произвольной нелинейной изотермой сорбции.

В рамках этого подхода подробно рассмотрен процесс переноса индивидуального газа через двухслойную мембрану, когда он сорбируется в каждом из мембранных слоев согласно изотерме Ленгмюра, но с различными сорбционными параметрами.

В работе получена аналитическая зависимость мембранных концентраций газа на границе двух слоев. Показано, что они в значительной степени зависят от диффузионных и сорбционных характеристик обоих слоев.

Получено аналитическое выражение проницаемости двухслойной мембраны P_m :

$$\frac{l}{P_m} = \left[\frac{l_1}{P_1} \cdot (1 + B_1) \cdot (1 + B_1 x_{12}) + \frac{l_2}{P_2} \cdot (1 + B_2 x_2) \cdot (1 + B_2 x_{12}) \right], \quad (1)$$

где $i = 1, i = 2$ - индексы первого и второго слоя мембраны соответственно, l_i - толщины i - го мембранного слоя, $l = l_1 + l_2$ - толщина мембраны, b_i - параметр изотермы Ленгмюра i - го

мембранного слоя, $B_i = b_i c_i$, $x_2 = \frac{p_2}{p_1}$, $c_i = p_i / p_s$, p_i - давление газа на поверхности i - го

мембранного слоя, p_s - давление насыщенного пара. x_{12} - безразмерная концентрация на границе двух слоев мембраны, P_i - проницаемость i - го мембранного слоя при малых концентрациях.

Исследовано влияние нелинейности изотерм сорбции и кинетических характеристик мембранных слоев на трансмембранный перенос индивидуального вещества. Показано, что на проницаемость мембраны заметное влияние оказывают не только проницаемости каждого из ее слоев, но и степень нелинейности изотерм сорбции каждого мембранного слоя. Установлено, что с увеличением нелинейности изотермы сорбции, проницаемость мембраны заметно убывает с возрастанием давления.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ УГОЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Ю.М. Вольфович¹, Д.А. Богрacheв¹, А.Ю. Рычагов¹, А.А. Михалин¹, М.Ю. Чайка²

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

²Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1

В последнее время большой интерес вызывает разработка перезаряжаемых электрохимических устройств для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей (СПНЭС). При этом наиболее перспективными устройствами для этой цели признаны электрохимические суперконденсаторы (ЭХСК) с высокодисперсными углеродными электродами (ВДУЭ), особенно на основе активированных углей (АУ). Очевидно, что ЭХСК для СПНЭС должны иметь высокий КПД по энергии (это отношение энергии разряда к энергии заряда), достаточно высокую удельную энергию, практическое отсутствие деградации, т.е. большую циклируемость и 4) невысокую стоимость. Однако в литературе практически отсутствуют данные по КПД по энергии для ЭХСК. Нами было показано, что, в отличие от аккумуляторов, максимальная теоретическая величина КПД, приближающаяся к 100%, может иметь место для двойнослойных конденсаторов, т.е. для ЭХСК, в которых вклад в емкость дает практически только заражение двойного электрического слоя (ДЭС), поскольку в них отсутствует электрохимическая поляризация электродных реакций, которая снижает КПД. Однако на практике для ЭХСК КПД часто бывает существенно меньше 100%. Это обусловлено тем, что заметный вклад в суммарную емкость, кроме емкости ДЭС, дает также псевдоемкость квазиобратимых редокс-реакций поверхностных групп (ПГ), которые обычно присутствуют в АУ, например, реакция типа хинон – гидрохинон. Поляризация этих реакций приводит к снижению КПД. Нами была разработана математическая модель зарядно-разрядных процессов ЭХСК. Модель учитывает следующие процессы и характеристики: заряднение ДЭС, равновесный потенциал редокс-реакции ПГ и ее кинетику, изотерму адсорбции Фрумкина для ПГ и степень заполнения ими поверхности АУ, процессы переноса ионов электролита в порах электродов и характеристики их пористой структуры. Согласно модели зависимость КПД от тока в общем случае имеет вид кривой с максимумом. Максимум КПД (при некоторых условиях он может быть близок к 100%) имеет место в случае вклада в емкость практически только ДЭС а также при не очень больших токах. При движении от этого максимума в сторону больших токов происходит снижение КПД за счет омических потерь энергии в порах, а при движении в сторону малых токов КПД снижается вследствие заметного вклада псевдоемкости редокс-реакций ПГ. Такая зависимость очень важна для применения ЭХСК для СПНЭС, поскольку каждому току соответствует определенное время заряда и разряда. Например, когда в течение ночных часов происходит заряд ЭХСК, а в течение дневных часов разряд. Были исследованы два типа АУ электродов: 1) композитные электроды (КЭ) на основе АУ Norit с фторопластовым связующим (4%), изготовленные в ВГУ методом многоступенчатого каландрирования и 2) электроды на основе активированного углеродного войлока (АУВ), изготовленные в НПО «НЕОРГАНИКА», Электросталь [1]. Эти электроды были исследованы методом эталонной контактной порометрии с использованием октана (для исследования всех пор) и воды (для исследования гидрофильных пор) [2]. Были получены следующие величины площади удельной поверхности для всех пор ($S_{\text{полн}}$) и для гидрофильных пор ($S_{\text{филь}}$): для КЭ $S_{\text{полн}} = 1580 \text{ м}^2/\text{г}$ и $S_{\text{филь}} = 940 \text{ м}^2/\text{г}$. и для АУВ $S_{\text{полн}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ и $S_{\text{филь}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$. Зарядно-разрядные гальваностатические кривые измеряли для симметричных ЭХСК в 1М КОН. Было получено хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими кривыми, что говорит о корректности разработанной модели.

Литература

1. А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфович, М.А. Воротынцев, Л.Д. Квачева, Д.В. Конев, Н.В. Крестинин, Ю.Г. Кряжев, В.Л. Кузнецов, Ю.А. Кукушкина, В.М. Мухин, В.В. Соколов, С.П. Червонобродов. Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12.№4. с. 167-180.
2. Ю.М. Вольфович, В.Е.Сосенкин. Успехи химии, 81 (2012) 936-959.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЛОЯ АДСОРБЕНТА МАЛОЙ ДЛИНЫ

А.В. Ларин

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., 31. e-mail: larin@phycbe.ac.ru

Проанализировано точное решение проявительной линейной хроматографии, представляющее собой отношение подынтегральной функции гамма-функции к самой гамма-функции Эйлера. Обосновано новое уравнение для вычисления эффективности колонки малой длины, когда в известное выражение, определяющее число тарелок, добавлено слагаемое в виде дополнительной константы. Для трех уровней высоты пика рассчитаны дополнительные константы, которые мало отличаются друг от друга и равны ~ 1.1 . Анализ проявительной кривой трифторхлорметана на слое активного угля малой длины подтвердил хорошее соответствие теории и эксперимента.

В практике высокоэффективной аналитической хроматографии вычисление основных физико-химических свойств колонок разработано достаточно полно и проводится в соответствие с решениями, предложенными в теории тарелок при допущении, когда $n \rightarrow \infty$. Кинетический параметр - эффективность (относительная длина) колонки n , вычисляется по уравнению

$$n = k_l \cdot \left(\frac{t'_R}{w_l}\right)^2 \quad (1)$$

где t'_R - исправленное время удерживания, k_l - коэффициент, значение которого определяется уровнем высоты пика l , на котором измеряется ширина пика w_l .

В последнее время в рамках модели слоя равновесной адсорбции с использованием гамма-функции Эйлера получено точное решение прямой задачи динамики адсорбции (хроматографии) для произвольных n ($n > 0$), включая область действительных чисел. Показано, что время t'_R определяется как

$$t'_R = (n - 1)/b, \quad (2)$$

а абсолютные величины максимумов проявительных кривых c_{max} как

$$\frac{c_{max}}{c_0} = \exp(1 - n) \cdot (n - 1)^{n-1} / (n - 1)! \quad (3)$$

где b и c_0 - константы.

Отметим, что функция (3) включает в себя одновременно подынтегральное выражение гамма-функции Эйлера, а также производную и интеграл этого выражения.

На основе анализа зависимостей (2) и (3) предлагается новое уравнение для корректного расчета эффективности слоя адсорбента малой длины

$$n = k_l \cdot \left(\frac{t'_R}{w_l}\right)^2 + ek_l \quad (4)$$

где обозначения те же, что в (1), но добавлена константа в виде слагаемого ek_l , значение которой определяется уровнем высоты пика l , на котором измеряется его ширина. Коэффициент k_l имеет то же числовое значение, что и в уравнении (1).

Показано, что в интервале $n > 2$ значения слагаемого ek_l не зависят от n и равны: $ek_{l=0.368} = 1.11$, $ek_{l=0.50} = 1.08$ и $ek_{l=0.607} = 1.05$. Для расчетов в интервале $0.368 < l < 0.607$ можно использовать усредненное значение ek_l , равное 1.1.

С увеличением n ошибка расчета по уравнению (4) уменьшается: при $n > 10$ она становится меньшей 10 %, при $n > 40$ меньшей 2 % и т.д. Отсюда следует, что при малых n необходимо использовать новое уравнение (4), а в высокоэффективной хроматографии расчет по уравнению (1) не приводит к заметной ошибке.

Работа поддержана грантами РФФИ: № 11-08-01083-а и № 14-08-00780а.

АДСОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕТАНА

А.М. Толмачев, К.М. Анучин, А.А. Фомкин

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

e-mail: amtolmach@yandex.ru

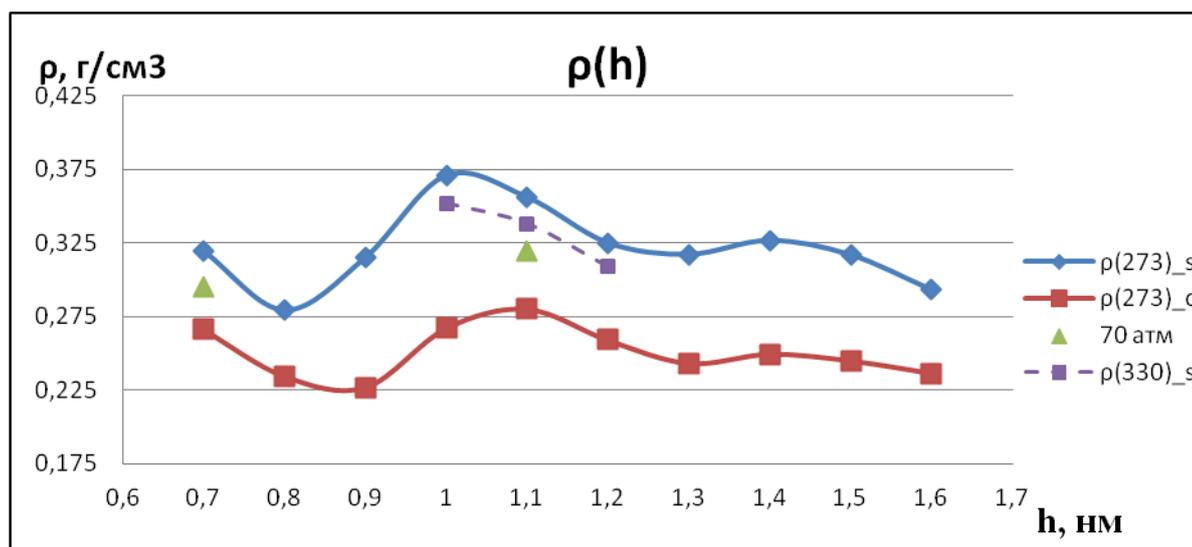
В связи с проблемой адсорбционного концентрирования метана, методом численного эксперимента исследована зависимость плотности метана от ширины щелевидных пор активированных углей.

Реальная эффективность адсорбционного концентрирования по сравнению с компримированием газа в единице объема баллона может быть записана

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

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

На рисунке представлены полученные зависимости плотности метана от ширины щели (h) микропористого угля при давлениях, обеспечивающих предельное заполнение объема микропор метаном, для щелей, образованных одинарными (верхняя кривая) и двойными (нижняя кривая) слоями углерода [1].



Полученные результаты показывают, что процессы активации углеродных адсорбентов необходимо проводить таким образом, чтобы обеспечивалось получение максимально возможного объема (количества) микропор с заданной шириной 1,0-1,1 нм, разделенных однослойными углеродными стенками. Методы получения активных углей с заданной шириной щелей известны, однако, необходимы дополнительные исследования для получения активных углей не только с шириной щелей 1,0-1,1 нм, но и с максимально возможным объемом (количеством) микропор на единицу объема адсорбента.

1. К.М. Анучин, А.А. Фомкин, А.П. Коротыч, А.М. Толмачев// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 156-160.

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ДУБИНИНА-АСТАХОВА ПРИ АДСОРБЦИИ МЕТАНА

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

119071, Москва, Ленинский проспект 31, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН, e-mail: i.menschikov@mail.ru

Учет зависимости параметров E и n от температуры в уравнении Дубинина–Астахова (ДА) позволяет наиболее точно описать адсорбцию газов в микропористых адсорбентах. Для углеродных микропористых с характеристической энергией адсорбции 19-30 кДж/моль проведены расчеты адсорбционных равновесий метана в интервале температур 170 - 350 К и давлений до 20 МПа. Согласно ТОЗМ характеристическая энергия адсорбции конкретного вещества не микропористом адсорбенте не зависит от температуры. Для метана это свойство выполняется примерно до 250 К, т.е. на 60К выше критической температуры. Однако при более высоких температурах общим свойством адсорбционных систем является рост характеристической энергии адсорбции с температурой. Угловой коэффициент зависимости $E(T)$ тем меньше, чем выше характеристическая энергия адсорбции, определенная по стандартному пару (бензолу). Для параметра n общей тенденции к возрастанию и убыванию при росте температуры не наблюдалось.

В рамках теории заполнения микропор, Дубининым М.М. было выдвинуто предположение о том, что число n уравнения Дубинина-Астахова зависит лишь от типа адсорбента, например, для активных углей принимают $n=2$, для цеолитов $n=3$. Однако построенная зависимость среднего параметра $\langle n \rangle$ от характеристической энергии адсорбции E_o оказалась возрастающей, что позволяет предположить зависимость параметра n от энергетических параметров адсорбента, при этом средние значения числа n для рассматриваемых углей изменяются от 1,50 до 2,04. Тенденция $\langle n \rangle$ к возрастанию наблюдается и для зависимости $\langle n \rangle(\Omega)$, где $\Omega=Q/W_0$, [Дж/см³] – плотность интегральной теплоты адсорбции (Q [Дж/г] – интегральная теплота адсорбции, найденная по экспериментальным данным, W_0 [см³/г] – удельный объем микропор).

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Проект 12-03-00188а.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ В ОБЛАСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

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

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

Нижняя граница температурного диапазона работы современных адсорбционных систем аккумуляции и хранения метана превышает его критическую температуру, равную $T_c=190,77\text{K}$. Для создания высокоэффективных систем аккумуляции метана для различных применений, необходимо проведение масштабного экспериментального исследования большого количества адсорбционных систем, что не всегда представляется возможным. В связи с этим необходима разработка аналитических методов для расчета адсорбционных равновесий метана на различных адсорбентах.

Поскольку молекулы метана не обладают ни дипольным, ни квадрупольным моментом, физическая адсорбция метана происходит за счет поляризационных эффектов. Для аккумуляции метана перспективными адсорбентами являются микропористые активные угли.

В работе проведены расчеты адсорбции метана на микропористых активных углях, различающихся структурно-энергетическими характеристиками.

Адсорбент	$W_o, \text{см}^3/\text{г}$	$x_o, \text{нм}$	$E_o, \text{кДж/моль}$	Адсорбент	$W_o, \text{см}^3/\text{г}$	$x_o, \text{нм}$	$E_o, \text{кДж/моль}$
АУ-1	0,62	0,61	19,70	АУК	0,51	0,41	29,00
АУ-6	0,60	0,63	19,07	АУ-4	0,48	0,58	20,60
АУ-2	0,58	0,63	19,13	ПАУ-10	0,47	0,40	30,00
АУ-5	0,53	0,57	21,15	АУ-7	0,40	0,50	23,85

Использовали наиболее общее термическое уравнение адсорбции теории объемного заполнения микропор – уравнение Дубинина-Астахова (ДА)

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right],$$

При $n=2$ уравнение ДА превращается в уравнение Дубинина-Радушкевича (ДР), применимость которого ограничивается температурами, превышающими критическую 100-150К. Причем с ростом температуры отклонение расчета от эксперимента доходит до 90%. Другой способ оценки адсорбционных равновесий основывается на принципе линейности изостер адсорбции. При этом в расчете используются две изотермы ДР по которым и строятся изостеры. Для данного способа характерны высокие отклонения в области малых заполнений микропор (до 98%), а в области средних и высоких заполнений отклонение не превышает 25%. В третьем способе расчета равновесий адсорбции учитывается зависимость параметров E и n уравнения ДА от температуры. E и n находили из условия максимальности коэффициента корреляции между расчетной и экспериментальной зависимостями в координатах $\ln a \div A^n$. Для последнего способа отклонения не превысили 31, 15 и 11% для областей малого, среднего и высокого заполнений соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Проект 12-03-00188а.

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН АДсорбЦИИ И ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ CO₂ НА ГРАФЕНЕ

В.Я. Давыдов

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

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

Графен, представляет большой интерес как адсорбент с огромной однородной удельной поверхностью. В настоящее время разрабатываются пористые материалы на основе графена для их использования в процессах очистки, хранения и переработки веществ.

Для характеристики адсорбционных свойств новых адсорбентов необходимы данные по адсорбции на графене, которые еще не получены. Однако в литературе имеется огромное количество данных по адсорбции на графитированной саже, из которых можно оценить адсорбционные характеристики веществ на графене. Если представить изотермы адсорбции веществ на саже с помощью уравнений с вириальными коэффициентами, то с помощью этих уравнений с поправкой на уменьшение энергии взаимодействия молекул с графеном можно оценить изотермы адсорбции на графене при разных температурах и зависимость теплоты адсорбции от заполнения.

Эти адсорбционные данные необходимы для характеристики химии поверхности и структурных особенностей пористых материалов на основе графена.

С помощью уравнений адсорбции с вириальными коэффициентами для CO₂ на графитированной саже рассчитаны изотермы адсорбции CO₂ на графене при 193, 273 и 298 К. В начальной части изотерм адсорбция CO₂ на м² графена примерно в два раза меньше, чем на м² графитированной сажи. Адсорбция же на грамм графена будет во много раз больше, чем на грамм графитированной сажи из-за различий в удельной поверхности.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ: РИФАБУТИН – ЦИКЛОДЕКСТРИН

А.В. Аншакова^{1,2}, В.И. Польшаков³, В.Ю. Конюхов², Ю.В. Ермоленко^{1,2},
О.О. Максименко¹, С.Э. Гельперина¹

¹ООО НПК «Наносистема», Москва;

²Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва; ³НИЛ магнитной томографии и спектроскопии, Факультет фундаментальной медицины, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: anshakova_a@mail.ru

Одним из наиболее эффективных препаратов, применяемых в современной фармакологии для лечения туберкулеза, является антибиотик рифабутин (РБ). Однако низкая растворимость РБ в воде (около 0,2 мг/см³) уменьшает биодоступность препарата (около 20%) и сужает возможности его применения.

Ранее нами было показано, что использование водорастворимого 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина (ЦД, Cs=450 мг/см³) позволяет повысить концентрацию рифабутина (РБ) в водных растворах и получить стабильную водную суспензию с содержанием РБ около 5 мг/мл.

Соединения циклодекстринов известны своей способностью к образованию комплексов включения. Соответственно цель данного исследования - изучить методами молекулярного моделирования с применением квантовохимических методов возможность образования супрамолекулярного комплекса РБ-ЦД.

Расчет структур исходных молекул и комплекса включения проводили с использованием программ HyperChem 7.0 (в приближении MNDO) и Discover® Accelrys (с использованием силового поля CVFF).

Полученные квантовохимическим расчетом геометрические размеры молекул РБ и ЦД предполагают образование комплекса за счет вхождения пиперидинового фрагмента молекулы РБ в полость ЦД: глубина полости ЦД - 7,51 Å; длина пиперидинового фрагмента РБ - 6,64 Å. Внешний и внутренний диаметры полости составляют 14,25 и 11,12 Å соответственно, то есть равновероятно вхождение фрагмента молекулы РБ как со стороны узкой части тора, так и со стороны более широкой.

Расчеты по методу молекулярной механики, выполненные в программе Discover® Accelrys, позволили оптимизировать структуры исходных молекул и провести докинг молекулы РБ внутрь полости ЦД в двух возможных ориентациях: со стороны гидроксильных заместителей и с противоположной стороны. Установлено, что энергетически более выгодной является структура «включения» молекулы РБ со стороны широкой части, содержащей гидроксильные заместители. В этом случае гидроксипропильные группы молекулы ЦД «охватывают» основную часть молекулы РБ. За счет взаимодействия с ЦД растворимость РБ в фосфатном буферном растворе (рН 6,8, 60 мин, 37°C) увеличилась в 1,5 раза, а в щелочной среде (аммиачный буферный раствор, рН 9,0) - в 2,5 раза. В слабощелочной области возможно образование межмолекулярного комплекса РБ-ЦД с «кажущейся» константой устойчивости 64,81 М⁻¹ (lgK=1,81; метод Хигучи-Коннора).

Заключение

С использованием методов ММ и квантовой химии показана возможность межмолекулярного взаимодействия молекул РБ и ЦД. В присутствии ЦД растворимость РБ превышает растворимость субстанции в 2,5 и 1,5 раза при рН 9,0 и 6,8 соответственно. Рассчитана «кажущаяся» константа устойчивости межмолекулярного комплекса (lgK = 1,81).

ОПТИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИЯХ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОМЕНТОВ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КРИВЫХ

А.Г. Дмитриенкова, А.В. Ларин

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, РФ, 119071, Москва, Ленинский пр., 31., к.4. e-mail: larin@phycha.ac.ru

При вычислениях статистических моментов экспериментальных кривых могут возникать ошибки в расчете при занижении, а также завышении временного интервала численного интегрирования вследствие дрейфа базовой линии и флуктуаций цифрового сигнала. Целью работы явилось обоснование оптимального интервала интегрирования при расчете статистических моментов в динамике адсорбции (хроматографии). Вычисление проявительных кривых проводили по уравнению (1):

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

где $c_n(t)$ – выходная проявительная кривая за слоем адсорбента, равного n , $n = L/L_g$ – относительная длина (эффективность) слоя адсорбента, L – абсолютная длина слоя адсорбента, L_g – эффективная кинетическая константа модели, t – время, c_0 – максимальная концентрация кривой для слоя адсорбента $n = 1$, $b = u/L_g \cdot (1 + \Gamma)$, u – линейная скорость подвижной фазы, Γ – константа Генри. Моделировали проявительные кривые для разных n в интервале $2 < n < 14$ для усредненных условий элюции газов (азота и/или аргона) из гелия на активном угле парогазовой активации при комнатной температуре, для $b = 0,303 \text{ с}^{-1}$. Числовые значения (1) рассчитывались с шагом $\Delta t = 1 \text{ с}$. Для каждого n рассчитывали начальные моменты (m_k)

$$m_k = \int_0^T c_n(t) t^k dt \quad (2)$$

при разных интервалах времени T . Далее из полученных значений (2) методом моментов вычислялись следующие параметры: положение центра тяжести (t_c^*) проявительной кривой и эффективность слоя адсорбента n^* , которые определялись для разных интервалов интегрирования T .

Относительные ошибки расчета центра тяжести $\delta t_c = 100(t_c - t_c^*)/t_c$ и эффективности $\delta n = 100(n - n^*)/n$ соотносились со значениями концентраций c^* , соответствующих интервалу T .

Из полученных результатов определялись зависимости δt_c и δn от относительных c^* и T : c^*/c_m и T/t'_R или их обратных величин, где c_m – максимальная концентрация проявительной кривой и t'_R – исправленное время удерживания. На основании проведенного численного эксперимента измерены относительные ошибки расчета t_c и n из экспериментальных кривых в зависимости от c^* и T .

Обнаруженные зависимости могут быть использованы для оптимизации интервалов интегрирования при вычислениях статистических моментов экспериментальных проявительных кривых. Использование полученных результатов в сочетании с методом последовательных приближений может существенно уменьшить ошибку вычислений моментов и, соответственно, уменьшить погрешность расчета основных параметров динамической системы: константы Генри и эффективности слоя адсорбента.

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

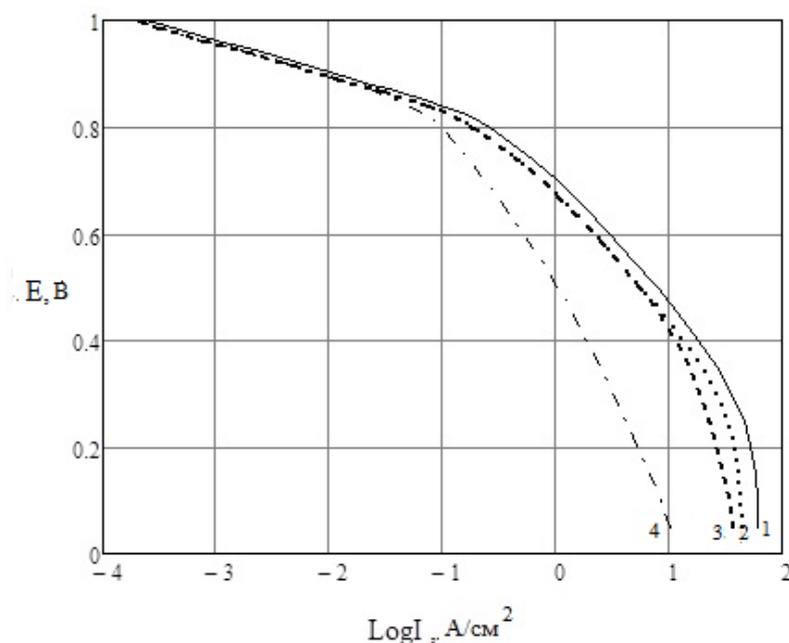
ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Ю.Г. Чирков, В.И. Ростокин*

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

*Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Москва, Россия

Проведено компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с нафием. Моделировалась не только транспортная структура активного слоя, позволяющая доставлять электроны, протоны и молекулы кислорода для совершения процесса восстановления кислорода в любом сечении активного слоя, но также впервые моделировалась и структура зерен подложки (агломераты частиц углерода, на поверхность которых нанесена платина). Рассчитаны поляризационные кривые с учетом омических и диффузионных ограничений (подача протонов и кислорода), которые неизбежно возникают в зернах подложки. Изучено два состояния зерен подложки: их поры полностью свободны от воды, поры полностью затоплены водой. Продемонстрировано, что затопление пор зерен подложки способно привести к резкому снижению величин габаритных токов (рисунок). Впервые установлено, что по причине омических и диффузионных ограничений, возникающих в зернах подложки, активный слой катода с нафием становится дважды распределенной системой: по толщине активного слоя и по толщине зерна подложки, что в итоге приводит к значительному снижению величин габаритных токов в топливных элементах.



Зависимость габаритных токов топливного элемента с нафием I от потенциала катода E . 1 – игнорирование влияния зерен подложки на токообразование, 2 – учет влияния омических ограничений в зернах подложки при отсутствии ограничений диффузионных, 3 – учет всех ограничений по подаче протонов и кислорода, поры зерен подложки свободны от воды (кнудсеновская диффузия), 4 – учет всех ограничений по подаче протонов и кислорода, поры зерен подложки заполнены водой.

УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

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

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН
(ИФХЭ РАН) 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4.

E-mail: a.eltekov@gmail.com

Еще в XVIII веке русский ученый Т.Е.Ловиц начал проводить систематические исследования адсорбции органических веществ из водных растворов с использованием древесного угля. М.М.Дубинин свои первые научно-исследовательские работы сделал в области изучения адсорбции из растворов активированными углями. В последние годы в связи с большим интересом к адсорбции из многокомпонентных систем появилось много публикаций по адсорбции из бинарных и тройных смесей статическими и динамическими методами [1 - 5].

В представленной работе для описания адсорбции органических веществ в водно-ацетонитрильных растворах углеродным и модифицированным кремнеземным сорбентами применено ранее предложенное уравнение физической адсорбции, полученное в рамках модели адсорбционного слоя постоянной толщины [6]. Уравнение позволяет рассчитать константу адсорбционного равновесия и мольные соотношения соответствующих компонентов в адсорбционном слое. Показаны преимущества предложенного уравнения по отношению к уравнениям Сочевинского [7] и Снайдера [8]. Одно из основных отличий предложенного уравнения от других уравнений концентрационной зависимости параметров адсорбции и удерживания от состава бинарного растворителя заключается в том, что в качестве параметра адсорбции (удерживания) авторы используют коэффициент распределения, а не относительный коэффициент адсорбции, который представляет собой избыточную величину и, как было показано, может принимать отрицательные значения [6].

Обсуждены причины различий рассчитанных по этому уравнению параметров адсорбции при изменении состава бинарного растворителя и в зависимости от строения адсорбируемых молекул органических веществ. Получена концентрационная зависимость параметров адсорбции молекул органических веществ на адсорбентах различной природы. Оценено влияние природы поверхности адсорбента и состава объемного раствора на параметры предложенного уравнения изотермы адсорбции.

Литература

1. M. Borowko, B. Oscik-Mendyk // *Adsorption* **2010**. V. 16. P. 397.
2. M. Mlynek, W. Radke // *J. Chromatogr. A* 2013. V. **1284**. P. 112.
3. S.M. Melnikov, A. Hoeltzel, A. Seidel-Morgenstern, et al. // *Anal. Chem.* **2013**. V. 85. P. 8850.
4. Н.А. Эльтекова, А.Ю. Эльтеков, Ю.А. Эльтеков // *СХП* **2013**. Т. 13. С. 939.
5. А.Ю. Эльтеков, Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков // *ФПЗМ* **2014**. Т. 50. С. 49.
6. Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков // *Журн. физ. химии* **2002**. Т. 76. С. 915.
7. E. Soczewinski // *J. Chromatogr.* **1977**. V. 130. P. 23.
8. L.R. Snyder, J.L. Glajch, J.J. Kirkland // *Practical HPLC Method Development*. N.Y.: J.Wiley & Sons., **1988**. 312 p.

РАЗРАБОТКА АДСОРБЦИОННОАКТИВНОГО И ВЫСОКОПРОЧНОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ ГАЗОНАПОЛНЯЕМЫХ БАЛЛОНОВ

В.В. Гурьянов, В.М. Мухин

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

E-mail: neorg.el@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей является аккумулярование метан-бутановых смесей в баллонах для их последующего использования в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Такая задача может быть решена при использовании в качестве наполнителя баллонов углеродных адсорбентов.

Однако к ним предъявляются высокие требования по прочности и адсорбционной ёмкости на единицу объёма. Промышленные активные угли не удовлетворяют этим требованиям. Так, активные угли типа АГ характеризуются низкой прочностью (70-75%) и малым содержанием объёма микропор в единице слоя сорбента (0,10-0,12 см³/см³ слоя).

Наиболее перспективными для этих целей являются сферические углеродные адсорбенты ФАС, получаемые на основе промышленного мономера – фурфурола, крупномасштабное производство которого в России налажено на основе переработки различного растительного сырья. Прочность таких сорбентов при истирании составляет 98-99%, а объём микропор на единицу слоя составляет 0,24 см³/см³. Исследования адсорбционных свойств углей ФАС свидетельствуют об их в 2 раза большей адсорбционной ёмкости при поглощении метан-бутановых смесей.

В таблице приведены получены нами величины поглощения бутана при 20 °С и атмосферном давлении при различных концентрациях.

Таблица

Марка активного угля	Концентрация паров бутана, ppmV		
	100	1000	10000
ФАС	18,1	26,5	37,0
АГ-3	8,5	13,0	17,0

Оценка эффективности десорбции бутана с полностью насыщенного угля при 25 °С и вакууме 50 мбар показала, что реализуемая активность составила 32-39%.

В связи с этим представляется их перспективность для заполнения баллонов для поглощения (аккумуляции) газов.

Для увеличения газонаполняемости баллонов сферическим активным углём ФАС целесообразно использовать широкий фракционный состав – от 0,1 до 2,5 мм, что приведёт к существенному снижению порозности слоя.

СОЗДАНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

С.В. Нечипуренко, С.А. Ефремов, М.К. Наурызбаев, К.К. Хамитова
*ДГП Центр физико-химических методов исследования и анализа
Казахского Национального Университета им. аль-Фараби
050012 ул. Толе би, 96А, г. Алматы, Казахстан, nauрызbaev@cfhma.kz.*

Настоящая публикация осуществлена в рамках Подпроекта «Создание опытно-промышленного производства наноструктурированных углеродсодержащих материалов для химико-технологических процессов», финансируемого в рамках Проекта Коммерциализации Технологий, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан.



Краткая характеристика разработки: ТОО «Aim Lab» при ЦФХМА запускает опытное производство по выпуску активированных углей и углерод-минерального сорбента для очистки газоздушных смесей и сточных вод бытового и промышленного секторов. Вторым направлением деятельности ТОО «Aim Lab» является производство композиционного наполнителя, который будет применяться в резинотехнике, лако-красочной индустрии, при производстве пластиковых изделий и в других направлениях.

Новизна разработки: Производимый спектр товаров и услуг является новым на рынке Казахстана и соответствует приоритетному направлению развития Казахстанского производства.

Область применения: Получаемый наполнитель композиционных материалов будет заменять дорогостоящий технический углерод при производстве резино-технических и пластиковых изделий. Получаемые активированные угли и углерод-минеральные сорбенты будут заменять традиционные дорогостоящие сорбционные материалы в пищевой и химической промышленности, а так же в бытовых условиях.

Бизнес-условия: Открыты к сотрудничеству

Сорбенты активные углеродные и углерод-минеральные СТ 112329-1910-ТОО-01-2012

Выпускаемая продукция:

Сорбент углеродный

- уголь активированный березовый (БАУ);
- уголь активированный кокосовый (КАУ);
- уголь активированный древесный (ДАУ);

Сорбент углерод-минеральный УМС

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Е.А. Спиридонова, С.Д. Колосенцев, В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, В.Н. Соловей
*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
кафедра химической технологии материалов и изделий сорбционной техники
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26
E-mail: spiridonova_elena@live.ru*

Мировое производство активного угля составляет около 900 тыс. тонн в год. Области потребления охватывают все сферы жизни человека – очистка питьевой воды, сточной воды, пищевая, химическая промышленности, очистка отходящих газов, рекуперация растворителей, средства защиты и др. Производство угля в России составляет всего 4,8 тыс. тонн в год, импорт – 14,8 тыс. тонн в год, что значительно ниже потребностей. Учитывая, что активный уголь является продуктом стратегического значения, в связи с его использованием в средствах защиты органов дыхания и для очистки воды в военных и экстремальных условиях, то необходимо, чтобы производство угля, не уступающего характеристикам аналогов ведущих производителей, было восстановлено в России. Эти технологии получения должны основываться на сырье, имеющемся в достаточном объеме в России.

В цикле работ, проводимых авторами, рассматриваются несколько направлений развития технологии углей – получение из отходов растительного производства – косточек плодово-ягодных культур, использование технологии жидкостного формования для получения сферических углей и модифицирование агентами различной природы для придания углеродной поверхности специфических свойств.

В качестве отходов растительного производства использовали скорлупу грецкого ореха, косточки вишни, сливы, абрикоса. Технология получения углей традиционная, включающая в себя стадии карбонизации, активации, а также предварительную обработку исходного сырья ортофосфорной кислотой, что позволяет получать активные угли с развитой микропористой структурой, обеспечивающей высокую поглотительную способность по органическим веществам из воды. Активные угли из косточки абрикоса, импрегнированные ортофосфорной кислотой, характеризуются параметрами: суммарный объем пор V_{Σ} - 0,90 см³/г, объем микропор $V_{ми}$ - 0,35 см³/г, йодное число – 1100 мг/г; адсорбционная емкость по красителю метиленовому голубому $МГ$ – 245 мг/г.

Альтернативой классической технологии получения углей может служить жидкостное формование с целью получения сферических сорбентов. Процесс жидкостного гранулирования включает стадии: приготовление водо-угольной суспензии; введение связующего; пеллетирование; отделение, сушка, карбонизация и активация гранул. Такие сферические углеродные гранулы, полученные на первых этапах исследования, обладают достаточно развитой пористой структурой: V_{Σ} - 0,90 см³/г при $V_{ми}$ – 0,25 см³/г, прочность на истирание около 85 %.

Для повышения сорбции органических соединений из воды необходимо повысить гидрофобность углей, что достигается путем введения добавок, таких как фуллерены, или гетероатомы. При поглощении сульфанола на активных углях, модифицированных тиомочевинной, адсорбция увеличивается на 30 % за счет электроповерхностного эффекта. Введение фуллерена помимо повышения сорбционной активности по отношению к органическим веществам придает углю бактерицидные свойства.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (НИР № 678).

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ СПОСОБОМ ЖИДКОСТНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ

В.Н. Соловей, С.Д. Колосенцев, Е.А. Спиридонова, В.В. Самонин
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
lera_solovei@mail.ru

Устойчивый интерес к проблемам очистки и мониторинга состояния окружающей среды, в частности водных и воздушных сред, вызван непрерывно усложняющейся экологической ситуацией в мире. Вследствие того, что отечественные производители активированных углей в настоящее время не могут предложить современные высокоэффективные сорбенты, большинство российских предприятий уже перешло на активированные угли зарубежного производства, качество которых сравнительно лучше, а стоимость их в разы ниже. Производство отечественных активированных углей основано на устаревших технологиях, которые требуют усовершенствования с целью повышения производительности процессов и получения более эффективных углеродных сорбентов лучшего качества и с новыми свойствами.

Сферическая форма гранул является необходимым условием устойчивого режима работы адсорбционных установок с движущимися и кипящими слоями. Упорядоченная упаковка сферических гранул в стационарных слоях приводит к сжатию фронта адсорбции и уменьшению их гидравлического сопротивления. При равных условиях сферические гранулы обладают повышенной механической прочностью на сжатие, истирание и виброизнос.

На российском рынке из сферических углеродных сорбентов представлен только активированный уголь марки ФАС на полимерной основе, который является дорогостоящим продуктом отечественного производства. Основная сфера его использования – очистка крови, применение его в очистки водных и воздушных сред нерентабельно.

Данная научно-исследовательская работа посвящена разработке технологии получения сферических углеродных адсорбентов способом жидкостной грануляции струйным методом. В качестве исходных материалов использовались угольная пыль угля марки СС и каменноугольная смола в качестве связующего.

Процесс жидкостного гранулирования включал в себя следующие стадии: 1. приготовление водо-угольной суспензии; 2. введение связующего; 3. пеллетирование; 4. отделение гранул; 5. сушка гранул; 6. карбонизация гранул; 7. активация гранул. После термической обработки полученный уголь рассеивался, отобралась фракция 1,5-2 мм.

В ходе исследований были определены основные параметры процесса жидкостной грануляции: соотношение Т:Ж = 1:3, рН среды ~ 2,5, температура рабочей смеси 70-80°C, скорость пеллетирования 1200-1300 об/мин, а так же оптимальное содержание связующего в количестве 32% масс.

На основании анализа полученных сферических углеродных гранул установлено, что сорбент, имея прочность порядка 85%, обладает достаточно развитой пористой структурой: суммарный объем пор V_{Σ} составил 0,90 см³/г при объеме микро- и мезопор $V_{ми}$ – 0,25 см³/г и $V_{ме}$ – 0,16 см³/г, соответственно.

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ, НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ

В.В. Самонин, В.Ю. Никонова, М.Л. Подвязников.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

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

samonin@lti-gti.ru

В работе показана эффективность применения фуллеренов в качестве модифицирующего агента при получении активных углей из гидролизного лигнина.

Введение фуллеренов в активный уголь на основе гидролизного лигнина проводили на стадии его получения двумя различными способами: 1) фуллерены в виде водного раствора смешивали с высушенным углеродным материалом (гидролизным лигнином) с последующим формованием его в гранулы, 2) водный раствор фуллеренов использовался в качестве активирующего агента в процессе активации угля. Введение фуллеренов приводит к развитию пористой структуры адсорбента, при этом предельный объем сорбционного пространства увеличивается на 30 - 40 %, а объем мезопор в 1,6 - 1,7 раза.

Модифицирование фуллеренами позволяет повысить поглотительную емкость материала по растворенным в воде органическим и неорганическим соединениям. Такое увеличение наблюдается при введении фуллеренов на любой стадии получения активного угля. Однако если фуллерен введен при замесе углеродной смеси, полученный материал характеризуется большей поглотительной емкостью по отношению к органическим соединениям по сравнению с адсорбентом модифицированным фуллеренами в процессе активации, путем подачи водяного пара с фуллеренами на активируемый материал. В первом случае, поглотительная емкость по о-ксилолу увеличивается в 1,9 раза, по хлорбензолу в 1,5 раза, а по бутанолу в 1,3 раза, во втором же случае увеличение составляет по о-ксилолу и хлорбензолу 1,5 раза, по бутанолу 1,1 раза. При поглощении неорганических соединений, а также красителя метиленового голубого (*МГ*), наблюдается обратная зависимость. Так, по катионам меди и *МГ* для адсорбента модифицированного в процессе активации поглотительная емкость увеличивается в 1,8 - 2,0 раза, по йоду увеличение составляет 50 %, в случае же введения фуллеренов при замесе, емкость материала увеличивается в 1,5 - 1,7 раза для катионов меди и *МГ* и не увеличивается для йода. Данное явление вероятно связано с тем, что при введении фуллеренов на начальных стадиях получения активных углей фуллерен, внедряясь в структуру углеродного материала и развивая его пористость, повышает сродство материала к органическим, молекулярно растворенным в воде соединениям. Введение же фуллеренов во время активации из водяного пара при температуре 900 °С приводит не только к развитию пористой структуры, но и к образованию на поверхности адсорбента значительного количества специфических активных группировок. Такие группировки участвуют в процессе поглощения ионизованных заряженных частиц, таких, как иод (в растворе иодида калия), катион меди (в азотнокислой форме) и катионный краситель метиленовый голубой, повышая эффективность сорбционного процесса.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (НИР № 678).

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ В ВОДЕ НА БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНАМИ

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

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
кафедра химической технологии материалов и изделий сорбционной техники*

190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26

E-mail: tihomirova_anastasiya90@mail.ru

Сорбенты находят широкое применение в различных областях. Одним из направлений их использования являются системы подготовки питьевой воды. Чаще других в сорбционных фильтрах используются активированные угли. На очистных сооружениях стадия сорбции служит для удаления из воды вредных органических веществ. Кроме того, на сегодняшний день активно разрабатываются технологии, позволяющие совмещать сорбционную очистку и обеззараживание. Данное явление достигается путем модифицирования угольного материала бактерицидным агентом. Весьма перспективным в этом плане являются фуллерены, которые не так давно «заявили» о своей способности подавлять жизнедеятельность микроорганизмов.

По результатам множества экспериментов, следует отметить, что угли, модифицированные фуллеренами, обладают обеззараживающими свойствами. Однако, эффективность этих свойств подвержена ряду факторов, которые и исследовались в представляемой работе. В ходе работы анализировались угли марок Filtrasorb TL 830 D и АКУ (уголь из скорлупы кокосовых орехов). Представленный угли подвергались модифицированию фуллеренами. Конечная концентрация модификатора в угле составляла 0,002 и 0,004 % (масс.доли). Образцы исходных и модифицированных углей подвергались загрязнению бензолом, фенолом и хлороформом – модельными веществами, которые удаляются на активированных углях. После его проводился анализ изменения сорбционных характеристик углей и обеззараживающей способности.

Содержание фуллерена в количестве 0,002 % (масс.доли) приводит к повышению способности угля подавлять микрофлору в воде. Повышение количества добавки до 40 мкг/г снижает бактерицидную активность углей, обладающих более высокими значениями характеристик пористой структуры, в то время как бактерицидные свойства активных углей с более низкими показателями увеличиваются. Вероятно, такой эффект связан с лимитированием стадии внутренней диффузии бактерий в порах угля.

По итогам проделанной работы можно сказать, что частичная отработка материала, модифицированного фуллеренами, приводит к некоторому снижению бактерицидных свойств, что, вероятно, связано с более интенсивным размножением бактерий на угле с адсорбированными органическими веществами. Но эффективность работы такого материала по отношению к E.coli превосходит исходный активный уголь более чем на 30%(относ. доли). Вместе с тем, было отмечено, что бактерицидная эффективность фуллерена в качестве модификатора при нанесении на пористую поверхность повышается при снижении исходной концентрации бактерий в воде. Так как вода, поступающая на сорбционную стадию водоподготовки, уже проходит предварительное очищение, число микроорганизмов в ней не велико. Данный факт выступает как еще один весомый аргумент за использование такого рода модифицирования, как в локальных, так и в промышленных масштабах.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (НИР № 678).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФОРМОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ АППЛИКАЦИОННОЙ МЕДИЦИНЫ

Л.Г. Пьянова¹, О.Н. Бакланова¹, А.В. Седанова¹, В.А. Лихолобов¹, С.В. Баринов²

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, факс 8 – (3812) – 56-02-11,
e-mail: medugli@rambler.ru; medugli@ihcp.ru*

²*Государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего профессионального образования «Омская государственная медицинская академия» Министерства здравоохранения Российской Федерации,
644043, г. Омск-43, ул. Ленина, 12*

Использование порошкообразных, гранулированных, волокнистых сорбентов в аппликационной медицине при лечении инфекционных заболеваний с гнойно-воспалительными осложнениями проблематично. Задать форму вводимым контейнерам с гранулированным или тканевым сорбентом, оптимальную для проведения лечебной процедуры, затруднительно. Эффективность и сорбционная активность данных сорбционных материалов при этом значительно снижается.

В настоящее время углеродные изделия – аппликаторы медицинского назначения, обладающие развитой пористой структурой, определенной формой и размерами, высокой прочностью в России отсутствуют.

Целью данных исследований – изучить физико-химические особенности синтеза формованных углеродных сорбентов для аппликационной медицины.

В докладе представлены основные результаты по разработке аппликационных формованных углеродных сорбентов: направления синтеза углеродных формованных аппликационных материалов, способы модифицирования углеродной поверхности полимерами с биологически активными свойствами, выбор оптимальных рецептурно-технологических параметров изготовления разработанных углеродных сорбентов, результаты оценки эффективности формованных сорбентов по отношению к патогенным микроорганизмам.

Разработанные синтез и модифицирование углеродных формованных изделий биологически активными полимерами позволяют получить аппликационные материалы медицинского назначения, обладающих биоспецифическими свойствами. Они способны подавлять рост и жизнедеятельности патогенных микроорганизмов различной природы, в том числе и устойчивых к антибиотикам, противогрибковым препаратам и др. Высокое биоспецифическое действие сорбентов с клетками патогенных микроорганизмов и их токсинами можно объяснить антибактериальными свойствами применяемого модификатора и адсорбционной активностью углеродного материала.

Полученные формованные углеродные сорбенты с биоспецифическими свойствами, имеющие определенную форму для проведения профилактических и лечебных процедур, могут быть рекомендованы для применения в акушерстве и гинекологии.

HEAVY METALS ADSORPTION WITH ACTIVE CARBONS OBTAINED BY CHEMICAL ACTIVATION OF CORNELIAN CHERRY STONE

N. Sych¹, S. Trofymenko¹, A. Puziy¹, M. Kovtun¹,

A. Jesih², G. Veryasov², M. Ponikvar Svet², M. Tramšek², A. Mrzel², R. Moravec²

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, n.sych@mail.ru*

²*Institut "Jožef Stefan" 39 Jamova cesta, Ljubljana, 1000, Slovenia,
adolf.jesih@ijs.si*

Currently metals are the most common contaminants of water resources, which cause great challenges for the environment and the health of the population. Often, the main sources of pollutants of natural water are industrial enterprises. Emissions into the atmosphere and wastewater create prerequisites for getting of heavy metals in soil, groundwater and open water, as well as in plants, animals and body, as a consequence, in the human body. Ions of heavy metals are stable and persistent pollutants in the environment because they do not decompose or degrade.

Sorption technologies traditionally used for the extraction of heavy metals from aqueous solutions, are quite effective. However, despite of widespread use of carbon adsorbents sorption technologies remain costly. The main disadvantage of adsorption extraction methods include low efficiency, short lifetime of adsorbents and definitely worth. It is possible to make sorption methods more effective, primarily due to the selection or development of inexpensive adsorbents, selective to removable impurities. In this regard, lignocellulosic waste agricultural processing may be considered as a very suitable material for obtaining cheap adsorbents that do not require regeneration.

Among the feed stock of lignocellulosic origin Cornelian cherry stone attracts attention as it is widespread in Ukraine as well as in Slovenia. Previously authors of have shown the effectiveness of processing of this raw material through carbonization, followed by steam activation, resulted high porous sorption materials with specific surface BET area 1600 m²/g.

During the processing of lignocellulosic waste the chemical activation by phosphoric acid is often used, which allow to improve the uniformity of carbons, to low the temperature of the process and to make energy-saving technology under the processing.

The aim of this work was the preparation of highly porous activated carbons from cornelian cherry by chemical activation with phosphoric acid, to study the characteristics of the porous structure of received materials, as well as the determination of their sorption capacity in with respect of methylene blue and heavy metal ions.

Samples of active carbons from cornelian stone have been obtained. It was found that activated carbons have developed high specific surface area ($S_{\text{BET}} = 980\text{-}2100 \text{ m}^2/\text{g}$) and total pore volume ($V_{\text{tot}} = 0,45\text{-}1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$).

By varying the degree of impregnation of the feedstock, the optimal coefficients of impregnation ($X_p = 1.0\text{-}1.25$), allowing to obtain activated carbons with a maximum characteristics of the porous structure.

The sorption capacity of produced carbons in relation to ions of heavy metals (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) have been investigated. A number of sorption activity of the investigated ions under standard conditions corresponding equilibrium concentration $C_0 = 10 \text{ mg/L}$.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ ИЗ КОКОСОВОГО ОРЕХА, ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫХ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ

С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, О.И. Поддубная, Н.Н. Цыба, А.М. Пузий

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

Ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина. E-mail: ispe@ispe.kiev.ua

В работах [1,2] было проведено исследование условий и особенностей введения в уголь фосфора, его химической структуры и влияния на свойства различных углеродных материалов из полимеров, лигнино-целлюлозного сырья – фруктовой кисточки и готового угля типа СКС. Основной целью работы был синтез новых фосфорсодержащих углей из относительно дешевого и доступного углеродного сырья, а также изучение их пористой структуры, катионообменной емкости, кислотно-основных свойств, сорбционной способности к ионам тяжелых металлов.

Были получены фосфорсодержащие угли путем пропитки активного угля из кокосового ореха 60%-ной фосфорной кислотой с последующей термообработкой при 400-900°C в атмосфере аргона либо влажного воздуха. Охлажденный до комнатной температуры образец отмывали горячей дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали при 100-110°C. По адсорбции азота при 77 К на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе “Autosorb-6” исследовали пористую структуру синтезированных углей. Показано, что модифицирование угля фосфорной кислотой приводит к некоторому разрушению пористой структуры. Методом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора “Titroprocessor 672” установлено наличие пяти типов поверхностных групп 22-29% из которых составляют фосфатные. Рассчитано распределение по константам их диссоциации: от 2,2 для фосфатных, 5,1 – для карбоксильных, 7,0-8,5 – для лактонных и/или кето-енольных, 10,6 – для фенольных групп. Обработка углей фосфорной кислотой приводила к внедрению в структуру угля 2,8-6,5% фосфора и придавало поверхности кислотный характер. Найдены пути направленного регулирования сорбционной способности по отношению к ионам тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+}) синтезированных образцов при различных pH и разных исходных концентрациях солей $C_0 = 50$ и 500 мг/л. Степень извлечения при низкой концентрации солей достигала 1 при $\text{pH} > 6$, а для растворов с $C_0 = 500$ мг/л – 0,7. С увеличением температуры обработки, содержания фосфора и pH сорбируемых растворов возрастала величина адсорбции исследуемых металлов. Показано, что полученные угли имеют более высокую сорбционную емкость по отношению к тяжелым металлам по сравнению с окисленными углями. Установленная высокая адсорбционная емкость фосфорсодержащих углей по отношению к ионам меди в присутствии яичного альбумина свидетельствует о перспективности использования синтезированных модифицированных углей в качестве медицинских сорбентов при лечении отравлений тяжелыми металлами. Проведенные исследования позволяют, по-видимому, обосновать подход к созданию фосфорсодержащего угля из нового сырья – кокосового ореха, разработать принципы регулирования их свойств путем введения гетероатомов фосфора, изменения условий последующей термообработки, сорбции и т.д.

1. Puziy A.M., Tascon J.M.D. Novel carbon adsorbents. Ed. By J.M.D. Tascon.-Amsterdam, Elsevier. 2012. P. 245-267.

2. Пузий А.М.// Теорет и експерим. химия. 2011. Т.47, №5. С.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БЛОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ПОВЫШЕННОЙ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

А.О. Шевченко, А.А. Фомкин, И.А. Смирнов, А.Ю. Цивадзе

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

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4. e-mail: fomkinaa@mail.ru

Одним из перспективных направлений применения микропористых активных углей, в отличие от традиционного использования в виде насыпного материала, является изготовление на их основе готовых формованных изделий. Такими блочными изделиями являются картриджи, которые нашли широкое применение при изготовлении бытовых фильтров для воды. При этом наряду с решением основной задачей очистки воды, повышается технологичность использования адсорбентов, а адсорбционные свойства активного угля изменяются незначительно.

В работе, для создания блочного адсорбента, в качестве связующего используются коллоидные растворы полимеров с оптимальными размерами частиц. Последние подбирались из условия, что они должны быть слишком велики, для проникновения в поры активного угля, чтобы блокировать их, и в тоже время достаточно малы, чтобы не занимать в объеме изделия (блока) значимый объем и соответственно влиять на адсорбционную способность блока в целом.

В качестве связующего использовали коллоидные растворы бутилкаучука и поливинилакрилата. Отработаны оптимальные режимы формования и регенерации моноблоков. Определены концентрации растворов полимеров и условия изготовления блоков на их основе (температуры, давления формования, условия регенерации, плотность углеродного композита). Проведенные исследования адсорбционных и кинетических свойств, полученных образцов блоков и исходных активных углей показали, что в составе блока активные угли практически полностью сохранили свои свойства. В процессе работы так же установлено, что предлагаемая технология позволяет повысить на 10-15 % механическую прочность активированных углей, увеличить плотность углеродного композита на 20-30%, увеличить адсорбционную активность по метану на 20% и исключить пыление в процессе эксплуатации. Данные свойства могут играть важную роль в расширении области применения таких активированных углей.

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ

А. Вольперт^а, Г. Добеле^а, А. Журиньш^а, Д. Вервикишко^б, Е. Школьников^б

^а *Латвийский государственный институт химии древесины, ул. Дзербенес 26, 1006 Рига, Латвия, gdobele@edi.lv*

^б *Учреждение российской академии наук объединенный институт высоких температур РАН, 13-2 ул. Ижорская, Москва, Россия*

Производство активированных углей является одним из распространённых методов утилизации растительной биомассы. Активированные угли принадлежат к микро- и мезопористым аморфным углеродным материалам. Спектры использования активированных углей увеличиваются по мере совершенствования технологий их получения. Кроме традиционных сфер использования активированных углей актуальной областью является применение их в электрохимических устройствах для накопления и передачи электроэнергии.

Для производства активированных углей может использоваться широкий спектр биомассы – древесные опилки, целлюлоза, лигнины, лигноцеллюлозные материалы, солома, торф и т.д. Варьирование сырья и условий активации (время, температура, катализаторы, атмосфера, тип реактора) позволяют регулировать общую пористость, распределение размеров пор и свойства внутреннего объема, что ведет к изменению химических и физических свойств активированных углей.

Химическая активация является широко распространённым методом производства активированных углей. Благодаря более низким рабочим температурам и меньшему времени процесса этот метод является более предпочтительным, чем традиционная паро-газовая активация. Химическая активация позволяет производить активацию как в одну стадию, без предварительной карбонизации, так и в две, включая предварительную карбонизацию. Главным преимуществом химической активации является то, что в результате можно получить угли с высокой удельной поверхностью, близкой к теоретическим пределам для углеродных материалов.

Гидроксиды щелочных металлов являются одними из наиболее эффективных активирующих агентов, при использовании которых возможно производство углеродных сорбентов с площадью удельной поверхности более 3000 м²/г (БЭТ).

В настоящее время проводится множество исследований, посвященных синтезу углеродных материалов с высокоразвитой удельной поверхностью для применения в качестве электродов в конденсаторах с двойным электрическим слоем (суперконденсаторах). Основными проблемами на данный момент являются соответствие размера пор углеродного материала гидродинамическому радиусу молекул электролита, выявление роли кислорода, снижение сопротивления электродов. Обеспечение низкой стоимости углеродного материала является непременным условием производства.

Данная работа посвящена синтезу нанопористых активированных углей на основе древесины для применения в электродах суперконденсаторов. 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, зольность, а также их влияние на емкостные и рабочие свойства суперконденсаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Латвийской государственной программы VPP 5,2;2,4 и проекта сотрудничества 666/2014.2

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ.

Д.Е. Вервикишко¹, Е.И. Школьников¹, А. Вольперт², Г.В. Добеле²

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

²Латвийский государственный институт химии древесины, ул. Дзербенес 27, 1006 Рига, Латвия

Выросшие за последнее десятилетие масштабы потенциального использования нанопористого углерода ограничиваются достаточно высокой стоимостью этих материалов. Актуальной задачей является разработка новых методов получения пористых углеродных материалов с требуемым комплексом свойств из дешевых видов сырья, например, отходов механической и химической переработки растительной биомассы.

Изучение и производство активированных углей на основе древесины имеет богатую историю. В настоящее время это научное направление обрело новые перспективы в связи с возможностью получения углерода с развитой нанопористой структурой для решения задач защиты биосферы от антропогенного воздействия, в эндоэкологии человека, атомной энергетике, в современных устройствах для хранения и передачи энергии.

Целью данной работы является характеристика микропористой структуры углеродных материалов, полученных на основе древесины термохимическим синтезом с использованием гидроксида натрия в качестве активатора. Для изучения пористой структуры углеродных материалов, полученных при варьировании параметров синтеза, использовали адсорбционный метод Лимитированного Испарения (ЛИ) [1]. С помощью метода ЛИ были получены десорбционные изотермы бензола для исследуемых образцов углей. Построены интегральные и дифференциальные распределения пор по размерам. Проведено сравнение полученных данных с адсорбционными изотермами азота, а также распределениями пор по размерам (метод DFT, ВЖН, ДН), полученными на приборе Quantachrome. Анализ полученных распределений пор по размерам позволил определить диапазоны пор, в которых сосредоточен основной объем сорбата.

На основании результатов работы установлено влияние температуры, времени активации, а также количества катализатора в условиях термokatалитического синтеза на характеристики пористой структуры углей. Показано, что уменьшение количества катализатора приводит к уменьшению объема пор радиуса менее 2 нм, в том числе за счет этого, уменьшается и суммарный объем пор. Понижение температуры активации также приводит к сокращению объемов сорбирующих пор. Объем пор с радиусами менее 2 нм, полученных при температуре 600С, на 0,2 см³/г меньше, чем соответствующий параметр углей, полученных при температуре 850С. Распределение пор по размерам для углей, полученных при высоких температурах, более узкое. Основной пик радиусов микропор приходится на больший размер по сравнению с образцами, полученными при температурах 600-700С. Повышение времени активации также приводит к развитию пористости. При этом отличие в объемах микро- и мезопор при активации более 2,5 часов незначительное.

Литература

1. Shkolnikov E., Elkina I., Volkov V. Patent RF № 2141642

АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ СОЛОМЫ СЕЛЬХОЗКУЛЬТУР И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

В.М. Мухин*, **Н.Л. Воропаева****, **Ю.Я. Спиридонов*****, **В.В. Гурьянов***, **С.Г. Киреев***,
А.А.Курилкин*

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

** - *ВНИИ рапса РАСХН, 398037, г. Липецк, Боевой проезд, д.26,*
E-mail: bionanotex_1@mail.ru

*** - *ВНИИ фитопатологии РАСХН, 143050, г. Голицыно Московской области, п/о Б. Вязёмы,*
E-mail: spiridonov@vniif.rosmail.com

Потребление соломы российскими хозяйствами в качестве корма и подстилки для животных, теплоизолятора, кровельного материала и в других целях снизилось во много раз пропорционально сокращению поголовья скота, а также в связи с появлением новых технологий в животноводстве и сельскохозяйственном производстве в целом. Вместе с тем, объёмы производства зерна постепенно нарастают, поэтому растёт и производство соломы (в нашей стране за год накапливается 80-100 млн т соломы одних только злаковых и крупяных культур). Возникает необходимость рационального решения проблем послеуборочной обработки почвы и утилизации растительных отходов, поскольку в настоящее время их просто сжигают или запахивают в землю.

Целью проведённых нами исследований было получение активного угля (АУ) из соломы масляничных культур: рапса, рыжика и редьки и других, посевы которых в России расширяются ежегодно в связи с увеличением использования биоэтанола в качестве моторного топлива.

Методика исследований. Солому измельчали, загружали в стальную реторту, которую закрывали крышкой с отводами и помещали в электропечь, подавая в реторту азот для создания инертной атмосферы. Реторту нагревали со скоростью подъёма температуры 1-20 °С/мин до 450-500 °С и выдерживали при конечной температуре карбонизации в течение 30-60 мин. После завершения процесса карбонизации реторту охлаждали до комнатной температуры и выгружали карбонизат в ретортную печь активации. В ней шёл процесс активации перегретым водяным паром при температуре 820-850 °С. Пар подавали с расходом 3-5 кг на 1 кг карбонизованного продукта. После завершения активации ретортную печь охлаждали до комнатной температуры, выгружали полученный активный уголь и определяли его адсорбционную способность и другие физико-химические показатели (см. таблицу).

Таблица – Характеристика активных углей из соломы масляничных культур

Образец	Суммарный объём пор, см ³ /г	Объём сорбционного пространства, см ³ /г	Насыпная плотность, г/дм ³	Адсорбционная способность по:		Зола общая, %
				йоду, %	МГ, мг/г	
1. Рапс	4,14	0,28	51	39	87	16,5
2. Рыжик	2,435	0,69	140	23	29	15,6
3. Редька	2,55	0,20	131	31	69	26,2

Примечание: выход активных углей составил 6-10%.

Как следует из приведённых в таблице данных, адсорбционная способность полученных АУ по йоду и метиленовому голубому (МГ) достаточна для использования этих углеродных адсорбентов в детоксикации почв сельхозугодий от остатков пестицидов, в детоксикации комбикормов, при протравлении семян и в других агротехнологиях.

ПОЛИМЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЫ

Кряжев Ю.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.
E-mail: kriaghev@ihcp.ru

Одним из важнейших направлений в совершенствовании процессов синтеза функциональных углеродных материалов (ФУМ) и, в том числе, углеродных адсорбентов является обеспечение возможностей получения гибридных и композитных металл- и металлоид-углеродных материалов с заданными структурой, составом и геометрией. В развитие изложенных ранее представлений о роли структур с системой полисопряжения (ССП) в формировании углеродных материалов [1] в данной работе рассматриваются перспективы использования различных методов синтеза и специфики свойств полимерных СПП применительно к задачам управляемого синтеза ФУМ, в частности:

- полимеризация и поликонденсация мономеров, образующих СПП, с целью нанесения углеродных покрытий или введения углеродной составляющей в композиты методом импрегнирования;

- управление структурой ФУМ подбором исходных полимерных СПП, содержащих заданные структурные фрагменты в цепи сопряжения или боковых группах;

- синтез гибридных и композитных ФУМ с использованием склонности СПП к донорно-акцепторным взаимодействиям с широким кругом лигандов, в том числе гетероатомных;

- встраивание в структуру ФУМ модифицирующих добавок (в том числе нанодисперсных) введением их в реакционную среду на стадии синтеза СПП – прекурсора углерода;

- полимераналогичные превращения формованных высокомолекулярных соединений (в виде гранул, покрытий, пленок, волокон и т.п.) с целью синтеза СПП с последующим их превращением в ФУМ заданной геометрической формы.

Приводятся результаты исследований, иллюстрирующие плодотворность изложенных подходов. Получены модифицированные микро- и/или мезопористые углеродные материалы, содержащие до 10 % мас. встроенного азота, и нанокompозиты с распределенными в пористой углеродной матрице наночастицами переходных металлов, графенами, углеродными наноглобулами, нанотрубками и нановолокнами.

При использовании растворимых карбоцепных хлорполимеров для синтеза СПП показана возможность получения углеродных покрытий (слоев) на различных подложках.

Литература

1. Ю.Г.Кряжев. Роль структур с системой полисопряжения в синтезе углеродных адсорбентов с заданными текстурными характеристиками. // Современные проблемы адсорбции. Материалы XI Международной конференции 24-28 октября 2011 г. Россия. г. Москва. С. 88.

СИНТЕЗ МИКРОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев, Е.С. Мартыненко, В.А. Дроздов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки
Сибирского отделения Российской академии наук
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.
E-mail: kriaghev@ihcp.ru

Для синтеза композиционных материалов с наноразмерными металл-содержащими частицами, распределенными в углеродной матрице, в данной работе развивается метод получения углеродных материалов, основанный на дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров под действием оснований в среде органических растворителей [1]. Процесс протекает с образованием обогащенных углеродом функционализированных полимеров с системой сопряжения (ПСС) - поливиниленов, термообработка которых приводит к формированию углеродных структур при относительно низких температурах (200 – 400 °С). Сообщалось [1] о возможности использования таких ПСС, отличающихся высокой координирующей способностью, для встраивания наноразмерных металл-содержащих частиц (Fe, Co, Ni) в аморфную углеродную матрицу в процессе ее формирования.

Данная работа посвящена более подробному исследованию в этой области на примере Со-содержащих пористых углеродных материалов. В качестве перспективных прекурсоров углерода были исследованы несколько типов ПСС:

- 1) полихлорвинилены, образующиеся при дегидрохлорировании полимеров, содержащих более одного атома Cl в элементарном звене, в присутствии КОН в среде тетрагидрофурана;
- 2) полигидроксивинилены, образующиеся в результате нуклеофильного замещения атомов хлора на OH-группы, при дегидрохлорировании хлорполимеров под действием КОН в среде ацетона;
- 3) полиаминовинилены, образующиеся в результате нуклеофильного замещения атомов хлора на аминогруппы, когда дегидрохлорирование хлорполимера проводится в присутствии органического амина.

Хлорированный поливинилхлорид подвергали дегидрохлорированию в присутствии нитрата Со. По завершении реакции продукт выделяли и подвергали термообработке в две ступени: карбонизация в инертной среде при 400 °С с образованием углеродных структур и активация в атмосфере CO₂ при 900 °С с целью развития пористой структуры в формирующемся углеродном материале. Полученные материалы характеризуются развитой микропористостью, удельная поверхность по BET достигает 600 м²/г, объем микропор - 0,50 см³/г. Содержание металла в полученных материалах составило 10 – 50 % масс. Сопоставление различных вариантов введения Со в полимерный прекурсор углерода показало, что в максимальной степени фиксация кобальта наблюдается при использовании диэтиламина в качестве дегидрохлорирующего агента и диметилсульфоксида в качестве растворителя. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии в полученных композитах Со-содержащий компонент распределен в объеме аморфной углеродной матрицы в виде частиц шарообразной формы диаметром 80 – 200 нм.

Список литературы

1. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева Низкотемпературный синтез и модификация sp^2 - углеродных структур с использованием превращений карбоцепных перхлорполимеров. – Известия вузов. Серия химия и химическая технология. – 2013. С.90- 94.

УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СЖИГАНИЯ RDF-ТОПЛИВА

Р.И. Хоперский¹, А.В. Бондаренко¹, Г.А. Петухова², Л.А. Дубинина²

¹Липецкий государственный технический университет,

398600 г. Липецк, ул. Московская 30, +7(4742)328221 ruslanleex@mail.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4.

Важным вопросом энергетической утилизации твердых бытовых отходов является предотвращение синтеза и выбросов диоксинов и фуранов. Апробированной технологией снижения содержания указанных поллютантов является вдувание углеродных сорбентов в газовые потоки инсинераторов и промышленных печей [1,2]. Высокая температура газовых потоков и избыток кислорода осложняют использование активных углей, так уже при превышении 300 °С начинается возгорание сорбента [Б]. Для решения данной проблемы предлагается использовать углеродный материал, полученный термохимической активацией мелкодисперсной коксовой пыли. [3,4]. Технология получения предусматривает окисление серной кислотой при температуре 400 °С и последующую высокотемпературную обработку для терморасширения углерода. Проведенный термогравиметрический анализ полученных сорбентов показал, что термическая деструкция начинается при 750 °С. Для оценки сорбционной активности полученного материала экспериментально определена изотерма сорбции паров бензола, на основании которой рассчитана изотерма адсорбции 2,3,7,8-тетрахлордibenzo[b,e]-1,4-диоксина (2,3,7,8-ТХДД) при 25°С (рисунок).

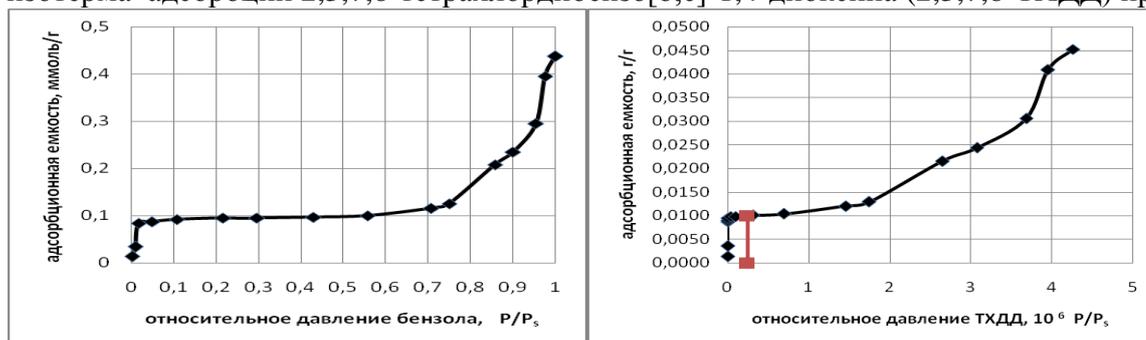


Рисунок - Изотермы адсорбции бензола и 2,3,7,8-ТХДД на терморасширенной коксовой пыли.

Согласно проведенному расчёту на содержание диоксинов, указанное в [1,2], расход сорбентов не превышает 10 – 20 мг/ м³ газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G.Mc Kay Dioxin characterisation, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review// Chemical Engineering Journal. -2002.- V 86.- P. 343–368.
2. V.K.C. Lee. PCDD/PCDF reduction by the co-combustion process/ Vinci K.C. Lee, Wai-Hung Cheung, Gordon McKay// Chemosphere.- 2008.- V 70.- P 682–688.
3. О.А. Беляева Исследование состояния поверхности термически окисленных активных углей/ О.А. Беляева, Т.А. Краснова, Н.С. Голубева // Вода: химия и экология №5, май 2012 г. С. 81-84.
4. Андриянцева С. А. Сорбенты для обеспечения экологической безопасности строительных материалов/ Андриянцева С. А., Бондаренко А. В., Петухова Г. А. // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. - Выпуск № 1 (25), 2012 – С. 164-171

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

Н.Н. Попова, Г.Л. Быков, Г.А. Петухова, И.Г. Тананаев, Б.Г. Ершов

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: bykov@ipc.rssi.ru

Изучено влияние различных модифицирующих добавок на сорбционную способность ряда углеродных растительных материалов по отношению к Am(III), Th(IV), U(VI) и Tc(VII) из растворов различного состава. В качестве сорбционных материалов были взяты: уголь, образующийся при электронно-лучевой переработке растительных материалов (ЭЛО); карбонизат древесины; окисленный уголь; осиновые опилки; активированный уголь ФАС-Э. Материалы модифицировались обработкой растворами фосфорной кислоты, мочевины (тиомочевины) и роданида калия. Полученные образцы были исследованы с помощью ряда физико-химических методов: СЭМ, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и др.

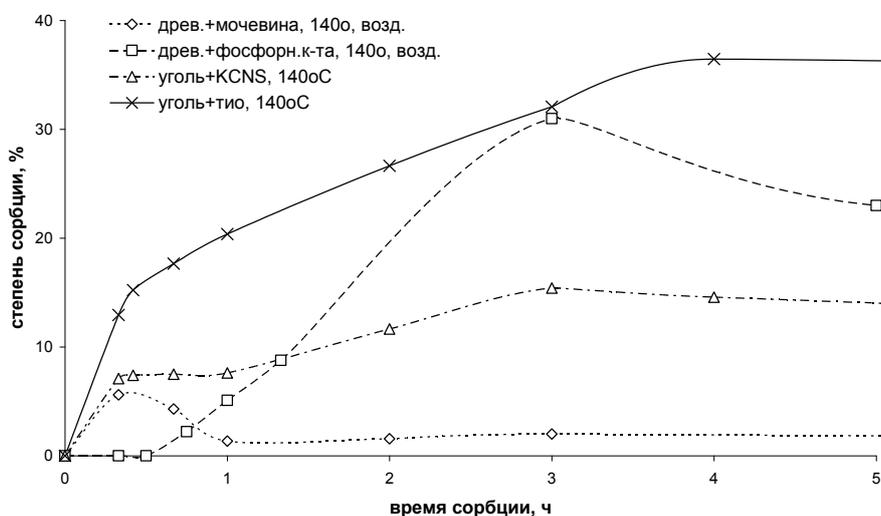


Рисунок 1. Сорбция технеция модифицированными образцами из 10^{-3} М HNO_3 .

Показано, что окисленный уголь при комнатной температуре сорбирует Am(III), Th(IV) и U(VI) из 2М HNO_3 с K_p равными 610, 2130 и 410 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно. Фосфорилированная древесина извлекает Th(IV), и U(VI) в тех же условиях с K_p , соответственно, 25 и $1,6 \cdot 10^4$ $\text{см}^3/\text{г}$. Образцы ФАС-Э модифицированного мочевиной и H_3PO_4 эффективно извлекает Tc(VII) из 10^{-3} М HNO_3 с K_p равным $2,4 \cdot 10^4$ и $1,7 \cdot 10^4$ $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно (рис. 1). При извлечении Am(III) из 2 М HNO_3 с использованием ФАС-Э, модифицированного фосфорной кислотой, коэффициент распределения составляет $2 \cdot 10^2$ $\text{см}^3/\text{г}$.

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что модифицированные углеродные растительные материалы обладают высокой сорбционной способностью по отношению к различным радионуклидам при их извлечении и концентрировании из грунтовых вод и техногенных отходов.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ КАК ВЕКТОР ДОСТАВКИ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

Н.Л. Воропаева *, И.А. Щербатых*, А.А. Ткачев **, А.А. Гусев *,
В.М. Мухин ****, В.В. Карпачев***

* - ГНУ ВНИИ рапса РАСХН, 398037, г. Липецк, Боевой проезд, д.26, E-mail:
bionanotex_1@mail.ru

** Тамбовский государственный технический университет, 392620, г. Тамбов,
ул.Советская, 51, д. 7, E-mail: m-alex1983@yandex.ru

*** Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, 392000, г.
Тамбов, ул.Интернациональная, 33, д. 7, E-mail: nanosecurity@mail.ru

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

Использование наночастиц в качестве средств доставки различных физиологически активных веществ является одной из важнейших сфер применения новых функциональных наноматериалов в медицине, сельском хозяйстве и других сферах деятельности человека. В настоящее время выявлено, что биологические наночипы могут проводить диагностику соматических и инфекционных заболеваний, в том числе видовую идентификацию возбудителей особо опасных инфекций и токсинов. Наночастицы применяются как лекарственные препараты нового поколения, а также как «контейнеры» для адресной доставки лекарств в клетки-мишени [1].

Целью проведённых нами исследований является разработка новых пористых (нано)чипов для обработки семян перед посевом на основе углеродсодержащих сорбентов с включением в их состав различных средств защиты растений и микроэлементов питания для их направленной доставки.

Разработка и получение новых сорбционноемких (нано)чипов для обработки семян перед посевом на основе углеродсодержащих сорбентов проведены согласно патента [2]. Проведенные исследования показали, что обработка семян рапса перед посевом нанопористыми углеродсодержащими материалами («Таунит», «Таунит-М», «Таунит-МД, Графен и активные угли из соломы различных сельскохозяйственных культур) с включением в их состав микроэлементов питания, а также препаратов, обладающих фунгицидными, бактерицидными и элиситорными свойствами, способствовала резкой активизации процесса прорастания семян (число «проклюнутых» семян в первые сутки прорастивания в зависимости от их состава составило 20,2-32,5% (в контроле (семена не обработаны) – 19,8%), во вторые – 90,5-93,0%, увеличению энергии прорастания на 1,25%, лабораторной всхожести на 1,5%, длины проростков на 1,5 - 7,5 мм, накопления их сырой массы на 0,03-0,23 г по сравнению с контролем, что может быть объяснено возможностью проникновения физиологически активных полифункциональных (нано)чипов на основе нанотрубок внутрь семени и далее - в клетки и ткани проростков, а также растений [3].

Таким образом, нанопористые углеродсодержащие материалы могут быть эффективно использованы в качестве вектора переноса средств защиты растений и микроэлементов их питания.

Литература

1. Цит по: <http://www.agroxxi.ru/arhiv-novostei/nanotehnologi-perspektiva-i-dlja-selskogo-hozjaistva.html>.
2. Ruban, N. Voropaeva et.al. Biologically active multifunctional nanochips and method application thereof for production of high-quality seed // Патент USA, 2012, №12459518.
3. A. Gusev, O. Akimova, O. Zakhrova, et.al. Morphometric parametrs and biochemical status of oilseed rape exposed to fine-dispersed metallurgical sludge, PHMB-stabilized silver nanoparticles and of multi-wall carbon nanotubes / Advanced materials research. – 2014. -V.880.-pp.212-218.

Светлой памяти проф. Рубана И.Н. посвящается

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ (II)

Г.Н. Дударева, О.Ю. Белозерова*, О.И. Рандин

ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. E-mail: gndudareva@mail.ru

*Федеральное государственное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А

Обработка поверхности углеродных сорбентов (УС) различными соединениями приводит к изменению свойств их поверхности. Модифицирование исследуемых УС АД-05-2 и Сибунит введением молекул органических реагентов – диметилглиоксима (ДМГ) и ацетгидразида (АГ) улучшает их сорбционные свойства по отношению к ионам никеля (II), повышая их сорбционную емкость [1].

Изучением процессов сорбции модифицированными УС установлено закрепление на углеродной поверхности АД-ДМГ - 0.29 мМ никеля (II), на АД-АГ – 0.44 мМ, на Сибунит-ДМГ - 0.12 мМ, на Сибунит-АГ – 0.37 мМ никеля (II). Сорбция ионов никеля (II) наиболее эффективно происходит при pH 9-10.5, т.е. в области начала гидроксообразования. В аммиачной среде в этих условиях никель присутствует в виде комплексного катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^+$ [2].

Методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) проведено исследование исходных УС и их модифицированных образцов до и после сорбции никеля (II). В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и обратно рассеянных электронах изучены поверхность, размеры исследуемых объектов, формы выделяемых фаз, фазовое распределение по матрице образцов. Химический состав матрицы образцов и отдельных фаз определен с помощью энергодисперсионного спектрометра при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 3 нА, экспозиции съёмки 30-60 с. Спектры обработаны по программе полуколичественного анализа Programme of Semiquantitative Analysis программного обеспечения ЭДС микроанализатора Superprobe JXA-8200. Результаты исследований показали, что исследуемые объекты неоднородны по составу, состоят из конгломератов различной формы и размеров. Размер исследуемых объектов изменялся от 2 до 50 мкм. Основная матрица в образцах Сибунита содержит от 88 до 99 масс.% углерода. Структура Сибунита представляет систему упорядоченных слоёв конденсированных ароматических колец в повышенной электронной проводимостью. Наличие системы сопряженных π -связей в молекулах модификаторов способствует закреплению их молекул на поверхности УС.

Методом РСМА выявлено, что исходные образцы УС незначительно сорбируют ионы никеля (II). Закрепленные на поверхности УС модификаторы позволяют повысить поглощение никеля из растворов в 4-5 раз для АД-05-2 и в 10-12 раз для Сибунита. Распределение ионов никеля по матрице сорбентов неравномерно. На поверхности АД-ДМГ обнаружено около 5 мг/г никеля, на поверхности Сибунит-ДМГ – 13 мг/г никеля. При полном химическом разложении образцов определено содержание никеля 25-27 мг/г.

Таким образом, модифицирование УС специфическими органическими реагентами позволяет улучшить поверхностные и ёмкостные характеристики исследуемых материалов.

Литература

1. Дударева Г.Н., Петухова Г.А., Нгуен А.Т.Н. и др. //Физикохимия поверхности и защита материалов.-2013.-Т.49.-№ 4.-С. 389-396.
2. Дударева Г.Н., Везенцев А.И.//Научные ведомости Белгородск. гос. ун-та. Серия Естественные науки.-2013.-?10(153).-Вып. 23.-С.125-130.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА

А.Б. Рудакова¹, А.А. Ревина², Л.Н. Патрикеев¹, С.А. Бусев²

¹Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт»; Каширское ш., 31, Москва, 115409; rudakova.ab@gmail.com

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН; Ленинский пр., 31, г. Москва, 119071; alex_revina@mail.ru

Одним из способов создания функционального материала с заданными свойствами и определенной функциональной активностью является внедрение в структуру наноразмерных частиц (НЧ) (а именно стабильных наночастиц в жидкой фазе, полученных в обратном-мицеллярных растворах (ОМР)). Такими частицами могут служить, например, НЧ золота, обладающие высокой каталитической активностью, а также особыми оптическими свойствами, которые позволяют найти им широкое применение в медицине.

Таким образом, введение НЧ металлов в УНМ может значительно повлиять не только на адсорбционные свойства материала, но и на функциональные свойства в целом. Целью работы являлось исследование влияния модифицирования углеродных нановолокон и астралена (многослойные углеродные наночастицы фуллероидного типа тороидальной формы) на адсорбционные свойства НЧ золота.

Исходный раствор НЧ Au был получен путем радиационно-химического синтеза в обратном-мицеллярном растворе. Обратные мицеллы представляют собой микрокапли воды или водного раствора HAuCl_4 – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе изооктане. В качестве ПАВ был выбран бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ) (99%, “Sigma”).

В качестве адсорбентов были взяты два типа УНМ: углеродные нановолокна («BAYTUBES C 150 P», производства Bayer, Германия); многослойные углеродные наночастицы фуллероидного типа тороидальной формы астрален.

Для изучения формирования НЧ и изменения концентрации растворов НЧ золота после контакта с поверхностью адсорбента (при комнатной температуре) был использован метод UV-спектрофотометрии. Для регистрации спектров оптического поглощения в диапазоне длин волн $\lambda=190-800$ нм использовали спектрофотометр (U-3310 Hitachi, Япония). Адсорбция наночастиц на поверхности УНМ определялась по изменению концентрации НЧ в растворе, которое отражается на изменении интенсивности соответствующей полосы поглощения.

Установлено влияние условий модифицирования наноуглеродных структур, таких как УНВ и астрален на адсорбционные свойства НЧ золота. В результате экспериментов было выяснено, что предварительное модифицирование радиационным путем увеличивает скорость адсорбции НЧ Au из ОМР, а также способствует более четкому проявлению характерных полос поглощения. Также установлено влияние радиационного модифицирования после длительного контакта УНМ и ОМР НЧ.

Дальнейшее исследование влияния различных видов и механизмов модифицирования наноуглеродных структур является необходимой задачей для создания структур и композитных материалов с контролируемыми функциональными свойствами.

ОЧИСТКА ВОД ПОЛИГОНА «КРАСНЫЙ БОР» СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Т.С. Бондаренко, Н.В. Абовская, А.В. Бекренев

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
Санкт-Петербург 198013, Московский пр. 26, E-mail: bondtat31@mail.ru*

В целях подбора методов более глубокой очистки вод от органических загрязнений, чем очистка, достигаемая окислением органической составляющей кислородом воздуха. Исследован ряд материалов, способных сорбировать примеси из загрязненных растворов полигона. В качестве сорбционных агентов использовали: углерод содержащее волокно «Бусофит», неорганический электроноионообменник КМЦ «на основе циркония «4», молибдена «б», кремния «4», углерод-содержащие шунгитовые породы, активные угли. Результаты показали, что при прочих равных условиях, фильтрация вод через «Бусофит», приводит к снижению показателей ХПК и позволяет проводить доочистку с извлечением из водной фазы органические примеси, не окисляемые в этих условиях кислородом воздуха. Снижение ХПК установлено в 1.5 раза.

Неорганический КМЦ снижает показатели ХПК, но эффективность очистки зависит от соотношения твердой и жидкой фаз «чем оно меньше, тем лучше». Активные угли позволяют более эффективно снижать ХПК отстойных вод полигона «Красный Бор», ХПК может быть снижена до 0,3 г/л. Используются в экспериментах угли типа БАУ и сульфоугли. Снижение эффективности очистки и показатели ХПК несколько больше и не сильно ухудшает ситуацию. Учитывая большую доступность и дешевизну сульфоугля его можно рекомендовать для доочистки отстойных вод, после предварительной операции окисления органической составляющей кислородом воздуха. Так как фильтрат после сульфоугля имеет кислую реакцию, проблему можно решить путем нейтрализации обрабатываемых вод известковым молоком, гашеной известью, содой или другими карбонатными реагентами, при этом повышая рН от 1.5 до 5.0-6.0. В результате, подошли к комбинированной доочистке: фильтрация через колонку с сульфоуглем, с подщелачиванием фильтрата. Показано, что процесс комбинированной очистки от отстойных вод полигона «Красный Бор», включающий стадии окисления органической составляющей кислородом воздуха в присутствии шлама гальванического производства, доочистки на сульфоугле и корректировки рН, позволяет снизить значения ХПК очищаемых вод с 6.0- 10.0 г/л до 0.4 -0.6 г/л.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ДЕМАНГАНАЦИИ ВОДЫ

Л.А. Минаева, В.И. Дударев, Е.Г. Филатова

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет

664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

lminaeva@istu.edu

Эффективными материалами для очистки техногенных вод являются углеродные сорбенты. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода обуславливает необычную и разнообразную пористую структуру.

Селективность, объемная емкость и в целом эффективность сорбционного процесса зависит от наличия в сорбентах микропористой структуры и обменных функционально-активных группировок на поверхности. При активации происходит изменение пористой структуры угля: образование новых пор, слияние нескольких пор в одну, увеличение имеющихся пор, изменение их поверхности и сорбционного объема.

Нами была проведена термохимическая активация углеродного сорбента АД-05-2 с использованием азотной кислоты HNO_3 и кислорода воздуха. Активацию проводили кипячением углеродного сорбента АД-05-2 с раствором азотной кислоты HNO_3 в течение 60 минут и дальнейшей сушкой при $T=110^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Окисление кислородом воздуха проводили обрабатывая сорбент паром при температуре до 400°C . В результате активации основные сорбционные параметры в отношении изучаемых нами процессов извлечения марганца (II) изменились. Так, для модифицированного сорбента азотной кислотой и кислородом оптимальная кислотность среды, при которой наблюдается максимум сорбции сместился из слабощелочной среды в слабокислую до $\text{pH}=3,2$. Изучение кинетики (рис.1) показало, что процесс сорбции марганца относится к реакции первого порядка. Сорбционное равновесие при извлечении марганца (II) достигается за 60 минут. Константа скорости сорбции, вычисленная графическим и расчетным вариантами, с повышением температуры константа скорости уменьшается. Сорбционная емкость модифицированного сорбента кислородом ниже, чем активированного азотной кислотой.

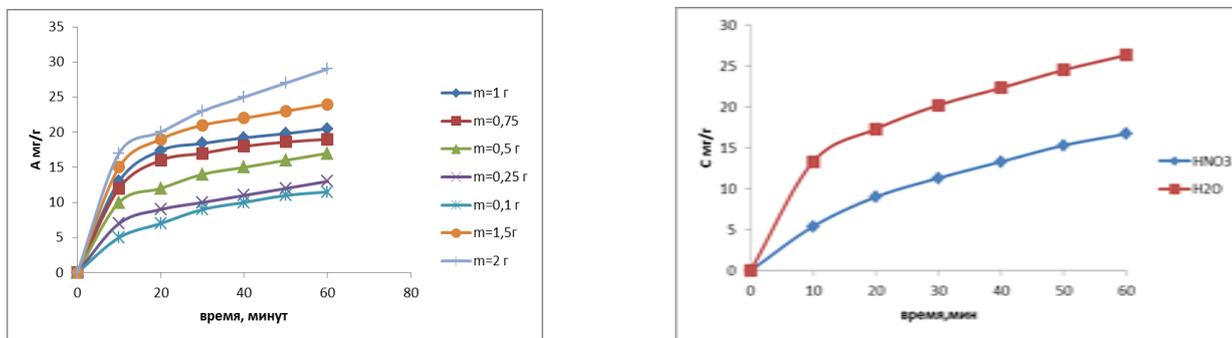


Рис. Кинетические кривые сорбции марганца(II) при $\text{pH}=3,2$ и $T=298\text{ K}$

Полученные по экспериментальным данным изотермы для модифицированного углеродного сорбента АД-05-2 соответствуют многослойной, или полимолекулярной, адсорбции. Максимальная сорбционная ёмкость при $\text{pH}=3,2$ составила 34 мг/г и 26 мг/г, что выше, чем на исходном углеродном сорбенте АД-05-2.

Полученные модифицированные сорбенты использовали для совершенствования технологии деманганации карьерных вод Коршуновского ГОКа.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ХРОМА(VI)

О.В. Климова, Н.В. Шушуева., В.И. Дударев

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет

Кафедра общеобразовательных дисциплин

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

Установлено, что ионы хрома (VI) проявляют по отношению к углеродным сорбентам сорбционную активность при создании специальных условий. Изучение адсорбционной способности сорбента по отношению к ионам хрома (VI) проводили с помощью изотерм и кинетических кривых адсорбции, при варьировании условий проведения экспериментов. Адсорбцию из растворов выполняли в статических и динамических условиях. Исследовано влияние кислотности среды на процесс адсорбции ионов хрома(VI) углеродными сорбентами. Анализ результатов показал, что максимальная сорбция происходит в сильноокислой среде при $\text{pH}=1.25$. Также определено, что с повышением температуры сорбция увеличивается. Максимальная сорбция наблюдается при температуре 334 К. Построены изотермы сорбционного процесса при разных температурах. Рассчитаны основные термодинамические и кинетические параметры процесса.

Применение сорбционного метода очистки сточных вод процесса хромирования на промышленных очистных сооружениях целесообразно лишь при условии многократного использования сорбентов. Поэтому нами был изучен процесс десорбции и регенерации сорбента также в статическом и динамическом режимах. Исследования проведены в кислой и щелочной средах. В кислой среде десорбция ионов хрома(VI) практически не происходит. Максимальная десорбция реализуется в слабощелочной среде при концентрации NaOH 0,5-1%. Степень десорбции ионов хрома(VI) в динамическом режиме достигает более 95%. Для достижения глубокой регенерации сорбента через его слой необходимо пропустить не менее 15 удельных объемов раствора гидроксида натрия. Выявлено, что скорость десорбции повышается с увеличением температуры. После десорбции ионов хрома(VI) возможно повторное использование адсорбентов. Спустя 3 цикла степень адсорбции ионов хрома несколько снижается и составляет 80%.

По результатам исследования была построена математическая модель процесса адсорбции ионов хрома(VI). Описание изотермы адсорбции осуществляли с помощью полиномиальной и логарифмических кривых, содержащих основные параметры сорбционного процесса: величину адсорбции, концентрацию, время, температуру. Из всех полученных моделей логарифмическая зависимость наиболее удовлетворительно описывает процесс сорбции ионов хрома.

Проведен квантово-химический расчет моделей сорбируемых ионов. На основе этого предложен механизм взаимодействия. Процесс сорбции, вероятнее всего, осуществляется за счет химической реакции анионного обмена, в котором участвуют карбоксильные и гидроксильные функциональные группы адсорбента и моноанион CrO_4^{2-} . При сорбции идет замещения в функциональных группах, закрепленных на углеродной поверхности с выделением гидроксильных групп. Кроме того, закрепление ионов хрома(VI) на углеродной поверхности осуществляется за счет образования координационных связей с поверхностью сорбента (π - d взаимодействие).

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В ИЗОБАРИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ПРИРОДНЫМИ УГЛЯМИ КУЗБАССА

М.С. Мельгунов^{1,2}, А.Б. Аюпов¹, В.Б.Фенелонов^{1,2}, Полевщиков Г.Я.³

¹ *Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Просп.Акад.Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия, max@catalysis.ru*

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

³ *Институт угля (ИУ СО РАН), пр. Ленинградский, 10, г. Кемерово, 650065, Россия*

Известна проблема характеризации текстуры природных углей по низкотемпературной адсорбции газов, связанная с их малой адсорбционной ёмкостью при низких температурах. Вместе с тем, метаноёмкость этих материалов в природных условиях может достигать высоких значений, что свидетельствует о наличии развитой системы пор. По-видимому, эти поры недоступны при криогенных температурах из-за кинетических ограничений. В связи с этим актуальна разработка альтернативных методов характеризации природных углей. Один из таких методов – исследование изобар адсорбции метана в широком температурном диапазоне (Рис.1а). Изобары имеют насыщение при понижении температуры с выходом на насыщение при ~200 К, что близко критической температуре метана. Это свидетельствует о заполнении пор материала и может быть описано в рамках модели Ленгмюра (Рис.1б).

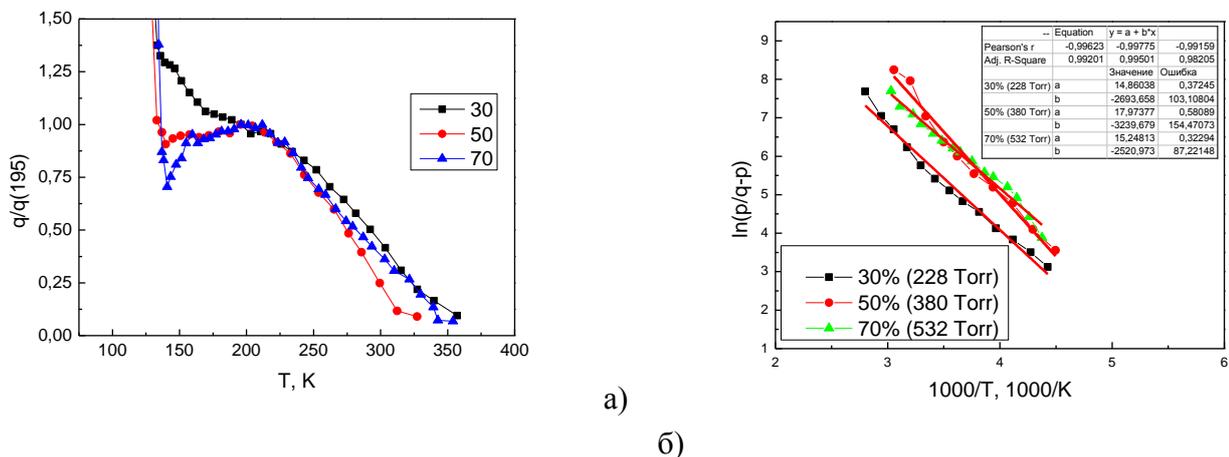


Рисунок 1. Изобары адсорбции метана: а) в обычных и б) «ленгмюровских» координатах.

В работе обсуждается способ определения метаноёмкости и теплоты адсорбции метана на природных углях по изобарам адсорбции метана и возможность прогнозирования взрывоопасности метанонасыщенных природных углей разных месторождений.

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта №99.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ИОНА $[Au(CN)_2]^-$ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ

Р.И. Ибрагимова^{1,2}, Н.В. Воробьев-Десятовский², С.Ф. Гребенников¹

¹ – Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, 191186 СПб, ул. Большая Морская, д. 18, e-mail: rimma.fizchem@gmail.com

² – ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», 198216 СПб, пр. Народного Ополчения, д. 2

Важным аспектом кинетики адсорбции $[Au(CN)_2]^-$ являются состав раствора и предварительная обработка АУ в технологическом процессе. В качестве объекта исследования выбран уголь марки WSC-208C GR (США) изготовленный из скорлупы кокосовых орехов и предназначенный для извлечения золота из растворов и пульп.

Уголь обладает микропористой структурой при отсутствии транспортных мезо- и макропор, поэтому может быть описан моделью диффузии в гомогенную микропористую структуру. Эффективный коэффициент диффузии ионов $[Au(CN)_2]^-$ в адсорбирующих порах (D'_a) вычислены методом статистических моментов кинетической кривой. На основании полученных данных рассчитаны коэффициент массоотдачи в микропористых зонах активированного угля (β'_a). Так как адсорбция проводилась из ограниченного объема, то с учетом снижения движущей силы процесса, которое характеризует соотношение C_∞/C_0 (где C_0 и C_∞ - начальная и равновесная концентрации раствора) были получены кажущиеся коэффициенты диффузии D_a и β_a . Показано влияние предварительной отмывки водой, хлороводородной, сульфаминовой и азотной кислотами активированного угля WSC 208 G, а так же присутствие в адсорбтиве, помимо $[Au(CN)_2]^-$, солей с одно- ($NaClO_4$) и двухзарядным ($Ca(NO_3)_2$) катионами при одинаковой ионной силе раствора, на вычисленные величины.

Рассчитанные коэффициенты диффузии в адсорбирующих порах и массоотдачи приведены в таблице.

Способ обработки	$D'_a \cdot 10^{12},$ $m^2 \cdot c^{-1}$	$\beta'_a \cdot 10^4,$ c^{-1}	$D_a \cdot 10^{12},$ $m^2 \cdot c^{-1}$	$\beta_a \cdot 10^4,$ c^{-1}
Исходный уголь WSC-208C GR	17	1.1	3.2	0.19
Обработка H_2O	16	0.97	4.1	0.25
Обработка 1 м. раствором HCl	20	1.3	3.5	0.22
Обработка 1 м. раствором HNO_3	11	0.67	4.8	0.30
Обработка 1 м. раствором HNO_3^*	12	0.73	4.5	0.27
Обработка 1 м. раствором HNO_3^{**}	17	1.1	4.0	0.25
Обработка 1 м. раствором $HOSO_2NH_2$	19	1.2	3.6	0.22
Обработка 1 м. раствором $HOSO_2NH_2^*$	20	1.3	3.4	0.21
Обработка 1 м. раствором $HOSO_2NH_2^{**}$	24	1.5	2.3	0.14

* Добавка к адсорбтиву твердого $NaClO_4$ для создания фиксированной ионной силы, увеличенной по сравнению с исходным раствором.

** Добавка к адсорбтиву твердого $Ca(NO_3)_2$ вместо $NaClO_4$ в количестве, соответствующем ионной силе раствора с перхлоратом натрия.

Из таблицы следует, что коэффициенты D_a и β_a , характеризующие массообмен в микропористых зонах, имеют тенденцию к снижению при увеличении ионной силы раствора и добавлении в адсорбтив одно- и двухзарядных катионов. Величины D'_a и β'_a имеют обратную тенденцию. Это связано с тем, что снижение движущей силы процесса, при сорбции из ограниченного объема раствора, которое характеризует соотношение C_∞/C_0 , наиболее сильно проявляется при увеличении ионной силы и добавке в адсорбтив многозарядных катионов.

КВАЗИРАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ ХЛОРФЕНОЛОВ И КРАСИТЕЛЕЙ АКТИВНЫМ УГЛЕМ С ИОНАМИ СЕРЕБРА, МЕДИ, ЗОЛОТА

Май До (Республика Вьетнам), И.И. Михаленко

Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Миклухо-Маклая, 6 imikhalkenko@mail.ru

Химическое модифицирование поверхности неорганических сорбентов изменяет характер межмолекулярных взаимодействий субстрата и адсорбента с увеличением роли донорно-акцепторных связей по отношению к ван-дер-ваальсовым.

В настоящей работе определялось влияние модификации поверхности угля электроноакцепторной добавкой в виде биоактивных ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Au^{+3} на сорбцию хлорфенолов (4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол) и красителей (метиленовый голубой -МО, метиловый оранжевый -МГ).

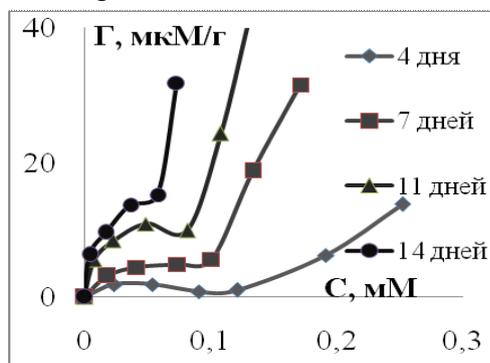
Спектрофотометрическим методом были получены данные кинетики и изотермы сорбции ХФ и Кр при 25°C из водных растворов на гранулированном активном угле с $S_{уд.} = 410 \text{ м}^2/\text{г}$ марки GAC-410 (СЕСА, Франция). Уголь выдерживали 24 часа в растворах $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $HAuCl_4$, а затем проводили термообработку при 100 °С в течение 1 ч. Содержание ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Au^{+3} составляло 0,368, 0,218 и 0,67 вес.% соответственно или 0,04 мольн.%, взятого из расчета 1% заполнения поверхности угля модификатором. Контрольный образец подвергался тем же процедурам – пропитке водой и сушке. Изотермы определяли с интервалом в несколько суток. Адсорбционные системы и контрольные растворы с концентрациями от 0.05 до 0,5 мМ хранились в темноте во избежание фотодеградациии вещества. Сорбцию рассчитывали по изменению интенсивности двух п.п. хлорфенола ($\lambda_1=223$ и $\lambda_2=279$ нм).

Изотермы сорбции ХФ имели линейный вид с ростом значений констант Генри K_H до 10-15 раз при увеличении длительности сорбции (таблица). Временные зависимости K_H вогнутой формы описываются экспоненциальным уравнением или степенным с показателем $n > 1$. Два участка изотерм сорбции Кр соответствуют уравнению Лэнгмюра и Генри (график для системы МГ-GAC). Значения предельной сорбции и константы Генри линейно возрастают с увеличением времени выдерживания адсорбционных систем. Адсорбционный коэффициент при этом не изменяется.

K_H в л/г для 4-хлорфенола ($\lg \epsilon_1 = 3,766$)

Дни	0	Ag^+	Cu^{2+}	Au^{+3}
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

Скорости сорбции красителей повышаются линейно с радиусом иона М, его зарядом и потенциалом восстановления. Наибольшее увеличение у GAC с Au^{+3} – в 2,5 раза для МГ (основной Кр) и 1,7 для МО (кислотный Кр).



Влияние длительности адсорбционного опыта на значения K_H и Γ_{max} указывает на квазиравновесный характер сорбции, связанный с процессом распределения сорбата в мезо- и микропорах угля, на который влияет присутствие даже очень малых количеств ионов-модификаторов. Золото промотирует сорбцию хлорфенола (рост K_H на 30%), тогда как серебро и медь её снижают в 2 раза. Нельзя исключать и эффект Ребиндера, вызывающий увеличение дефектности гранул угля.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

А.А. Прибылов, И.А. Калининкова, К.О. Мурдмаа

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

Адсорбционный способ хранения газов является альтернативным и выгодным способом по сравнению с известными – хранением газов в сжиженном состоянии или при высоких давлениях. Эффективность адсорбционного способа хранения газов прежде всего зависит от выбора адсорбента. Для решения этой задачи необходимо выбирать микропористый адсорбент с наибольшим адсорбционным объемом и максимальной насыпной плотностью. Нами были проведены исследования адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах: ФАС-3, АУК и D4609 на объемно-весовой установке в интервале давлений 0.1÷40 МПа при температурах 303, 323, 343 и 373 К. В качестве примера, на рис.1 представлены изотермы избыточной адсорбции метана, измеренные при температуре 303К на указанных адсорбентах. Для этих углей были определены адсорбционные объемы: ФАС-3 - 0,71 см³/г, D4609 - 0,65 см³/г и АУК - 0,59 см³/г. Средняя эффективная ширина микропор составляет 1,3 нм для АУК, 1,5 нм для ФАС-3 и 1,55 нм для D4609. Как видно из графиков на рис.1 и 2, изотермы избыточной адсорбции и полного содержания на ФАС-3 лежат выше, чем на АУК и D4609, которые практически совпадают во всем интервале давлений, хотя разница в значениях адсорбционных объемов между ФАС-3 и АУК такая же, как и между АУК и D4609. Это объясняется тем, что плотность адсорбата в более узких порах АУК выше, чем в порах D4609. Следовательно, при выборе оптимального адсорбента для адсорбционного хранения метана необходимо учитывать значение его адсорбционного объема, эффективного размера микропор и насыпной плотности.

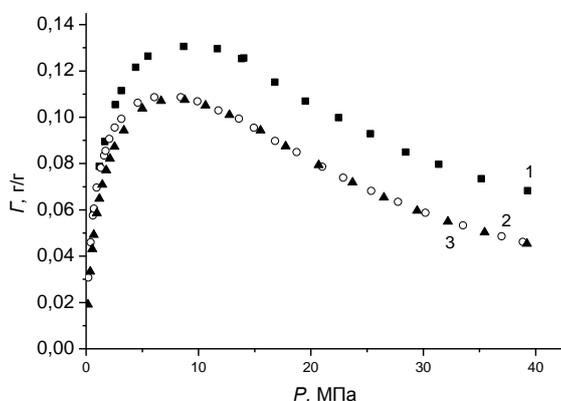


Рис.1 Изотермы избыточной адсорбции метан при T=303 К на адсорбентах: 1 – ФАС-3, 2 – АУК, 3 – D4609

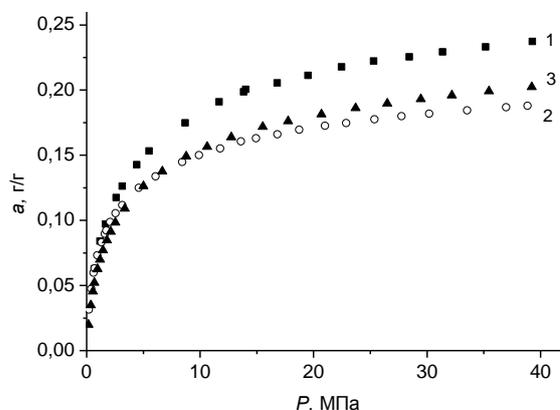


Рис. 2 Изотермы адсорбции полного содержания метана при T=303 К на адсорбентах: 1 – ФАС-3, 2 – АУК, 3 – D4609

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ВОЛНОВАЯ СОРБОСТРИКЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

Д.С. Зайцев¹, А.А. Фомкин², А.В. Твардовский¹, А.В. Школин², В.В. Набиулин¹

¹ ГОУВПО Тверской технической университет

² ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. e-mail: fomkinaa@mail.ru

Волновая сорбострикция адсорбентов возникает как деформационный отклик твердого тела на адсорбционное взаимодействие молекул с поверхностью адсорбента. При адсорбции в микропористых адсорбентах появляется дополнительный эффект, связанный с наложением полей противоположных стенок микропор. В области начальных и средних заполнений микропор, это приводит к характерному сжатию адсорбента, хорошо проявляющемуся при относительно низких температурах (C_6H_6 - активные угли СКТ, AP-B, ФАС). Дальнейшее заполнение микропор вплоть до максимального, приводит к расширению адсорбента из-за уменьшения средних расстояний «адсорбат-адсорбат», «адсорбат-адсорбент» и нарастанию сил отталкивания. Однако с ростом температуры начальное сжатие сменяется расширением, обусловленным нарастанием кинетической энергии адсорбата и увеличением локальной подвижности фрагментов микропористой структуры адсорбента. Измерения адсорбции газов N_2 , O_2 , CH_4 , Ag , Kg , CO_2 при давлениях до 7 МПа в области высоких температур (373-573К) показали, адсорбционная деформация положительна и растет с ростом давления.

Дозированная адсорбция паров однокомпонентного вещества из потока газа носителя с постоянной скоростью на адсорбенте с мономикропористой структурой при высоких температурах, таким образом, должна приводить на кривой волновой сорбострикции к появлению максимума адсорбционной деформации. Иное дело, если адсорбент обладает бимодальной структурой. Коэффициенты диффузии молекул в микропорах, различающихся характерными размерами, различны, что может привести к появлению двух максимумов.

В работе исследована волновая сорбострикция *n*-пентана из потока газа носителя N_2 при температуре 560 К на активном угле ФАС-3, обладающем бимодальным распределением пор по размерам, с параметрами: $W_{o1} = 0,562$ см³/г; $E_{o1} = 21,23$ кДж/моль; $x_{o1} = 0,46$ нм $W_{o2} = 0,095$ см³/г; $E_{o2} = 7,74$ кДж/моль; $x_{o2} = 1,549$ нм. Получены два максимума на кривых сорбострикции при временах $\tau = 19$ с и 130с, подтверждающие бимодальность адсорбента ФАС. Такой подход может быть использован как новый метод определения бимодальности распределения микропор адсорбентов по размерам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Проект 12-03-00188а.

ВОЛНОВАЯ СОРБОСТРИКЦИОННАЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА АРТ-1 ПРИ АДсорбЦИИ АЦЕТОНА ИЗ ПОТОКА НОСИТЕЛЯ АЗОТА

А.В. Школин, А.А. Фомкин, Д.С. Зайцев*, А.В. Твардовский*, В.В. Набиулин*

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

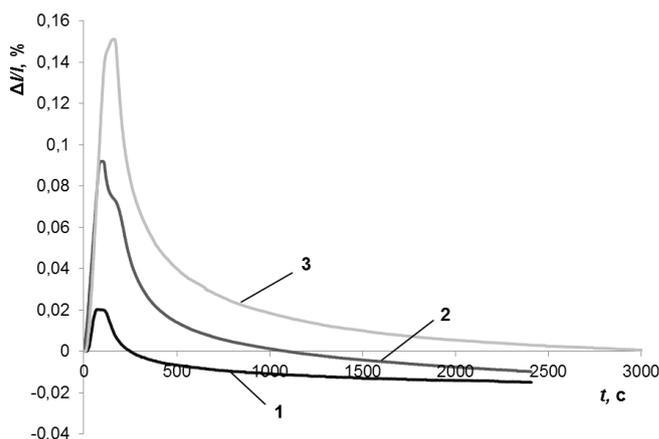
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: shkolin@bk.ru

* Тверской Государственный Технический Университет, 170026 Тверь, наб. Аф.Никитина, 22,
e-mail: zzzaytsev@gmail.com

При адсорбции молекул в микропорах адсорбентов, ответная реакция пористой структуры приводит к деформации твердого тела. В динамических условиях при адсорбции порций каких-либо веществ из потока газа носителя, микропористые адсорбенты испытывают волнообразную деформацию – волновую сорбострикцию. Характеристики кривых волновой сорбострикции (время появления максимума деформации, его величина и др.), существенно зависят от коэффициентов диффузии молекул в микропорах, структурно-энергетических характеристик адсорбента, а также структурных и физико-химических свойств молекул адсорбата.

В работе получены волны адсорбционной деформации микропористых углеродных адсорбентов АРТ-1 (удельный объем микропор – $W_0 = 0.38 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристическая энергия адсорбции – $E_0 = 26.3 \text{ кДж/моль}$; эффективная полуширина микропор – $x_0 = 0.46 \text{ нм}$) при адсорбции ацетона марки «Хроматографически чистый» из потока газа носителя азота. Опыты проводили при температуре 573 К, расходе газа носителя 2 мл/с, количестве вводимого ацетона - 0.125; 0.25 и 0.5 мл; испарение при температуре 473 К, рис. 1.

Рис.1. Волновая сорбострикция микропористого углеродного адсорбента АРТ-1 при адсорбции ацетона при температуре 573 К, расходе газа носителя – азота 2 мл/с, для количеств вводимой жидкости, мл: 1 – 0.125; 2 – 0.25; 3 – 0.5.



Из рис.1 следует, что при прохождении порции ацетона через адсорбент, развитие «волны» расширения адсорбента начинается с первых секунд попадания ацетона в поток газа носителя. Далее деформация адсорбента проходит через максимум, величина которого растет с ростом количества вводимого ацетона. Время выхода максимума кривой волновой сорбострикции для всех вводимых количеств ацетона составляет примерно 150...200 с. Затем относительная деформация относительно плавно падает к исходному значению. Переход зависимостей сорбострикции в отрицательную область при десорбции ацетона, вероятно связан с понижением температуры адсорбента при десорбции ацетона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Проект 12-03-00188а.

ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА AP-B ПРИ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА

А.В. Твардовский, В.В. Набиулин, А.А. Фомкин*
Тверской государственный технический университет,
170026, г.Тверь, наб. Аф.Никитина, 22

* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
e-mails: tvardovskiy@tstu.tver.ru; fomkinaa@mail.ru

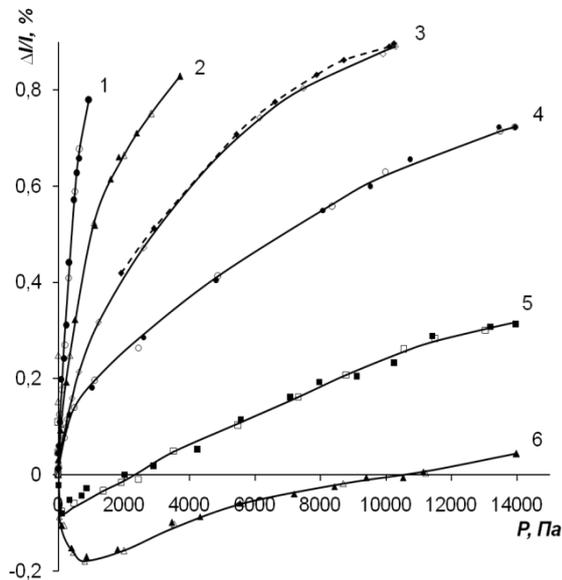
Известно, что при адсорбции газов и паров твердые тела изменяют свои размеры. Задача описания адсорбционной деформации адсорбентов важна как для теории, так и для прикладных целей. В работе получены зависимости адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента AP-B ($W_0= 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_0= 15.8 \text{ кДж/моль}$; $x_0=0,76 \text{ нм}$) при адсорбции бензола. Предложено уравнение, связывающее относительную линейную деформацию всего адсорбента с деформацией одной микропоры последнего:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{2k_{\Pi,0} \frac{\Delta d}{d}}{3 - k_{\Pi,0} \left(1 + 2 \frac{\Delta d}{d}\right)} \quad (1)$$

где d - эффективная ширина микропоры; $\Delta d / d$ - относительная линейная деформация микропоры; $\Delta l / l$ - относительная линейная деформация адсорбента; $k_{\Pi,0}$ - начальная пористость адсорбента;

Предложенная формула позволяет, рассматривая величину деформации в одной микропоре, определить величину деформации всего адсорбента.

Результаты расчета с использованием уравнения (1) и феноменологического подхода относительной линейной деформации углеродного микропористого адсорбента AP-B при адсорбции паров бензола представлены на рисунке.



Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации адсорбента AP-B от давления паров бензола при температурах T , К: 1 - 255; 2 - 273.2, 3 - 293; 4 - 313; 5 - 333; 6 - 353. Светлые символы - адсорбция; затемненные символы - десорбция; сплошные линии - расчет на основе предложенной модели.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ

В.А. Домрачева, В.В. Трусова, М.Г. Хатюхина, Ю.Л. Нелюбина

*Иркутский Государственный Технический Университет 664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
domra@istu.edu*

Для доочистки сточных вод от нефтепродуктов используются различные методы, среди которых наиболее эффективным является сорбционный метод доочистки. В качестве адсорбентов используют множество материалов естественного и искусственного происхождения. Из углеродных материалов естественного происхождения внимания заслуживают сорбенты на основе ископаемых углей.

Настоящая работа посвящена исследованию сорбента АБЗ (активат бурый зернистый) на основе бурых углей Азейского и Мугунского разрезов Тулунского месторождения Иркутского угольного бассейна для доочистки сточных вод от нефтепродуктов.

Сорбент АБЗ, полученный по классической технологии, имеет следующие характеристики: насыпная плотность - $0,51 \text{ г/см}^3$, суммарная пористость по водопоглощению - $0,59 \text{ см}^3/\text{г}$, активность по йоду - 55%, адсорбционная активность по метиленовому голубому - $12,1 \text{ мг/г}$. В основном структура АБЗ представлена микро и мезопорами размером от 0,5 до 5 нм, средний радиус пор составляет 2,81 нм. Объем микропор сорбента АБЗ составляет $0,28 \text{ см}^3/\text{см}^3$, объем переходных пор - $0,06 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

Полученный сорбент был исследован для адсорбции нефтепродуктов (дизельного топлива) из модельных растворов в статических и динамических условиях и для доочистки сточных вод. Определена оптимальная область рН сорбции растворенных и эмульгированных НП - слабокислая - щелочная ($\text{pH}=5,5-9,5$). Построены изотермы сорбции НП, изотерма сорбции растворенных нефтепродуктов по классификации Гильса принадлежит к изотермам Лэнгмюра (L-типа), по классификации БЭТ к II типу изотерм. Изотерма сорбции эмульгированных нефтепродуктов принадлежит к изотермам I типа по классификации БЭТ, имеет форму изотермы Лэнгмюра. Константы Лэнгмюра показывают наибольшую сорбционную активность сорбента АБЗ по отношению к растворенным нефтепродуктам, чем к эмульгированным.

Установлено, что протекает активированная сорбция. Вычислены термодинамические и кинетические показатели сорбции нефтепродуктов: энергия Гиббса ($-17,8-(-25,3) \text{ кДж/моль}$); изостерическая теплота сорбции ($1,2-9,2 \text{ кДж/моль}$); константы скорости сорбции ($0,16 \cdot 10^{-3}-0,63 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$); кажущаяся энергия активации ($31,4-34,1 \text{ кДж/моль}$).

Исследован процесс сорбции растворенных нефтепродуктов в динамических условиях. Удельная нагрузка составила 20-25 объемов в час, линейная скорость - $1,3-1,6 \text{ м/ч}$. Вычислены динамическая ($\text{ДОЕ}=4,3 \text{ мг/г}$) и полная ($\text{ПОЕ}=9,8 \text{ мг/г}$) обменные емкости сорбента. Установлено, что динамическая обменная емкость составляет от статической емкости 30-40 %.

Проведена апробация сорбента АБЗ. Сорбент использовался для доочистки промышленно-ливневых сточных вод ОАО «Иркутсккабель» и ливневых сточных вод АЗС. Динамическая обменная емкость сорбента АБЗ при очистке сточных вод от НП составила $4,0 \text{ мг/г}$. Результаты лабораторных испытаний сорбента АБЗ показали эффективность его использования для доочистки промышленной и ливневых сточных вод от нефтепродуктов. Проведенные исследования позволяют рекомендовать сорбент АБЗ для доочистки сточных вод.

АДСОРБЦИЯ ТОЛУОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ

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

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

E-mail: ninel-elt@yandex.ru

Производство питьевой воды и очистка промышленных, сельскохозяйственных и канализационных сточных вод в настоящее время становится главной проблемой жизнеобеспечения населения. В этой связи проблема извлечения углеводов из воды представляет не только чисто теоретический интерес, но имеет важное практическое значение для решения задачи водоподготовки. В частности, для разработки сорбционной технологии очистки промышленных стоков и получения чистой воды.

Уже много лет активированные угли широко используются для поглощения органических веществ из воздуха и из водных сред. Первые публикации М.М.Дубинина были посвящены результатам экспериментального изучения адсорбции растворенных веществ активированными углями [1, 2]. Эти результаты положили начало развитию теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

В представленной работе проведена математическая обработка в рамках ТОЗМ результатов экспериментального исследования адсорбции толуола из разбавленных водных растворов активированными углями. Были использованы уравнения Дубинина-Радушкевича (ДР) [3] и Дубинина-Стекли (ДС) [4] для вычисления констант уравнения адсорбционного равновесия и параметров пористой структуры сорбентов в изученных адсорбционных системах [5, 6].

Следует подчеркнуть основное отличие процесса адсорбции из растворов, которое заключается в конкуренции между молекулами адсорбтива и растворителя за обладание активными адсорбционными центрами доступной поверхности адсорбента. Эта конкуренция усложняет процесс адсорбции и приводит к замедлению диффузии молекул из объемной фазы в адсорбционную фазу [5 - 9].

В представленной работе при использовании уравнений ТОЗМ для описания адсорбции толуола из водных растворов активированными углями получено удовлетворительное совпадение рассчитанных величин адсорбции с экспериментально найденными. Показана возможность вычисления констант Генри с использованием параметров, рассчитанных по уравнению ДР [5, 6].

Литература

1. М.М.Дубинин // ЖРФХО 1926. Т. 58. С. 623; 1927. Т. 59. С. 1043.
2. М.М.Дубинин, Е.Д.Заверина // Журн. физ. химии 1933. Т. 4. С. 308.
3. М.М.Дубинин, Л.В.Радушкевич // ДАН СССР 1947. Т. 55. С. 331.
4. М.М.Dubinina, H.F.Stoeckli // J. Coll. Interface Sci. 1980. V. 75. P. 34.
5. Н.А.Эльтекова, Ю.А.Эльтеков // Журн. физ. химии 1994. Т. 68. С. 2052.
6. Н.А.Эльтекова, Ю.А.Эльтеков // Журн. физ. химии 2001. Т. 75. С. 97.
7. Z.Yang, Q.Li, R.Hua et al. // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. P. 20355.
8. S.M.Yakout, A.A.M.Daifullah // Desalination & Water Treatment 2013. V. 51. P. 6711.
9. A.V.Russo, L.F.Toriggia, S.E. Jacobo // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 614.

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГУСТЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ

Л.А. Купчик, Е.Н. Молодницкая*

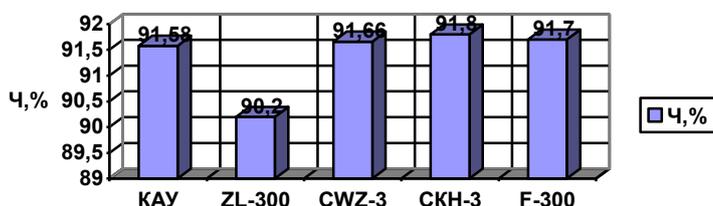
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,

**Национальный университет пищевых технологий,*

03680, Киев-164, ул. Генерала Наумова, 13, ispe@ispe.kiev.ua

Одной из главнейших задач сахарного производства является повышение качества кристаллического сахара путем совершенствования технологии очистки густых полупродуктов и поиск новых способов и материалов для осуществления адсорбционного удаления красящих веществ, коллоидов и комплексообразователей.

С этой целью нами испытаны некоторые типы активированных углей, а именно: Filtrasorb-300, активированный антрацит CWZ-3, ZL-300, КАУ и СКН-3. Сорбционные опыты были выполнены на промышленных густых полупродуктах сахарного производства (сиропе и клеровке) со следующими качественными показателями: сироп: содержание СВ — 59 %, pH 7,2, чистота (Ч) — 91,5 %, цветность — 1689,4 ед ICUMSA ($\lambda=560$ нм); клеровка: содержание СВ — 68,0 %, pH=8,1, чистота (Ч) — 96,5 %, цветность — 1556,82 ед ICUMSA ($\lambda=560$ нм). В результате сорбционной очистки сиропа активными углями его чистота увеличивается в среднем на 0,3 ед, что видно из представленной диаграммы.



Результаты испытаний сорбционной очистки клеровки представлены в таблице.

Марка активирован. угля	Эффект обесцвечивания, %	Качественные показатели клеровки до очистки			Качественные показатели клеровки после очистки		
		Ч, %	pH	Цвет., ед ICUMSA	Ч, %	pH	Цвет., од ICUMSA
КАУ(НАНУ)	5,19	96,50	8,1	1556,82	96,78	7,80	1476,10
CWZ-3(Польша)	10,53				96,76	7,10	1392,80
СКН-3 НАНУ	13,12				96,90	6,97	1352,43
F-300 (Бельгия)	12,85				96,80	6,89	1356,71

Видно, что при одинаковых расходах различных марок исследуемых углей наилучший эффект очистки принадлежит углю СКН-3 как в случае очистки сиропов, так и случае клеровки, что может быть следствием его большей активной поверхности, а также большего объема микро- и мезопор.

На основе полученных результатов нами предложены новые комбинированные способы очистки густых полупродуктов сахарного производства с использованием активных углей СКН и КАУ, которые позволяют получить высокий эффект очистки, увеличить эффект обесцвечивания и эффективность удаления веществ, формирующих мутность сиропа. (Патенты Украины № 55119 – 2010 г. и № 65439 – 2011 г.).

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕТОДАМИ ПИКНОМЕТРИИ, ХРОМАТОГРАФИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ.

А.В. Бервено, В.П. Бервено, А.В. Гаврилюк, О.К. Николаева

Общество с ограниченной ответственностью «Сорбенты Кузбасса», 650003, РФ, г. Кемерово, проспект Ленинградский, дом 30, кв. 417, Тел.: +7 (923) 488-9619, sorbkuz@mail.ru, www.sorbkuz.ru.

Углеродные молекулярно-ситовые сорбенты (УМС) используются для анализа и выделения газов (N_2 из воздуха; H_2 из синтез-газа, концентрирования метана). В России производства УМС нет. Компанией «Сорбенты Кузбасса» ведётся разработка методики получения УМС из каменноугольного сырья.

Цель работы: Для определения эффективности использования УМС из каменного угля в процессах газоразделения по сравнению с зарубежными аналогами необходимо изучить сорбционно-кинетические свойства, распределение микропор по размерам, плотность и площадь поверхности УМС (порошков и гранул).

Объект исследования: образцы молекулярно-ситовых сорбентов, полученные компанией «Сорбенты Кузбасса», Changxing Shanli Chemical Materials и марки Саран.

Методика работы: Сорбционно-кинетические свойства углеродных сорбентов исследовали методами газовой хроматографии и хромасспектрометрии. Анализ распределения пор по размерам, объема нанопор и площади поверхности проводили по данным термодесорбметрии водорода, азота и углекислого газа на установке «Сорбомер». Для анализа плотности использовали гелиевую пикнометрию.

Результаты работы:

Методом низкотемпературной активации углей получены и изучены сорбционно-кинетические свойства гранулированных и порошковых сорбентов. При обгаре около 10-15% и 2-х часовой активации при температуре около 900 градусов получено УМС с узким распределением микропор по размерам (0,4-0,8 нм): суммарная поверхность сорбента по сорбции водорода – SBET 400-560 м²/г, поверхность мезопор $S_{me}=52-75$ м²/г, объем микропор V_{mi} 0,154-0,25 см³/г (по БЭТ), удельный удерживаемый объём сорбента по метану – 40-60 мл/г (в 3,5-4 раза выше, чем у УМС Саран и в 45-65 чем у УМС CSCM), коэффициент разделения H_2/CO от 15 до 40, что в несколько раз выше, чем у зарубежных аналогов. Площадь поверхности гранул от 8 до 27 м².

Рассчитанные значения теплоты адсорбции газов близки со значениями, полученными для молекулярно-пористого угля Саран из ПВДХ. Ширина пор в нем – около 0,6 нм. Теплота сорбции газов больше теплоты их конденсации, что свидетельствует о жёстком взаимодействии адсорбированных молекул со стенками щелей, об объёмном заполнении ими молекулярных пор, о близости их размеров и ширины щелевых пор в углеродном сорбенте. Значения теплоты сорбции метана, монооксида углерода, азота, кислорода полученными УМС превышают теплоту конденсации газов – на 2,15, 2,41; 2,13 и 1,87 ккал/моль соответственно, и на 2,39; 2,39; 2,17; 1,57 ккал/моль – зарубежным молекулярно-пористым аналогом (УМС CSCM). Это свидетельствует о близости значений ширины пор и размеров молекул поглощаемых газов.

Методом гелиевой пикнометрии установлено, что истинная плотность коррелирует со степенью обгара углей (временем активации). Плотность угля при низкотемпературной обработке (280-420С) от 1,8 до 2,05 г/см³, а при высокотемпературной обработке (700-900С) 1,85-2,15 г/см³. (чем выше температура активации, тем выше плотность).

Выводы: Установлено, что синтезированные образцы из опытной партии УМС позволяют эффективно разделять метан и воздух (коэффициент разделения метана и азота – до 6), водород и монооксид углерода (коэффициент их разделения – до 40), улавливать метан из воздуха.

POROUS STRUCTURE AND THE ADSORPTIVE PROPERTIES OF NATURAL AND SYNTHETIC CARBON MATERIALS AS SORBENTS FOR SEWAGE TREATMENT*

T.A. Kulkova¹, I.S. Goncharova¹, L.A. Dubinina¹, G.A. Petukhova¹, A.K. Buryak¹,
L. Ciganda Oruezabal², A. Soriano Pina²

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

²*Technological Centre Lurederra, Los Arcos, Spain;
e-mail: petukhova@phyche.ac.ru*

The purpose of the work is a research of the adsorptive properties and structure of an occluding time of carbon materials as sorbents of toxic substances from sewage. Different types of carbon materials of natural and synthetic origin were considered. Schungit represents an unusual carboniferous breed in which carbon forms a matrix where high-disperse silicates with a size of particles of 0.5 microns are distributed. The carbon structure in schungite is multilayered globule with the size near 10 nm. Such structure of a material defines its activity in oxidation-reduction reactions both high sorption and catalytic properties. In the work shungit breeds of Karelia with a silicate basis and high thermal firmness and mechanical durability were also studied. Possessing complex mineral structure (carbon to 30%, quartz, aluminosilicates), they are of interest, as the complex sorbent combining at the same time the properties of both carbon and silicate materials. These materials show activity in sewage treatment processes from organic compounds (oil products, phenols). For initial shungite sorbents (Sh), it was found that the crushing and fractionation of shungite breed of the III kind of the Zazhoginsky field to a class of a krupnost of 2,5-0,5 mm, and, thermally activated on air at temperatures of 411°C, 528°C and 750°C determined changes of a chemical composition and a specific surface by nitrogen.

Sample, temperature and processing time	Element, component, % of masses				Specific surface $S_{BET}, M^2/\Gamma$
	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Initial (Sh)	31,00	54,50	4,62	2,04	9
Sh; 411 ⁰ C; 8 h	28,10	59,10	4,87	0,89	28
Sh; 528⁰ C; 1h	21,80	64,81	5,00	0,79	30
Sh; 750 ⁰ C; 1 h	9,12	77,35	6,74	1,84	9

For further researches the sample of shungit **Sh (528⁰ C; 1h)** was chosen.

Other sorbents, considered in work, were three samples with a spheroidal form of the granules, received of synthetic raw materials – furfural as: FAS, FAS+4%Ag, Fas mod., and that received in the form of cylindrical granules active carbon SKT-6A by a method of sulphurous and potassium activation. Parameters of porous structure of studied samples change in the wide range. So, if the samples schungit belong to nanodimensional macroporous materials, samples of FAS are characterized by polymodal distribution of volume of micropores and a mesopores by the sizes, active carbon SKT-6A is characterized by uniform microporosity.

Peculiarities of phenol adsorption were studied at 293K by a static method on all samples. It was established that the schungit samples were characterized by a high sorption capacity relative to phenol and they can be used as the sorbents for phenol extraction from water. The maximum sorption capacity on phenol samples of FAS was defined and the extent of phenol adsorption from water by FAS samples reached 99,9%.

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

PREPARATION COMPLEX BACTERICIDAL NANOSORBENTS ON A BASIS SHUNGIT*

T.A. Kulkova¹, I.S. Goncharova¹, G.A. Petukhova¹, A.K. Buryak¹,
L. Ciganda Oruezabal², A. Soriano Pina²

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

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

The purpose of the work was to receive the new complex sorption material combining sorption characteristics of shungit and bactericidal properties of silver that will serve as a basis of a matrix for an effective sorbent for absorption of toxic substances.

The mineral shungit was crushed by means of a mechanical mill of Grinding Mill to particles of the nanosizes by means of zirconium granules in the liquid environment (water) under the influence of mechanical forces. In the course of the crushing, each 1÷3 min., were selected tests and measurements by means of the analyzer of the size of particles of Zetasizer Nano S, before achievement of the best result of dispersion of the sample which previously has passed processing by means of a high-intensity ultrasonic mixer were carried out. As the dispersing agent improving division into single disperse particles and preventing subsidence or adhesion, used sodium salt of acrylic acid. Application of this way allows to raise mechanical and operational characteristics of the received microparticles.

Then, silver nanoparticles were put on studied sorbents. For this purpose shungit maintained 12 hours at $t=250^{\circ}\text{C}$ in 0,001M solution of nitrate of silver with formaldehyde addition as a reducer.

The obtained data showed that initial shungite has the bigger size of particles, but is more uniform. Thermoactivation shungit facilitates its crushing to smaller nanosizes, but with deterioration of process of dispersing.

By means of the Optical microscope of Motic with a camera of Moticom of 1000 1,3 M of pixel the microphotos showing sedimentation of nanoparticles of silver on a surface of samples shungit (Sh initial, Sh thermoactivation and active carbons FAS, SKT-6A) were made. Fig. 1 show existence of the different size of microparticles and heterogeneity.

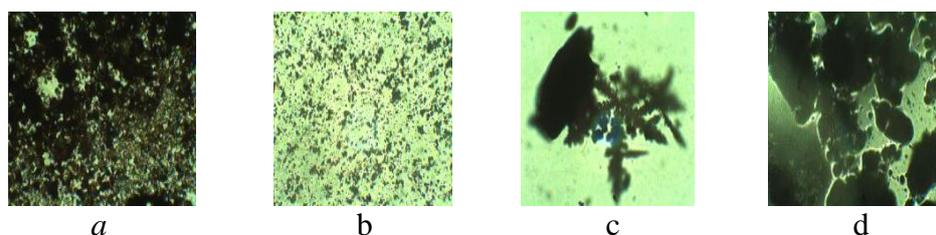


Fig. 1. Examples of the photomicrographs activated carbon FAS, SKT-6A and shungit in solution AgNO_3 (40x): *a* – modified shungite milled to 590 nm; *b* – unmodified shungite milled to 1300 nm; *c* – activated carbon FAS, fraction 0.1÷0.5 mm; *d* – activated carbon SKT-6A, fraction 0. ÷0.63 mm

*This work performed under the 7th Framework Programme of the EU by competition FP7-PEOPLE-IRSES, Grant № 295260, проект “Ecological application of nanosorbents on the base of natural and synthetic ionits and carbons” (ECONANOSORB)

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПО ДАННЫМ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ АДсорБИРОВАННОЙ ВОДЫ

Г.Ш. Гогелашвили, Д.В. Ладычук, Ю.Б. Грунин, Е.В. Хозина*

Поволжский государственный технологический университет, 424006, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3. e-mail: GogelashviliGS@volgatche.net

* Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина Российской академии наук, Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31. e-mail: Khozina-Elena@gmail.com

Как показано в ряде работ [1, 2], метод импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет получать информацию не только об изменении свойств молекул при адсорбции (например, молекулярной подвижности), но и особенностях пористой структуры адсорбентов, определяющих эти изменения. В данной работе проведены времен спин-спиновой (T_2) и спин-решеточной (T_1) релаксации воды при адсорбции в типично микропористых активных углях (ФАС-1, 2, Н, СКТ-6А, ЧЩН-37, Карболин-1, Карболин-2) и супермикропористых активных углях (ФАС-3). Параметры пористой структуры исследованных активных углях (АУ), рассчитанные по изотермам адсорбции паров азота при 77 К и воды при 293 К приведены работе [3]. Характер зависимостей T_2 адсорбированной воды в образцах АУ от относительного давления p/p_s (или величины адсорбции воды a/a_m) определяется механизмом адсорбции, размерами пор, числом первичных адсорбционных центров (ПАЦ), a_m в образцах исследованных АУ с различным объемом микропор W_0 .

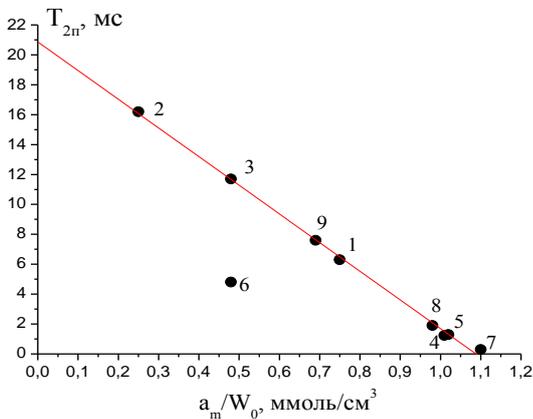


Рис.1 Зависимость времени спин-спиновой релаксации адсорбированной воды при полном заполнении микропор (T_{2n}) от объемной плотности ПАЦ (a_m/W_0) для микропористых АУ (1-ФАС-1, 2-ФАС-2, 3-ФАС-Н, 4-СКТ-6А, 5-Карболин-1, 6-Карболин-2, 7-ЧЩН-37, 8 – Карболин-21, 9 – Карболин –22)

Зависимости времени T_2 воды при полном заполнении пор АУ ($p/p_s \approx 0.90-0.95$) от объемной плотности ПАЦ (a_m/W_0) были аппроксимированы линейной функцией (рис.1):

$$T_{2n} = 21.1 - 19.6 \frac{a_m}{W_0}.$$

Полученная функция использована для определения объемов микропор (0.44 и 0.37 $\text{см}^3/\text{г}$) в образце Карболин-2 (точка 6), полученного из гидролизного лигнина, характеризуемого бимодальным распределением микропор (точки 8 и 9 на рис.1).

Анализ температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации T_1 воды при различных величинах адсорбции позволил определить значения энергий активации $E_{\text{акт}}$, характеризующих изменение состояния молекул воды при адсорбции. Характер зависимостей

$E_{\text{акт}} = f(p/p_s)$ для микропористых АУ (ФАС-1, 2, Н, СКТ-6А) совпадает по виду с соответствующими графиками изменения теплот адсорбции воды в данных образцах АУ[4]. Плато на зависимостях $E_{\text{акт}} = f(p/p_s)$, также как и в случае теплот адсорбции, отражает объемное заполнение микропор АУ водой. Рост значения $E_{\text{акт}}$ для воды при полном заполнении микропор с увеличением объема кластера адсорбированной воды, приходящегося на один ПАЦ (W_0/a_m), описывается линейной функцией. Высказано предположение, подтвержденное количественными оценками, что отклонение значения $E_{\text{акт}}$ для воды в супермикропористом АУ ФАС-3 от прямой зависимости обусловлено вкладом паровой фазы в мезопорах ($x_0=0.7-1.2$ нм), составляющих значительную часть пористой системы данного образца АУ.

1. F.D' Orazio, J.C. Tarcon, W. Halperin. *J. Appl. Phys.*, **65**, 742(1989)
2. Е.В.Хозина, Р.Ш.Вартапетян, Д.Ш.Идиятуллин. *Изв. РАН. Сер.хим.*, **11**, 1881 (2002)
3. Гогелашвили Г.Ш., Вартапетян Р.Ш., Ладычук Д.В., Грунин Ю.Б., Хозина Е.В. // Коллоид. журн. 2003. Т.65. С.595.
4. А.А. Исириян. В кн. *Современные проблемы теории адсорбции (Тр. IX Международной конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии)*. Москва – Клязьма, 2001. С.155.

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Ю.М. Вольфович¹, А.Ю. Рычагов¹, В.Е. Сосенкин¹, О.Н. Ефимов², М.И. Осьмаков³,
А.Ф. Селиверстов¹

¹ ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва.
yuvolf40@mail.ru

² ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской обл.

³ ООО «Наночуглеродные технологии», г.Гусев Калининградской обл.

Как известно, среди высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ), применяемых в качестве электродов в электрохимических суперконденсаторах и при емкостной деионизации воды, наиболее эффективными являются углеродные наноматериалы (УНМ), а их важнейшей структурной характеристикой является площадь удельной поверхности (ПУП). Были исследованы следующие УНМ: многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ), однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) и восстановленный оксид графена (ВОГ). Для оценки ПУП в работе были использованы следующие методы: методы низкотемпературной адсорбции азота (НТАА), т.е. метод БЭТ и его модификации, метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [1] и метод измерения электрохимической емкости (МИЭЕ). При этом учитывалось, что, как известно, удельная емкость двойного электрического слоя (ДЭС) для ВДУМ в концентрированных водных электролитах находится в пределах от 7 до 13 Ф/см² истинной поверхности, т.е. в среднем $S_{\text{ДЭС}} = 10$ мкФ/см².

МСУНТ изготавливали путем синтеза в плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении. С использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 было установлено, что распределения числа нанотрубок по их внешнему и внутреннему диаметрам хорошо описывается нормальными распределениями с положением максимумов 30,0 и 6,5 нм соответственно. Измерения ПУП проводились методом БЭТ на анализаторе Quantachrome Autosorb-iQ-C. В результате была получена величина ПУП (S) 67 м²/г. Величина ПУП, измеренная МЭКП, составила 325 м²/г. Величина удельной емкости (C), измеренная гальваностатическим методом в растворе 32% КОН + 6% LiОН, составила 30 – 35 Ф/г, что соответствует величине $S \sim 300$ - 350 м²/г, близкой к величине S , полученной МЭКП, но в 4.85 раз больше данных БЭТ.

ОСУНТ были получены электродуговым методом с использованием никель-иттриевого катализатора. По данным Рамановской спектроскопии и СЭМ диаметр нанотрубок в среднем ~ 1.5 нм. Согласно t- методу с НТАА с использованием эталонных образцов (эталонной сажи 678 и эталонного мезопористого угля типа А) была получена величина $S \sim 200$ м²/г. Согласно МЭКП $S = 550$ м²/г. При использовании МИЭЕ в 30% КОН была получена величина $C = 60$ Ф/г, что соответствует $S = 600$ м²/г, близкой к величине, полученной МЭКП.

ВОГ получали с использованием модифицированного метода Хаммерса. Согласно БЭТ $S = 600$ м²/г. Согласно МЭКП $S = 2000 - 2400$ м²/г, т.е. в 3.3 – 4.0 раза больше, чем БЭТ. Согласно МИЭЕ в щелочном электролите $C = 210$ Ф/г, что соответствует величине $S = 2100$ м²/г, близкой к полученной МЭКП.

, для всех трех исследованных УНМ было показано что, во- первых, МЭКП и емкостной метод дают близкие величины ПУП, и во- вторых, что эти величины в 2.75 – 4.85 раза больше соответствующих величин, полученных методами НТАА. По нашему мнению, сильно заниженные величины ПУП, полученные методами НТАА, объясняются тем, что углеродные нанотрубки и графеновые листы, как известно, прилипают друг к другу, образуя агломераты, а молекулы азота при низкой температуре около – 200⁰ С не проникают между отдельными трубками и графеновыми слоями. С другой стороны, хорошо смачивающие углеродные материалы при комнатной температуре молекулы октана, применявшегося в МЭКП, благодаря расклинивающему давлению в процессе измерений внедряются между отдельными УНТ и графеновыми слоями и тем самым существенно увеличивают межфазную поверхность. Электролиты при комнатной температуре также, как октан, обладают расклинивающим давлением и обеспечивают величины ПУП, близкие к полученным МЭКП.

[1] Ю.М. Вольфович, В.Е.Сосенкин. Успехи химии, 81 (2012) 936-959.

Данная работа проводилась в порядке выполнения проекта РФФИ №14-03-00082а

НОВЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СИЛЬНОКИСЛОТНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

С.С. Ставицкая, А.С. Федоршин, Н.Н. Цыба, В.В. Стрелко

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины

Ул.Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина. E-mail: ispe@ispe.kiev.ua

В последние годы активно обсуждается идея использования растительных масел и животных жиров в качестве основы для создания экологически безопасного моторного топлива– биодизеля. Биодизельное топливо представляет собой моноалкиловые эфиры длинноцепочечных жирных кислот и низших спиртов, получаемые путем ПЭ, т.е. замещения молекулы глицерина в растительных маслах и животных жирах тремя молекулами низших спиртов, прежде всего метанола. Образующиеся эфиры менее вязкие, чем исходное растительное масло, и не затвердевают при относительно низких температурах,

Освоенные промышленностью ряда стран технологии производства биодизеля в подавляющем большинстве случаев основываются на применении гомогенных щелочных катализаторов. Однако выделение целевого продукта из реакционной смеси в этом случае сопряжено с рядом осложнений и дополнительных, весьма непростых технологических операций, например, с решением проблемы накопления весьма объемных отходов.

Для реализации множества процессов промышленность предпочитает гетерогенные катализаторы, которые теоретически должны быть пригодными и при получении биодизеля. Твердые катализаторы более удобны в работе, практически не создают экологических проблем, не вызывают коррозии аппаратуры и их можно использовать многократно.

В настоящем исследовании синтезированы сильнокислотные углеродные катализаторы различного типа (более 200 образцов) и изучена возможность их использования в процессах получения биодизеля путем ПЭ рапсового масла не только сухими метиловым и этиловым спиртами, но и азеотропной смесью этанола с 4–6 % воды.

Для получения твердых кислотных катализаторов использовали пористые синтетические сополимеры, смолы и дробленные фруктовые косточки. Эти исходные продукты подвергали карбонизации в инертной атмосфере, воздухе и водяном паре с изменением температурного и временного режимов. Полученные продукты подвергали сульфированию концентрированной серной кислотой при температуре $T=180^{\circ}\text{C}$ в течение 2-х часов. Исследовали пористую структуру исходных и сульфированных образцов. Конечный продукт имел величины $S_{уд}$ от 5 до $850 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор W_s – от 0,05 до $0,30 \text{ см}^3/\text{г}$; все полученные образцы были микро- и мезопористыми с радиусами пор $r \sim 12\text{-}120 \text{ \AA}$; обменная емкость синтезированных образцов изменялась от 1,2 до 5,8 мг-экв/г.

Степень конверсии рапсового масла в реакциях ПЭ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. При этом достигались весьма высокие степени превращения (92-100%) в первом цикле, хотя уже к третьему циклу активность катализатора снижалась ~ на 40-60%. Следует отметить, что после ПЭ и отгонки избыточного спирта вязкость продукта, полученного в первом цикле, оказалась в 4-5 раз меньше, чем вязкость исходного масла. Это позволяет считать полученный продукт биодизелем. Таким образом, были разработаны новые гетерогенные углеродные катализаторы синтеза биодизельного топлива. Оптимизированы условия их получения в гранулированном виде, что существенно при организации на их основе непрерывного процесса ПЭ в динамическом режиме.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И РАЗМЕРА МЕЗОПОР

А.Б. Аюпов¹, Е.А. Мельгунова¹, В.Б. Фенелонов^{1,2}, М.С. Мельгунов^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия, artem@catalysis.ru*

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

ГСО удельной поверхности и размера мезопор разработаны на основе сгранулированных гидротермостабильных мезопористых мезофазных силикатов. Полученные материалы могут быть охарактеризованы как «сформованные материалы без связующего». Их морфология исследована методами СЭМ и ПЭМ, текстурные характеристики — низкотемпературной адсорбцией азота (таб. 1). Для текстурных характеристик путем проведения многократных измерений определена стандартная неопределенность метода измерений, неоднородности и стабильности образца (таб. 2).

Таблица 1 — Текстурные характеристики синтезированных ГСО

ГСО	Структура	Удельная поверхность БЭТ, м ² /г	Общий объём пор, см ³ /г	Диаметр пор (ВН), нм	
				По адсорбции	По десорбции
10297-2013 КАТАКОН-СО-900/2	SBA-3	883	1.09	2.0	2.4
10295-2013 КАТАКОН-СО-450/5	SBA-15	491	0.37	4.8	3.5
10296-2013 КАТАКОН-СО-650/8	SBA-15	520	0.79	8.6	9.5
10294-2013 КАТАКОН-СО-300/22	MCF	385	1.30	22.4	8.0

Таблица 2 — Относительная неопределенность по типу А, %

Источник неопределенности	10297-2013	10295-2013	10296-2013	10294-2013
<i>Аттестуемое значение: удельная поверхность</i>				
Метод измерения	1.8	1.1	1.1	1.0
Неоднородность	0.5	0.7	0.5	1.1
Стабильность	0.6	0.8	0.003	0.6
Суммарная	2.0	1.5	1.2	1.6
<i>Аттестуемое значение: размер пор</i>				
Метод измерения	1.18	2.3	0.7	0.7
Неоднородность	1.09	0.46	0.9	0.9
Стабильность	1.1	1.0	1.1	1.0
Суммарная	1.9	2.5	1.6	1.5

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН № 27.43.

НАНОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ АДсорбЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕД

М.Б. Алехина, Т.В. Конькова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская пл., дом 9; mbalekhina@yandex.ru

Материалы на основе глинистых минералов могут служить в качестве эффективных и относительно дешёвых сорбентов и катализаторов в различных процессах очистки. Разработка технологий получения модифицированных глин и исследование их адсорбционных и каталитических свойств является актуальной задачей. Пилларирование монтмориллонитовых глин – метод модификации, позволяющий улучшить пористую структуру глины, а также изменить ее состав. Метод состоит из трех основных стадий: приготовления модифицирующего раствора путем гидролиза солей металлов с образованием полиядерных гидроксокомплексов, ионного обмена межслоевых щелочных и щелочно-земельных катионов глины на более крупные полиядерные гидроксокатионы и термической обработки материала. При термообработке комплексные катионы переходят в соответствующие оксиды металлов, которые в межслоевом пространстве действуют как опоры, препятствуя сближению слоев. При этом оксидные кластеры перегораживают межслоевое пространство с образованием щелевидных микропор, формируя устойчивую двухмерную микропористую структуру. При введении в межслоевое пространство ионов переходных металлов появляются возможности для применения столбчатых глин в качестве недорогих катализаторов окислительно-восстановительных процессов.

Текстурные характеристики пилларированных глин зависят от условий модификации, причем влияние факторов на пористую структуру конечного продукта проявляется на всех стадиях модифицирования. Цель данной работы состояла в определении оптимальных условий процесса модифицирования монтмориллонитовой глины для получения образцов с наибольшим значением объема микропор. Поиск оптимальных условий пилларирования осуществлялся с использованием метода планирования эксперимента. Для определения интенсивности влияния исследуемых факторов на выбранный критерий был проведен факторный анализ результатов, который выявил наиболее значимые факторы в заданном диапазоне исследования.

В нашей работе были изучены адсорбционные свойства исходных и модифицированных глин. В результате пилларирования глин происходит увеличение сорбции воды в области низких относительных давлений. Вследствие того, что оксидные столбцы фиксируют слои глины на определенном расстоянии, набухание пилларированной глины происходит в меньшей степени по сравнению с исходными образцами. Исследование адсорбции анионных и катионных красителей из водных растворов показало, что на глинах вследствие отрицательного заряда их поверхности лучше сорбируются катионные красители. Сорбционная способность по метиленовому голубому была в несколько раз выше, чем по кармуазину при одинаковой исходной концентрации красителей в растворе. Сорбционная способность глин по красителям в водных растворах определяется в большей степени зарядом поверхности, чем величиной удельной поверхности адсорбента. Адсорбционная емкость глин, как исходных, так и пилларированных по метиленовому голубому была практически одинаковой. Изучены Cu- и Co-содержащие пилларированные глины в процессе окислительной деструкции пероксидом водорода азокрасителя кармуазина в водном растворе. Показано, что пилларированные глины чувствительны к pH раствора, наибольшую активность они проявили при pH, равном 3.

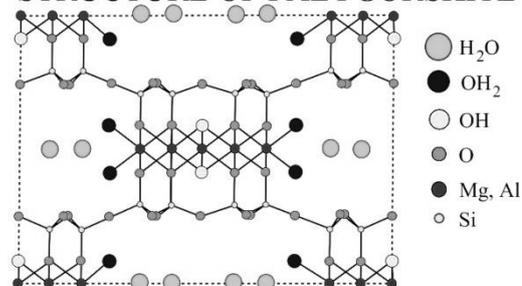
MODIFICATION OF UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE WITH PALYGORSKITE ACTIVATED IN THE MICROWAVE FIELD

V.A. Varivodin

Technical University in Zvolen, Slovakia

In recent years furniture made of laminated composite wood-based synthetic adhesives is the most widespread. Monomeric formaldehyde is released from the adhesive compositions based on urea-formaldehyde resins (UF), polluting the atmosphere and working space, high concentration of formaldehyde in residential locations where the laminated wood materials and products based on them are exploited.

STRUCTURE OF PALYGORSKITE



To reduce the emission of free formaldehyde of UF adhesives adsorption method can be applied. One of the minerals having good adsorption properties for formaldehyde is layered tape mineral palygorskite. The basic of palygorskite structure are dual silicon-oxygen chains of pyroxene type. Two silicon-oxygen elements oppositely facing each other with vertices of tetrahedra are connected to the tape by ions Mg²⁺, Al³⁺ and Fe³⁺ in octahedral coordination. Tape thickness is equal to 0.94 nm, width - 1.8 nm. Tapes are interconnected so that they form a chess piece.

Adsorption properties of palygorskite are determined by zeolitic channels with dimensions $3.7 \times 0.64 \times 0.561$ nm and 1.1 nm, which are the primary porosity, and pore space packs in which needle or fiber-like mineral particles are aggregated, which are the secondary porosity.

To obtain the modified adhesive composition into the volume of adhesive the filler was introduced into (activated palygorskite) in a ratio of adhesive and filler 100:3. To determine the free formaldehyde content in the cured modified adhesive samples were prepared in five-layer plywood of 300×300 mm size on a laboratory press with the temperatures of plates 105 °C and a pressure of 1.8 MPa. Pressing time is 6 minutes. The samples were then conditioned for 7 days for post cure of adhesive. After the samples were laid in a chamber in which humidity (45%), temperature (23 °C) and air circulation (~200 l/h) are similar to the conditions of premises. Acetylacetone method determines the value of formaldehyde emissions from plywood. Calculation of the concentration of free formaldehyde in the samples was performed with photolorimetry at a spectrophotometer with wavelength of 412 nm.

Content of formaldehyde in the adhesive composition without filler and with the introduction of palygorskite treated in a microwave field with capacity of 600 watts was examined. Formaldehyde emissions in the installation for plywood, manufactured using adhesive without filler is 0.087 mg/m³ and with filler in the form of modified palygorskite is 0.049 mg/m³. According to the data the concentration of formaldehyde emitted from plywood decreased by 0.038 mg/m³, i.e. by 43%. Therefore, activation of the sorbent in the microwave field helps to reduce formaldehyde emissions from laminated products and improve environmental and consequently consumer material properties.



SILVER IONIZATION ON SCHUNGITE SURFACE

I.S. Goncharova*¹, T.A. Kulkova, G.A. Petukhova, A.K. Buryak¹, L. Ciganda Oruezabal², A. Soriano Pina²

¹ - Federal State Institution of Science Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin
Russian Academy of Sciences

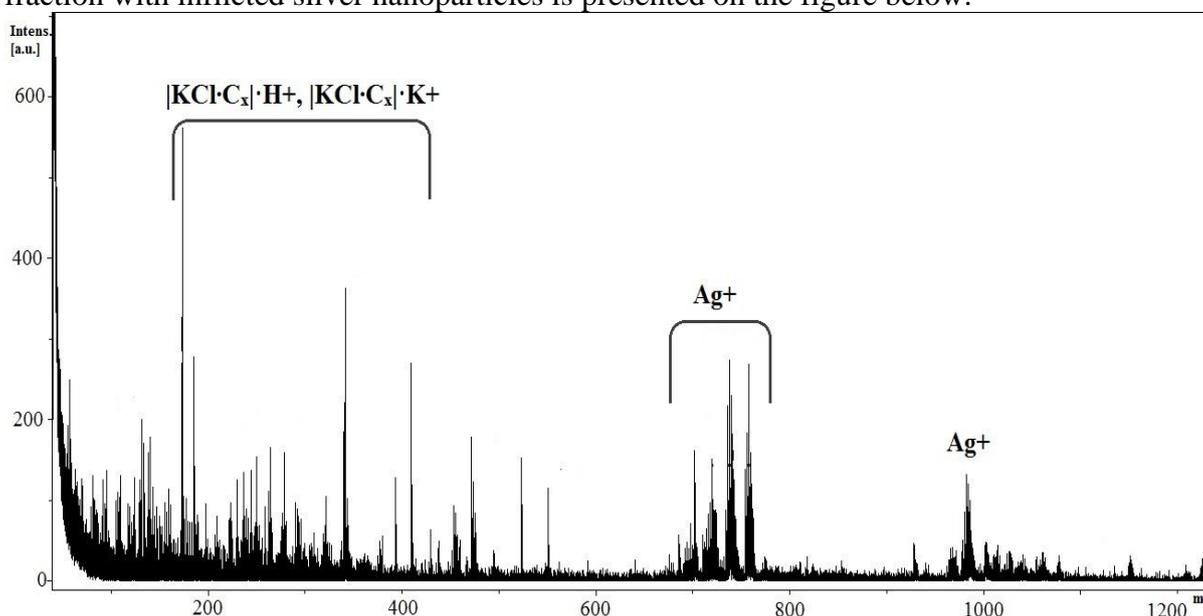
Moscow 119071, Leninsky Prospect, 31, Bld. 4;

²-Technological Centre «Lurederra», Los Arcos, Spain

*e-mail: gis8801@yandex.ru.

Shungit and shungites (different composition of schungite rocks), due to the huge stocks, are perspective materials for the application in manufacturing industries. They evoke interest as catalysts, adsorbents, raw materials for the preparation of constructive, fire-resistant, acid-proof materials with unique properties. Shungit is a special natural polymorph of carbon, which occupies an intermediate position between graphite and glassy carbon.

The present research includes mass spectrometric study of shungit carried out by SALDI method (surface - assisted laser desorption/ionization) before and after the incubation in silver nitrate solution 10^{-3} M. The experiment was conducted by a mass- spectrometer Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Germany) with a time of flight mass - analyzer. The example of spectrum obtained for nanoscale shungit fraction with inflicted silver nanoparticles is presented on the figure below.



Pic.1 SALDI spectrum in the positive ion mode, obtained from the surface of nanosized shungit soaked in a silver salt solution. Symbols «Ag +» are marked clusters which have in their composition a silver cations.

In the range of 100-400 Da mass molecular composition of the resulting compounds conform to empirical formulas $|KCl·C_x|·H^+$, $|KCl·C_x|·K^+$. Clusters, containing silver in its composition as well as having a complex composition like a $|Ag_xC_yKCl|·K^+$, $|Ag_xC_yKCl|·Ag^+$ are observed in the mass range of 700-800 and 900 - 1000Da. It was found, that in case of silver salt solution treatment of shungit Ag^+ - ionization is difficult as compared with the inert plate. Peaks are of low-intensity, the distortion of peak shape is also observed. It may indicate laser energy accumulation by shungite, as well as a small value of silver particles desorption from the shungite surface. This shungit property may be combined with antiseptic silver properties and can be used to produce materials with bactericidal action.

This work was supported by 7th Framework EC Program FP7-PEOPLE-IRSES, Grant No 295260, Project "Ecological application of nanosorbents on the base of natural and synthetic ionits and carbons" (ECONANOSORB)

PHENOL IONIZATION ON SCHUNGITE SURFACE UNDER SURFACE – ASSISTED LASER DESORPTION/IONIZATION CONDITIONS

I.S. Goncharova*¹, T.A. Kulkova, G.A. Petukhova, A.K. Buryak¹, L. Ciganda Oruezabal², A. Soriano Pina²

¹ - Federal State Institution of Science Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin
Russian Academy of Sciences

Moscow 119071, Leninsky Prospect, 31, Bld. 4;

²-Technological Centre «Lurederra», Los Arcos, Spain

*e-mail: gis8801@yandex.ru.

Schungites are widely used in metallurgy, construction, various branches of chemical industry, agriculture, pharmacology, medicine, ecology, as well as constructive, furnishing, decorative, insulating materials, in the production of heat-resistant paints, and water purification devices. Schungites are characterized by a variety of different content and mineral bases - aluminosilicate, siliceous, carbonate, and the number of carbon material. Schungit rocks with silicate mineral base are divided into low-carbon (5% carbon), medium- carbon (5-25 %) and high carbon – schungit (over 25 %). In a trace it contains V, Ni, Mo, Cu, Ce, As, W, etc.

Mass spectrometric study of phenol molecules' ionization on shungit surface before and after the incubation in a 10^{-3} M silver nitrate solution was carried out by SALDI method (surface - assisted laser desorption/ionization). The experiment was conducted by a mass- spectrometer Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Germany) with a time of flight mass - analyzer.

The experimental results showed that silver infliction on shungit virtually have no effect on the phenol ionization from its surface. Figure 1. shows examples of spectra obtained by applying a 250 mmol/l phenol solution to shungit soaked in a solution of silver salt (a) and by applying phenol to original shungite (b).

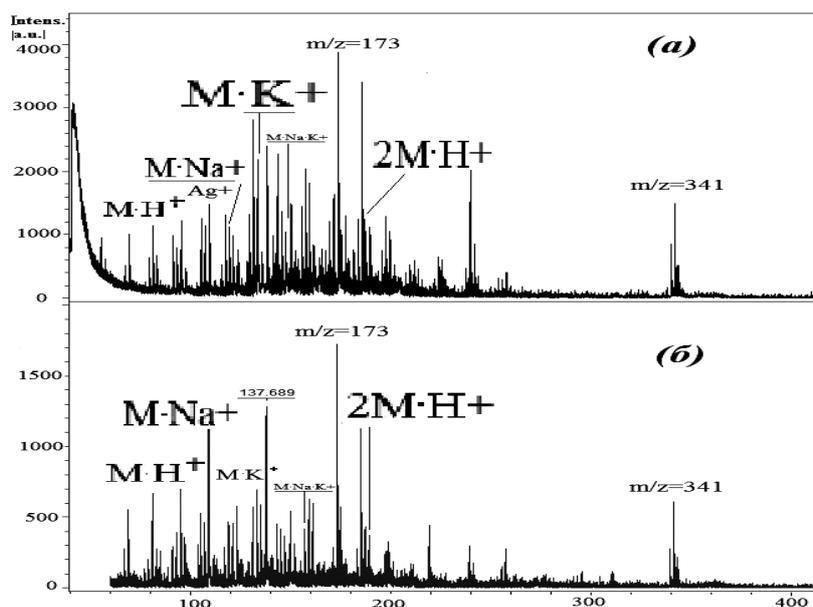


Fig.1. SALDI spectrum in the positive ion mode, obtained from the surface of shungit soaked in a silver salt solution (a) and from original shungite (b). «M» is a phenol molecule.

The figure demonstrates that the main products of ionization in both cases are the molecular ion, charged adducts of phenol with sodium and potassium, the protonated molecule of dimer phenol. Trends of adduct formation with alkali metals in dimer is not observed. Ag^+ ions in the case of sorbent silver coverage does not interact with the analyte.

This work was supported by 7th Framework EC Program FP7-PEOPLE-IRSES, Grant No 295260, Project “Ecological application of nanosorbents on the base of natural and synthetic ionits and carbons” (ECONANOSORB)

ИОННЫЙ ОБМЕН В НИЗКОМОДУЛЬНОМ ЦЕОЛИТЕ LSX КАК СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОПОР

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

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

aaleonova@catalysis.ru

Для получения высокоэффективных адсорбентов разделения смесей газов необходим метод контролируемого формирования мезопористой структуры в цеолите. Одним из таких методов может стать комбинация стадии ионного обмена и термической обработки при пост-синтетической модификации промышленного образца цеолита Na,K-LSX. Модифицированные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции N_2 (77K). В результате исследований показано, что все образцы обладают фазовой чистотой (Рис.1) и имеют максимум на распределениях мезопор по размерам при 4-5 нм (Рис. 2). Мы предполагаем, что мезопоры на цеолите LSX образуются в ходе гидролиза мостиковых связей Si-O(H)-Al при 200°C и последующего локального dealюминирования каркаса цеолита.

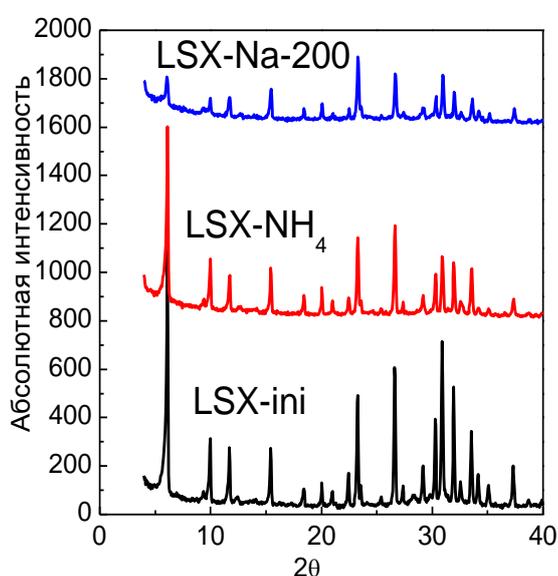


Рис. 1. РФА образцов.

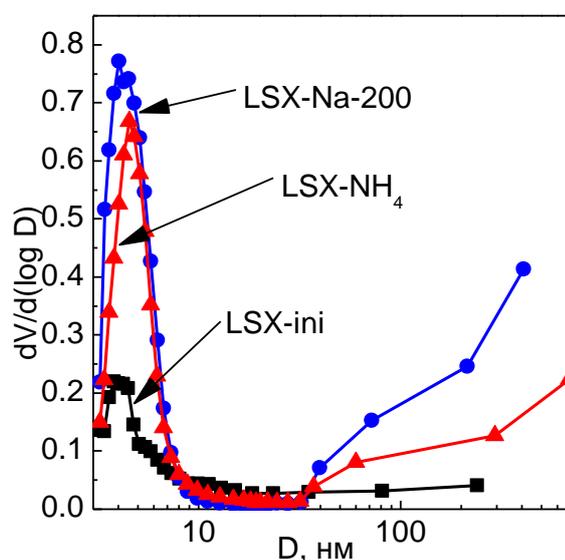


Рис. 2. Распределение пор по размеру (ВН, десорбционная ветвь).

Работа по проекту выполнена при поддержке базового бюджетного финансирования (Проект V.44.1.16.)

АДСОРБЦИОННАЯ ОСУШКА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦЕОЛИТАМИ

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

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

E-mail: ninel-elt@yandex.ru

Осушка моторного углеводородного топлива и других жидких углеводородных сред крайне необходима при эксплуатации авиационных двигателей и автотранспортных средств. Среди различных методов осушки адсорбционный метод отличает ряд преимуществ, а именно, простота, дешевизна, надежность и возможность быстрой регенерации адсорбента.

Как известно цеолиты типа А отличаются от цеолитов типа X не только размерами входных отверстий в полости, но и размерами самих полостей, параметрами кристаллических решеток и энергетической активностью адсорбционных центров. Эти различия строения цеолитов типа А и X оказывают существенное влияние на межмолекулярные взаимодействия в адсорбционной системе, положение и форму изотермы адсорбции воды в процессе осушки жидких углеводородов адсорбционным методом.

В представленной работе приведены результаты изучения адсорбции воды из увлажненных углеводородов – н-октана и пара-ксилола отечественными кристаллическими микропористыми адсорбентами – цеолитами типа NaA, NaX, CaA и CaX при 298 К.

Для описания экспериментально полученных изотерм адсорбции применены уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Показано, что уравнения ТОЗМ удовлетворительно описывают изотермы адсорбции воды из углеводородов в области весьма низких равновесных концентраций, что указывает на применимость этих уравнений при описании аналогичных жидкофазных адсорбционных систем. Сопоставление и анализ вычисленных из изотерм адсорбции параметров межмолекулярных взаимодействий для цеолитов типа А и типа X указывает на преимущественную активность цеолита типа NaA при осушке изученных в представленной работе углеводородов.

Литература

1. N.A.Eltekova, Yu.A.Eltekov, AST 1997. V. 15. P. 109.
2. Н.А.Эльтекова, Ю.А.Эльтеков, Ж. физ. химии 2000. Т. 74. С. 488, С. 700.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ, ГЕКСАНА И ЦИКЛОГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА OFF В H,Na,K - ФОРМЕ

К.К. Горшунова, О.С. Травкина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075, г. Уфа, Проспект Октября 141, simchanka@mail.ru*

За долгое время существования проблемы загрязнения атмосферного воздуха автомобильными выбросами было разработано множество способов, позволяющих уменьшить количество выхлопа или снизить его токсичность. Проблема нейтрализации выхлопных газов в целом сводится к удалению из их состава оксида углерода, углеводородов и оксидов азота. Процесс окисления углеводородов начинается лишь при температурах выше 120-150°C. По этой причине возникает проблема холодного старта. Для ее решения в мировой практике используются цеолиты. В первые несколько минут работы двигателя происходит улавливание недогоревших углеводородов в пористой матрице цеолита. При дальнейшем разогреве каталитического конвертора цеолиты высвобождают адсорбированные углеводороды, которые затем окисляются на катализаторе [1]. Наиболее эффективным адсорбентом тяжелых углеводородов выхлопных газов в силу особенностей строения кристаллической структуры является цеолит типа OFF.

Известно, что за счет изменения природы и содержания обменных катионов можно регулировать размеры входных окон и скорость диффузии во внутрикристаллическом пространстве цеолита.

Поэтому в рамках данной работы были приготовлены образцы цеолита типа OFF в H, Na, K – формах, на которых изучалась кинетика адсорбции молекул воды, гексана и циклогексана.

Исходная Na, K – форма цеолита типа OFF была получена согласно методике, описанной в [2]. В дальнейшем с помощью ионного обмена были приготовлены образцы оффретита в H, Na, K -форме. Ионный обмен катионов Na⁺ и K⁺ на катион H⁺ проводили при 70-90°C в избытке обменного катиона по отношению к натрию и калию в изотермическом реакторе периодического действия в течение 1 часа при перемешивании и последующей термообработки при 450°C в течение 4ч в атмосфере воздуха.

Установлено, что для получения образцов с максимальной степенью обмена катионов Na⁺ и K⁺ на протон водорода достаточно четырех ионообменных обработок. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что при ионном обмене образцы сохраняют высокую степень кристалличности.

На полученных образцах была исследована кинетика адсорбции молекул воды, гексана и циклогексана. Обнаружено, что при адсорбции молекул воды и гексана замена катионов Na⁺ и K⁺ на протон водорода приводит к увеличению скоростей диффузии и значений предельных адсорбционных емкостей. В случае более крупных молекул циклогексана увеличиваются лишь значения предельной адсорбционной емкости.

[1] Мишаков И.В., Ведягин А.А., Володин А.М., Мякишева М.С. Адсорбционно-каталитическое обезвреживание выхлопных газов дизельных двигателей//Химия в интересах устойчивого развития, 2011г., №19, с. 97-104.

[2] Травкина О.С., Горшунова К.К., Павлов М.Л., Кутепов Б.И. Влияние условий синтеза на свойства цеолита типа OFF// Сборник «Актуальные проблемы современной науки», 2013г., выпуск 28, с. 213-222.

РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ ФИТОМИНЕРАЛОСОРБЕНТОВ,

А.И.Везенцев¹, В.Д. Буханов¹, Гевара Агирре Хуан Хосе¹, О.Н. Панькова²,
П.В.Соколовский¹

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, 85, vesentsev@bsu.edu.ru;

²Белгородский филиал Всероссийского института экспериментальной ветеринарии им. Я.Р. Коваленко, 308002, г. Белгород, ул. Курская, 4.

В ветеринарной практике широко применяют экстракты лекарственных растений для лечения воспалительных и желудочно-кишечных заболеваний сельскохозяйственных животных. Однако сроки хранения данных экстрактов невелики и способы применения недостаточно технологичны.

Разработанные фитоминералосорбенты (ФМС) - это комплексные антибактериальные препараты на основе монтмориллонит содержащей глины, модифицированной биологически активными веществами (БАВ) экстрактов лекарственных растений (ромашки, календулы, тмина, чабреца и эхинацеи). Сырьевые материалы использованных для разработки полученных комплексных препаратов являются биосовместимыми и легко доступными, что повышает их антисептическое действие и существенно снижает стоимости их получения. Сочетание натурального сорбента с химиотерапевтическими соединениями повышают синергетический эффект препарата, так как модифицированный сорбент имеет ряд преимуществ: обеспечивает неподвижностью БАВ, что приводит к снижению дозы для заживления ран; осуществляет местную детоксикацию и обладает антиадгезивным действием по отношению к патогенным микроорганизмам, т.е. способность ФМС адсорбироваться на поверхности клеточной стенки бактерий препятствует их фиксации (адгезии) в организме хозяина. Кроме того, глины являются природными эффективными сорбентами, способными противостоять загрязнению различными поллютантами, в том числе патогенными микроорганизмами.

Изучена чувствительность патогенных микроорганизмов (*Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*) в лабораторных условиях к полученным ФМС. Установлено, что все разработанные ФМС способны сдерживать рост патогенных микроорганизмов. Наиболее результативными являются комплексные препараты в соотношении 1:3, т.е. 1 г сорбента к 3 мл экстракта. ФМС содержащий экстракт календулы оказывает самое эффективное влияние на микроорганизмы *Enterococcus faecalis* и *Proteus mirabilis*, ФМС содержащий экстракт ромашки на микроорганизм *Pseudomonas aeruginosa*, ФМС содержащий экстракт эхинацеи на микроорганизм *Staphylococcus aureus*, ФМС содержащий экстракт чабреца на микроорганизм *Escherichia coli* и ФМС содержащий экстракт тмина на микроорганизм *Candida albicans*.

Авторами разработаны комплексные препараты, полученные на основе минерального и растительного сырья, путем модифицирования монтмориллонит содержащих глин флавоноидами экстрагированными из лекарственных растений при лечении гнойных инфицированных ран сельскохозяйственных животных. Преимуществом разработанных ФМС является то, что можно частично или полностью заменить антибиотики, что повышает экологичность, безвредность и безопасность полученной продукции. Разработанные ФМС позволяют найти экономическое выгодное и биологическое чистое решение лечения инфицированных ран у животных.

АДСОРБЦИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

К.В. Строкова, О.А. Ткачева, Л.И. Бельчинская

ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия», Россия, 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8; chem@vglta.vrn.ru

Среди известных методов очистки сточных вод от токсичных соединений наиболее перспективным является адсорбционный метод с использованием дешевых и доступных природных минералов.

Данная работа посвящена решению актуальной природоохранной задачи обезвреживания промышленных водных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов Zn^{2+} и Cu^{2+} . Исследования проводили на модельных растворах и реальных промывных водах гальванического цеха и окрасочного участка Воронежского ОАО «Электросигнал», в которых содержание ионов металлов значительно превышает ПДК (концентрация ионов цинка составляет около 3,5 мг/л, ионов меди – более 8 мг/л).

В качестве сорбента выбран природный глинистый минерал, в состав которого входит ~95 % монтмориллонита и небольшие количества клиноптилолита и гидрослюда. Монтмориллонит с точки зрения нанохимии относится к слоистым природным пластинчатым кристаллам, структура которого представляет собой сочлененный слой октаэдров с катионами Al^{3+} , Fe^{3+} или Mg^{2+} с двумя слоями кремнекислородных тетраэдров. В межслоевом пространстве расположены гидратированные катионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и K^+ , гидроксильные группы кислого и основного характера, атомы кислорода. Монтмориллонит имеет первичные плоскопараллельные поры толщиной до 0,8 нм, на долю этих пор приходится 80 % адсорбционного объема. Кристаллы монтмориллонита имеют вторичные мезопоры радиусом от 7 до 30 нм, но во вторичной структуре имеются более узкие нанопоры от 3 до 5 нм и супермикропоры радиусом от 0,9 до 1,2 нм. Такое строение минерала позволяет предположить катионный обмен в межслоевом пространстве и адсорбцию в порах.

Концентрацию ионов металлов в модельных растворах и промышленных стоках определяли фотометрически: катион цинка по реакции с дифенилдитиокарбазоном, катион меди – по реакции с диэтилдитиокарбаматом свинца в четыреххлористом углероде. Поскольку после контакта сорбента с водными растворами и стоками образуется взвесь, перед определением растворы тщательно отфильтровывали.

В результате проведенных экспериментов выбрано оптимальное соотношение в системе «раствор-сорбент»: на 50 мл водного стока 1 г монтмориллонита. При этом достигается снижение концентрации ионов цинка и меди ниже ПДК. Исследована кинетика адсорбции в интервале времени от 1 до 48 часов. Установлено, что адсорбционное равновесие достигается в стоках гальванического цеха через 3 часа, в водах окрасочного участка – через 24 часа.

Природный глинистый минерал монтмориллонит позволяет очистить промышленные промывные воды от ионов цинка и меди на 99% в гальваническом цехе и на 94% - на участке окраски Воронежского ОАО «Электросигнал». Территориальная близость месторождения монтмориллонита к месту его использования, отсутствие необходимости его подготовки или активирования делают этот способ экономически привлекательным. В качестве утилизации отработанного сорбента можно предложить использование его в сельском хозяйстве для структурирования песчаных, супесчаных и гравийных почв, а также как цинковое микроудобрение на бедных почвах.

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

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ВОЗРАСТАЮЩИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЭЛЕМЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская, М.В. Анисимов

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

Изучено влияние слабого импульсного магнитного поля (ИМП) на сорбцию паров формальдегида природными минеральными сорбентами с различным содержанием железа. В качестве объектов исследования выбраны минералы, содержащие 95 % клиноптилолита (K95), 95 % монтмориллонита (M95), а также образец с двумя основными структурными составляющими - 45 % монтмориллонита и 20 % клиноптилолита (M45K20).

Исследования проводились в магнитном поле с величиной магнитной индукции (В) 0,12 Тл и 0,011 Тл, время воздействия импульса 30 сек, его длительность 30 мкс, период следования – 10 мс, частота подачи импульсов – 50 Гц.

Исследовали кинетику сорбции формальдегида на минералах, обработанных в импульсном магнитном поле при разной индукции. Сорбционная емкость минералов по формальдегиду максимальна через 48 часов после обработки, когда образцы переходят в метастабильное состояние. После обработки минералов в ИМП с В = 0,12 Тл наблюдали два процесса: период активации сорбционной способности и период снижения активности. Структура минералов определяет адсорбционную активность, которая увеличивается в ряду K95 → M45K20 → M95 и возрастает в 3,4 - 4,7 раза соответственно. В результате изменения физико-химических свойств поверхности минералов в импульсном магнитном поле. Длительность релаксации для всех образцов - 72 часа.

Существенное увеличение адсорбции отмечается при минимальной исследуемой амплитуде магнитной индукции (0,011 Тл). Количество сорбированного формальдегида на активированной поверхности образцов значительно возрастает, в большей степени на M95 - в 5,7 раза, на K95 и M45K20 в 4-4,8 раза. Эффект долговременной релаксации сохраняется и составляет 72 часа.

На энергодисперсионной приставке к сканирующему электронному микроскопу определен элементный состав исследуемых сорбентов. В составе сорбентов имеется элементное железо, содержание которого повышается от 0,99 до 5,79 ат. % в ряду K95 → M45K20 → M95, в такой же последовательности растет влияние ИМП на сорбционную способность минералов. Сорбционные центры монтмориллонита - обменные катионы, гидроксильные группы кислотного характера SiOH и AlOH, координационно-ненасыщенные ионы Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺. Активные центры клиноптилолита – цеолитные каналы, обменные катионы (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) и гидроксильные группы. Наличие катионов Fe³⁺ в образцах влияет на поляризацию SiOH-групп в большей степени, чем ионов Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺, тем самым происходит увеличение количества активных центров. В ИМП происходит существенное активирование железа и увеличение за счет этого процесса количества активных центров адсорбции. По содержанию железа лидирует M95, вероятно, поэтому он в большей степени подвержен действию ИМП. Обогащение алюмосиликатов элементарным железом предопределяет их повышенную восприимчивость к воздействию слабого импульсного магнитного поля.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ПРИРОДНОМ И АКТИВИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЯХ КЛИОПТИЛОЛИТЕ

М.В. Анисимов¹, Л.И. Бельчинская¹, Ю.С. Перегудов²

- 1) ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия» 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8, e-mail: chem.@vglta.vrn.ru
- 2) ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Клиноптилолит (K95) обладает свойствами природного адсорбента, получившего широкое применение в качестве поглотителя различных токсикантов. В работе рассматриваются тепловые эффекты адсорбции формальдегида из водной среды на образцах клиноптилолита в нативной форме и после активации в электромагнитном поле (ЭМП) СВЧ и слабом импульсном магнитном поле (СИМП). В ранее проведенных нами исследованиях определено значительное влияние электромагнитной активации минерала на процессы поглощения формальдегида.

Измерения тепловых эффектов процесса проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 298 К. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2 %. По результатам калориметрических измерений получены термокинетические кривые, представляющие собой энергию процесса как функцию от времени $W = f(\tau)$. Из термокинетических кривых были рассчитаны тепловые эффекты процессов.

При адсорбции формальдегида клиноптилолитом возможно несколько параллельно протекающих процессов, оказывающих влияние на суммарный тепловой эффект: селективная адсорбция воды, смачивание клиноптилолита водой, физическая адсорбция формальдегида на клиноптилолите за счет образования водородных и Ван-дер-ваальсовых связей и другие энергетические составляющие.

Установлено, наличие экзотермических тепловых эффектов для процессов взаимодействия водного раствора формальдегида с образцами природного цеолита и обработанного предварительно в ЭМП СВЧ или СИМП. Наиболее значителен тепловой эффект взаимодействия формальдегида с природным клиноптилолитом, затем с образцами, прошедшими обработку в ЭМП СВЧ или в СИМП. Подобный эффект, вероятно, достигается за счет селективной адсорбции природного K95 к молекулам воды, которая снижается в меньшей степени под воздействием ЭМП СВЧ и более существенно – СИМП.

В работах ранее нами установлено, что в электромагнитных полях нарушается адсорбционное равновесие в результате снижения скорости десорбции, вероятно, благодаря поверхностным изменениям и перераспределению адсорбционных активных центров в клиноптилолите.

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

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНОГО И АКТИВИРОВАННОГО ГЛАУКОНИТА

Л.А. Новикова¹, Л.И. Бельчинская¹, Ф. Ресснер², В.В.Крупская³, А.В. Жабин⁴, В.Ю. Хохлов⁴

¹ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия», 394087, Воронеж, Тимирязева, 8, chem@vglta.vrn.ru

²Carl von Ossietzki University of Oldenburg, Institute of Chemistry, Industrial Chemistry 2, D-26111 Oldenburg, Germany, frank.roessner@uni-oldenburg.de

³ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017 Москва, Старомонетный пер., 35, krupskaya@ruclay.com

⁴ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, vlad@chem.vsu.ru

Для природных слоистых силикатов характерны не только пластинчатые, но и глобулярные разновидности, к которым относятся глаукониты – глобулы выраженного зеленого цвета, и другие смешаннослойные минералы с высоким содержанием железа. Сферолитоподобные частицы этих минералов состоят из иллитовых и смектитовых слоев, соотношение которых неравномерно и неодинаково по объему гранулы. Способность глауконита адсорбировать большие количества ионов тяжелых металлов и нефтепродукты может распространяться и на адсорбцию промышленных токсикантов.

В работе исследованы физико-химические свойства поверхности природного (GlaNat), кислотно- (GlaAc) и щелочноактивированного (GlaAlk) глауконита.

Природные образцы глауконита активировались 2М растворами H₂SO₄ и NaOH.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в исследуемых образцах преобладают диоктаэдрические слоистые алюмосиликаты группы 2:1 ряда иллит-глауконит, смектиты и смешаннослойные минералы (ССМ) ряда иллит-смектит. Содержание «набухающей» компоненты в виде ССМ иллит-смектит составило 30-35% для GlaNat, 20-25% для GlaAc и 10-15% для GlaAlk. Обнаружено слабое изменение химического состава для GlaAc и GlaAlk, что свидетельствует об относительной устойчивости структуры минерала из-за сильного межслоевого взаимодействия. Показано, что поверхность гранул алюмосиликата характеризуется слабо выраженной слоистой морфологией, имеются агломераты смектита.

Распределение пор по размерам показало преимущественное присутствие мезопор с диаметром 5,7; 4,4 и 5,9 нм в структуре природного, кислотно- и щелочно активированного алюмосиликатов, соответственно. Величина удельной поверхности для GlaAc удвоилась и составила 126 м²/г, тогда как для GlaAlk она не изменилась.

Методом каталитической конверсии метилбутинола найдено, что кислотные центры в виде SiOH групп преобладают на поверхности всех исследованных образцов. Значения конверсии составили 23,5; 25,4 и 5,6% соответственно для GlaNat, GlaAc и GlaAlk. Выход продуктов, образованных с участием основных центров, незначителен (<1%)

На ИК-спектрах изученных образцов обнаружены полосы поглощения, характерные для слоистых алюмосиликатов за счет структурных –ОН, Si-O-Si, Si-O-Al и др. групп, и поглощенных молекул воды, а также полосы поглощения карбонатов и органических примесей.

Исследования поддержаны грантом DAAD и Министерства образования и науки РФ в рамках программы «Михаил Ломоносов».

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНВЕРСИИ МЕТИЛБУТИНОЛА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

О.Ю. Стрельникова¹, Н.А. Ходосова¹, Л.И. Бельчинская¹, Ф. Ресснер²

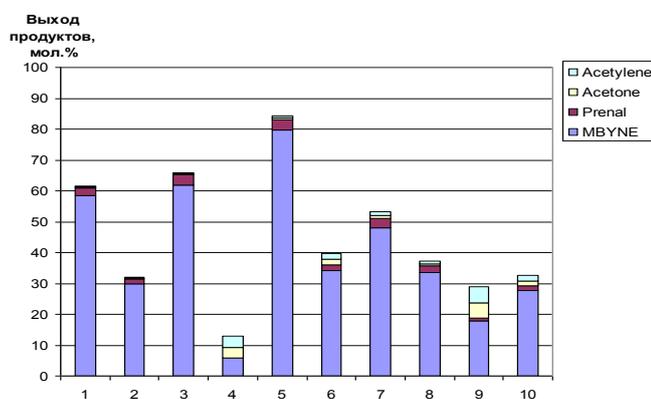
¹Воронежская государственная лесотехническая академия
394613, Россия, г. Воронеж, Тимирязева, 8, e-mail: chem.@vglta.vrn.ru

²Carl v. Ossietzky University of Oldenburg

С помощью тестовой реакции конверсии метилбутинола изучены активные центры поверхности природных и модифицированных алюмосиликатов. В данной работе исследовали адсорбционные центры поверхности природных алюмосиликатов нонтронита (минерал подкласса слоистых силикатов группы монтмориллонита) и клиноптилолита (каркасный цеолит), а также образцы сорбентов, модифицированные растворами кислот (серной и соляной) и гидроксидов (натрия и аммония).

Основными продуктами конверсии метилбутинола являются МВУНЕ, acetone, acetylene, prenal. Образование МВУНЕ и prenal характеризуют наличие кислотных центров, а acetone и acetylene – присутствие основных центров.

Выход продуктов при тестовой реакции метилбутинола на природных и активированных образцах представлен на рис. 1.



- | | |
|--|--|
| 1 – клиноптилолит природный | 6 – нонтронит природный |
| 2 – клиноптилолит, модифицированный H ₂ SO ₄ | 7 – нонтронит, модифицированный H ₂ SO ₄ |
| 3 – клиноптилолит, модифицированный HCl | 8 – нонтронит, модифицированный HCl |
| 4 – клиноптилолит, модифицированный NaOH | 9 – нонтронит, модифицированный NaOH |
| 5 – клиноптилолит, модифицированный NH ₄ OH | 10 – нонтронит, модифицированный NH ₄ OH |

Рисунок 1. Выход продуктов при конверсии метилбутинола на природных и модифицированных алюмосиликатах. Установлено, что клиноптилолит проявляет большую каталитическую способность в сравнении с нонтронитом.

При увеличении времени реакции отмечается дезактивация сорбентов, т.е. при реакции с метилбутинолом происходит взаимодействие лишь с поверхностными активными центрами, доступ же к активным центрам в объеме структуры минералов затруднен.

Наибольшим количеством кислотных активных центров среди модифицированных образцов клиноптилолита обладают минералы, обработанные гидроксидом аммония – 82,9%, и соляной кислотой – 65,3%, из модифицированных образцов нонтронита – минерал, обработанный серной кислотой – 51,1%. Максимальное количество основных центров характерно для образцов алюмосиликатов, модифицированных гидроксидом натрия.

Исследования выполнены при поддержке проекта ECONANOSORB в рамках 7-ой Рамочной программы Европейского Союза, Акции Мари Кюри, FP7-PEOPLE-IRSES-295290.

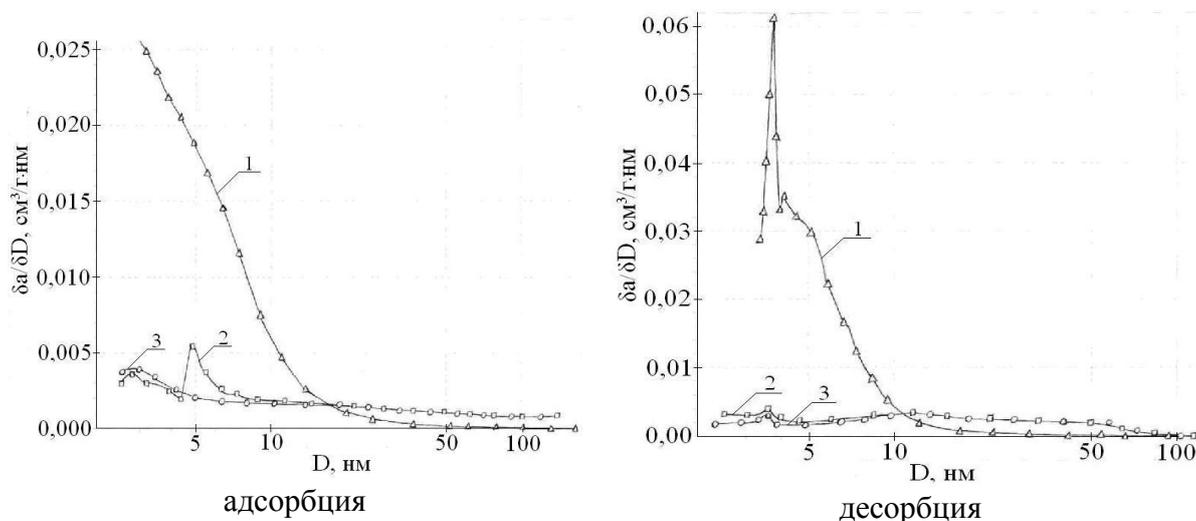
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОПКАЛИТА ГФГ

Н.И. Сотникова, С.Г. Киреев, В.М. Мухин

ОАО ЭНПО «Неорганика», 144001, г. Электросталь, ул. К. Маркса, д. 4

E-mail: neorg.el@mail.ru

Известно, что прокалка высокопористого катализатора – гопкалита ГФГ при температуре 500°C приводит к фазовому переходу $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$, сопровождаемому увеличением размеров структурообразующих частиц практически на порядок. Фазовый переход сопровождается изменениями адсорбционных свойств и пористой структуры гопкалита ГФГ. Ёмкость монослоя и, соответственно, удельная поверхность снизилась почти в 4 раза – со 111 до 29 m^2/g , при этом сорбционный объём уменьшился всего на несколько процентов: со 121 до 100 cm^3/g НТД. Повышение температуры прокалки до 700°C не привело к существенному изменению текстурных характеристик: удельная поверхность уменьшилась до 28 m^2/g , а сорбционный объём и средний диаметр пор остались практически неизменными.



Распределение пор по размерам для образцов гопкалита ГФГ, прокаленного при температуре 300 (1), 500 (2) и 700 (3) °С.

Для исходного образца кривые распределения пор по размерам, рассчитанные по адсорбционной и десорбционной ветвям изотермы низкотемпературной адсорбции азота, имеют различный характер. Причем, явно выраженный пик на кривой 1, рассчитанной по десорбционной ветви, является, вероятно, следствием эффектов, связанных с завершением адсорбционного гистерезиса.

Полученные результаты, наглядно иллюстрируют существенные изменения текстуры гопкалита ГФГ, обусловленные фазовым переходом. При этом, рассчитанные по десорбционной ветви изотермы кривые распределения пор по размерам для образца, претерпевшего фазовый переход, являются эквидистантными. С другой стороны, расчеты по адсорбционной ветви позволяют зафиксировать различия между образцами прокаленными при 500 и 700°C, текстурные отличия которых не отображаются при интерпретации десорбционных измерений.

Таким образом, полученные нами впервые результаты исследований эволюции текстуры гопкалита ГФГ, обусловленной изменениями режима термической обработки, расширяют и дополняют современные представления о физико-химических свойствах этого марганецоксидного катализатора.

КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОРАХ ГИДРОФОБИЗОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ И СМАЧИВАЕМОСТЬ

Т.М. Рощина *, Н.К. Шония *, А.У. Fadeev **

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

** *Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, USA
E-mail: 2474747@mail.ru; nkshonija@rambler.ru*

Модифицирование кремнеземов полифтороалкилсиланами существенно влияет на их адсорбционные и каталитические свойства, на происходящие в них процессы диффузии и смачивания. Как правило, в адсорбционных исследованиях мезопористых лиофобизованных кремнеземов используют азот или аргон (при 77 К). Однако если требуется более детальная информация о поверхностных свойствах материалов, особенно в условиях их практического применения, например, при комнатных температурах, в качестве адсорбатов целесообразно дополнительно использовать углеводороды, в первую очередь гексан и бензол.

В работе показано, что вследствие химического модифицирования мезопористых образцов силикагеля и SBA-15 (диаметр пор d_p по азоту ≈ 13 и ≈ 8 нм соответственно) монофункциональным силаном с C_6F_{13} -концевой группой заполнение монослоя молекулами гексана и бензола при 298 К происходит при значительно более высоких величинах давления по сравнению с исходными носителями. Величины адсорбции углеводородов в широком интервале давлений p/p_0 (до $\approx 0.7-0.8$) столь низки, что они меньше условной емкости монослоя для исходного кремнезема. Это связано с ухудшением смачивания фторированной поверхности молекулами углеводородов, что может препятствовать образованию сплошной адсорбционной пленки, и продолжением этого являются изменения в ходе изотерм адсорбции углеводородов в области капиллярно-конденсационного гистерезиса (ККГ), а именно смещение петли ККГ в область высоких p/p_0 .

Целью настоящей работы являлась оценка краевого угла смачивания θ на основе адсорбционных данных, полученных для мезопористых фторкремнеземов. Диаметры пор d_c и диаметры мениска d_m (для бензола и гексана на модифицированных кремнеземах) рассчитывали из десорбционной ветви петли ККГ на основе самой простой модели - уравнения Кельвина. В качестве опорных данных для определения средней толщины адсорбционной пленки τ использовали величины адсорбции трех исследованных молекул на исходном и на модифицированном C_6F_{13} -силаном широкопористом кремнеземе (диаметр пор ≈ 50 нм). Показано, что при адсорбции углеводородов на широкопористом кремнеземе с C_6F_{13} -группами средние величины τ в области, соответствующей максимальному изменению объема пор с p/p_0 на мезопористых C_6F_{13} -кремнеземах составляют не более 0.3 нм. Предложено несколько вариантов расчета d_c фторсодержащих мезопористых кремнеземов и, затем, $\cos\theta = d_c / d_m$. В среднем, для бензола θ выше, чем для гексана, что соответствует хорошо известным данным о том, что увеличение поверхностного натяжения жидкости способствует увеличению краевого угла смачивания на гидрофобизованной поверхности. Эти результаты согласуются с полученными методом сидящей капли на модифицированной перфторгексилсиланом кремниевой пластинке. Кроме этого, при найденных значениях $\cos\theta$ можно рассчитать кривые распределения пор по размерам, описывающие экспериментальные данные по N_2 с приемлемой точностью.

АДСОРБЦИЯ АЗОТА И ГЕКСАНА НА СИЛИКАГЕЛЯХ С ПРИВИТЫМИ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОЛИФТОРАЛКИЛСИЛАНАМИ

Н.К. Шония^{*}, Т.М. Рощина^{*}, О.Я. Таякина^{*}, F. Bernardoni^{}, A.Y. Fadeev^{**}**

^{*} *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

^{**} *Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, USA*

E-mail: nkshonija@rambler.ru; 2474747@mail.ru

Интерес к синтезу и исследованию поверхностей, модифицированных фторорганическими соединениями, обусловлен необходимостью решения многих технологических задач, в частности, связанных с созданием супергидрофобных и олеофобных покрытий с необычными адсорбционными свойствами, с высокими защитными и долговечными характеристиками. Оптимальное проведение процессов с участием пористых тел требует знания их текстурных характеристик и механизма взаимодействия на границах поверхности раздела фаз.

В работе исследованы свойства поверхности силикагелей (Sigma-Aldrich), модифицированных трифункциональными силанами разного состава: образцы SG-F(III) и SG-isoF(III) (табл.). Результаты сопоставлены с полученными на исходном носителе (SG) и силикагеле, модифицированном монофункциональным силаном (SG-F(I)). Измерены изотермы адсорбции азота при 77 К (сорбтометр ASAP-2020, Micromeritics) и паров гексана при 298 К (пружинные весы Мак-Бэна-Бакра).

Таблица. Обозначения и характеристики образцов (концентрация привитых групп (N , нм⁻²), объем пор (V , мл/г), эффективный диаметр пор (d , нм), удельная поверхность ($s_{уд}$, м²/г), константа уравнения БЭТ ($C_{БЭТ}$))

Обозначения	SG	SG-F(I)	SG-F(III)	SG-isoF(III)
Модификато	=	$nC_6F_{13}(CH_2)_2(CH_3)_2SiCl$	$nC_6F_{13}(CH_2)_2SiCl_3$	$isoC_3F_7(CH_2)_2SiCl_3$
p	=			
N	=	<u>1.3</u>	<u>2.1</u>	<u>2.7</u>
V (по N_2)	<u>1.19</u>	<u>0.84</u>	<u>0.73</u>	<u>0.77</u>
V (по гексану)	<u>1.18</u>	<u>0.80</u>	<u>0.70</u>	<u>0.68</u>
d	<u>13</u>	<u>11</u>	<u>11</u>	<u>11</u>
$s_{уд}$	<u>297</u>	<u>249</u>	<u>246</u>	<u>239</u>
$C_{БЭТ}$	<u>161</u>	<u>27</u>	<u>27</u>	<u>26</u>

Для силикагелей с трифункциональными модификаторами снижение общего объема пор как по N_2 , так и по гексану заметнее, чем для SG-F(I), что обусловлено уменьшением концентрации привитых групп на последнем. В пределах погрешности эксперимента соблюдается правило Гурвича и отсутствуют различия в величинах эффективного диаметра пор (по N_2). Уменьшение $s_{уд}$ и $C_{БЭТ}$ вследствие модифицирования практически одинаково, чем обусловлен идентичный ход изотермы адсорбции N_2 на модифицированных кремнеземах в области до $p/p_0=0.35$.

В противоположность азоту, гексан «реагирует» на различия в строении привитых слоев и адсорбция растет в ряду: SG-isoF(III) < SG-F(I) < SG-F(III) < SG. Эти данные согласуются с исследованием температурных зависимостей констант Генри гексана методом газовой хроматографии. Самые низкие величины адсорбции на SG-isoF(III) обусловлены как разветвленным строением, так и высокой концентрацией привитых групп. Причиной более сильного взаимодействия с SG-F(III) может быть появление дополнительных адсорбционных центров в модифицирующем слое - гидроксильных групп у якорного атома кремния. Однако эти различия не отменяют общего вывода о том, что в целом, адсорбционные данные свидетельствуют о заметном уменьшении смачивания полифторалкильных слоев этим углеводородом.

УДАЛЕНИЕ ФТОРА ИЗ ВОДЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИАТОМИТОМ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

В.И. Зеленцов и Т.Я. Дацко

*Институт Прикладной Физики Академии Наук Молдовы, Кишинев, МД 2028, ул.Академическая, 5.
e-mail tdatsko@yandex.ru, vzelen@yandex.ru*

Согласно Рекомендациям Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ, 2006) максимально допустимая концентрация фтора в воде составляет 1.50 мг/л. Отклонение в содержании фтора от этого значения как в большую, так и в меньшую сторону ведет к неблагоприятным последствиям в здоровье людей. В Молдове отмечается повышенное содержание фтора в подземных водах, являющихся практически единственным источником питьевой воды в многих районах. Поэтому проблема удаления фтора из питьевой воды является исключительно важной и актуальной.

В работе рассматривается удаление фтора из модельной воды с помощью модифицированного диатомита (МДА) в динамическом режиме. Использовалась адсорбционная колонка из стекла с внутренним диаметром 15 мм и высотой 400 мм. Опыты проводились с фиксированной загрузкой ДМА, с размером частиц диатомита $-2.0 + 0.5$ мм. В предварительных опытах были определены время установления равновесия сорбции (120 минут) и оптимальный рН извлечения фтора (4.5-6.5). Сняты изотермы адсорбции фтора на ДМА, которые были проанализированы моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, найдены параметры уравнений, и показано, что последняя модель обеспечивает наилучшее соответствие с экспериментальными изотермами. Оценка поведения фтора в системе ДМА-NaF проводилась сравнением выходных кривых (ВК), времени проскока фтора в фильтрат, времени полного истощения сорбента, объемом очищенной воды, величиной адсорбционной емкости. Проскоком считалось время, при котором в фильтрате концентрация ионов фтора достигала предельно допустимую величину в 1.50 мг/л (ПДК фтора в питьевой воде.). Изучено влияние высоты слоя сорбента (2.75-7.50см), концентрации фтора (0.245-0.860 ммоль F/л) и скорости потока воды (10-15 мл/мин) на характеристики адсорбционного процесса и вид выходных кривых сорбции. В большинстве случаев ВК имеют форму «волны» с резким подъемом в начале кривых и пологими конечными участками. Такой вид ВК свидетельствуют о доминировании внешне диффузионной стадии в массопереносе ионов фтора, переходящую во внутреннюю диффузию в конце процесса сорбции.

Проведено моделирование динамики сорбции фтора на ДМА с использованием расширенного уравнения внешне диффузионной динамики Шилова, экспериментальных равновесных и кинетических данных сорбции. Рассчитаны параметры уравнения (из линейной зависимости $\ln[(C_0/C_t)-1]$ vs t) на основе которых получены аналитические выражения модели Шилова. Рассчитаны выходные кривые сорбции фтора на ДМА и времена службы колонок при различных динамических режимах. Показано, что корреляция между опытными выходными кривыми сорбции и рассчитанными по модели Шилова является хорошей - разница в величинах адсорбционной емкости ДМА по фтору и времен службы колонок не превышает 15.0%.

Полученные результаты показывают, что модифицированный диатомит может быть использован как эффективный сорбент для удаления фтора из воды благодаря хорошей адсорбционной емкости равной 5,18 мг/г, найденной в динамических условиях при скорости воды 10 мл/мин, высоты загрузки 7.5 см и исходной концентрации фтора 4.9 мг/г.

АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ПРИРОДООХРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ЦЕНТРАЛЬНО-ЧЕРНОЗЕМНОГО РЕГИОНА

И.В. Глазунова, М.В. Веретина

ФГБОУ ВПО «Липецкий государственный технический университет»

398600 г. Липецк, ул. Московская, 30, e-mail glazunova-iv@yandex.ru

Решение проблем защиты окружающей среды, в том числе очистки сточных вод от загрязнений и питьевой воды от примесей, зависит от эффективности работы используемых очистных технологий. Большое распространение имеют адсорбционные технологии. В связи с этим расширение ассортимента адсорбентов для решения экологических проблем является актуальным направлением. В развитии работ по данному направлению представляем результаты по получению и применению адсорбентов из минеральной сырьевой базы Липецкой области, в частности на основе алюмосиликатов, торфа и других минеральных ресурсов, которые обладают развитой пористой структурой и представляют перспективный материал для природоохранных технологий.

Процесс получения адсорбентов можно разбить на две самостоятельные группы:

1) иммобилизация органосилоксанов, отличающихся высокой термической, термоокислительной стабильностью и гидрофобностью на поверхности алюмосиликатов. При получении адсорбентов из алюмосиликата в качестве модификаторов использовали органосилоксаны различного строения: гексаметилдисилоксан, октаметилтетрасилоксан, метилфенилциклотрисилоксан. 2) получение адсорбентов из низкометаморфизированных горючих ископаемых – торфа и бурого угля. Получение адсорбентов проводили с использованием классической схемы, включающей две стадии (карбонизацию и активацию) при введении в смесь исходных компонентов минеральной добавки из алюмосиликатов (каолинита и монтмориллонита).

Полученные адсорбенты обладают развитой пористой структурой, высокой удельной поверхностью и катионообменными свойствами, углеминеральные адсорбенты не уступают промышленным активным углям по величине адсорбционной активности по модельным адсорбатам (краситель метиленовый голубой и йод).

Основное внимание было уделено очистке адсорбентами сточных вод от органических соединений и нефтепродуктов. При непосредственном контакте адсорбционная емкость адсорбентов составляет 0,75 – 1,25 г/г, при определении с поверхности воды 0,86 – 1,86 г/г. В ходе исследования закономерностей очистки сточных вод углеминеральными адсорбентами определены оптимальные условия проведения процесса адсорбции, необходимое количество адсорбента, адсорбционная емкость, степень очистки сточных вод (на примере промышленных сточных вод промышленных предприятий и АЗС), рассчитаны кинетические и термодинамические характеристики процесса адсорбции. Кроме этого, хорошие результаты были получены при исследовании возможности применения сорбентов, полученных из сырьевых источников местных месторождений, в процессах очистки питьевых вод для хозяйственно-бытовых нужд населения. Применение адсорбентов в процессах подготовки питьевой воды позволяет улучшить качество воды по таким показателям как общая жесткость, щелочность, нитраты, железо, органические вещества и довести содержание перечисленных показателей до норм ПДК.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.И. Везенцев¹, Нгуен Хоай Тьяу², В.Д. Буханов¹, П.В. Соколовский¹, Гевара Агирре Хуан Хосе¹

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, 85, vesentsev@bsu.edu.ru;

² Институт экологических технологий Академии наук и технологий Вьетнама, Вьетнам, г. Ханой, район Кау Зйаи, проспект Хоанг Куок Вьет, дом 18, корпус А30, nhchau.iet@gmail.com.

В настоящее время Российская Федерация и Социалистическая республика Вьетнам столкнулись с глобальной экологической проблемой – загрязнения окружающей среды радионуклидами, тяжёлыми металлами, мышьяком, природными и промышленными углеводородами, поверхностно-активными веществами, пестицидами, нитратами, нитритами, возбудителями зооантропонозов. Это влечет за собой рост заболеваемости и смертности населения, за счет накопления в организме опасных для здоровья веществ органического и неорганического происхождения. В качестве решения проблемы очистки природных, сточных и питьевых вод нами разработан композиционный сорбционно-активный материал на основе монтмориллонит содержащих глин, модифицированных продуктами пиролиза шелухи кофе апробирован в лабораторных условиях с положительным эффектом в качестве сорбента ионов тяжелых металлов, органических красителей и патогенных бактерий желудочно-кишечной группы. Использование указанных сырьевых материалов обусловлено их доступностью, экономической целесообразностью, высокой сорбционной емкостью по отношению поллютантам органического и неорганического происхождения. Высокая сорбционная способность монтмориллонит содержащих глин, обусловлена кристаллическим строением монтмориллонита, в частности, большим количеством активных центров адсорбции как на внешней так и на внутренней поверхности кремний-кислородных слоев.

Изучен вещественный (химический, минералогический и гранулометрический) состав и структурно-морфологические характеристики, как сырьевых материалов, так и композиционного сорбента. Установлено, что используемая монтмориллонитовая глина имеет в минералогическом составе монтмориллонит, а также сопутствующие минералы: иллит, каолинит, хлорит, кварц, мусковит, кальцит, доломит, лимонит. Минералогический состав продуктов пиролиза шелухи кофе представлен графитоподобными образованиями, присутствуют карбонаты в виде кальцита и диоксид кремния в виде низкотемпературного тригонального кварца. Элементный состав композиционного сорбента представлен углеродом, кальцием, натрием, кремнием и алюминием. Установлено, что композиционный сорбент имеет высокую сорбционную способность по отношению к метиленовому голубому и увеличенную сорбционную способность по отношению к конго красному, в сравнении с монтмориллонитовыми глинами и высокую сорбционную способность по отношению к ионам железа Fe^{3+} . Структурно-морфологические характеристики композиционного сорбента изучены методом сканирующей электронной микроскопии с использованием ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D. Исследования показали, что продукты пиролиза шелухи кофе имеют вид гранул с кристаллографически совершенными ровными краями, а листовые кристаллы монтмориллонита обволакивают продукты пиролиза шелухи кофе и располагаются вдоль бороздок, находящихся на поверхности продуктов пиролиза.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ФЕРРОЦИАНИДАМИ d-МЕТАЛЛОВ

В.В. Галыш¹, Н.Т. Картель¹, А.А. Николайчук¹, В.В. Милютин², А.Ю. Чунихин³

1- Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины

03164, Украина, Киев, ул. Генерала Наумова, 17, v.galysh@gmail.com

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

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31

3 – Институт биохимии им. А.В. Палладина НАН Украины

01601, Украина, Киев, ул. Леонтовича, 9

Растительное сырье это возобновляемый комплекс природных полимерных материалов – целлюлозы и лигнина, который характеризуется рядом ценных свойств, в том числе и сорбционными. На сегодняшний день разрабатываются методы по получению сорбционных материалов на основе компонентов растительного сырья с использованием следующих подходов: выделение высокомолекулярной полисахаридной составляющей, выделение лигнина; переработка всей биомассы без разделения на основные компоненты.

Цель работы – синтез эффективных сорбентов целлюлозно-неорганического и лигноцеллюлозно-неорганического типа с высокими сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам цезия.

С целью получения сорбционных материалов селективных к радиоцезию проводили функционализацию целлюлозного волокна и отходов агропромышленного комплекса (абрикосовых косточек) ферроцианидами d-металлов ([ФЦ]-Me), а именно Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Синтез [ФЦ]-сорбентов осуществляли путем выдерживания при постоянном перемешивании целлюлозного волокна и лигноцеллюлозных материалов в суспензиях [ФЦ]-Me концентрацией 2 – 4 г/л (молярное соотношение $Me^{n+}/[ФЦ]$ 1,5) при повышенных температурах. Методом лазерной корреляционной спектроскопии установлена целесообразность использования для модифицирования пористых носителей свежеприготовленных суспензий [ФЦ]-Me, которые характеризуются наличием 89,8 - 99,7% частиц с размером 16 – 73 нм. Дальнейшее хранение таких растворов сопровождается агрегацией неорганических частиц, что ухудшает сорбционные свойства [ФЦ]-фазы.

Разработанная технология синтеза [ФЦ]-сорбентов на основе целлюлозного волокна позволяет получить сорбенты с невысоким содержанием [ФЦ]-фазы (на уровне 4% от массы носителя) и с высокой сорбционной способностью по отношению к цезию. Целлюлозно-неорганические материалы на основе [ФЦ]К-Со и [ФЦ]К-Ni характеризуются максимальной сорбционной способностью к цезию как из индивидуальных растворов (степень извлечения – 99,9%, коэффициент распределения – $2,6 \cdot 10^5$ и $5,3 \cdot 10^5$ мл/г соответственно), так и из высокосолевых растворов, имитирующих кубовый остаток атомной электростанции с водо-водяным энергетическим реактором, с общим солесодержанием 260 г/л, $pH=11,7$ – $7,2 \cdot 10^2$ и $2,9 \cdot 10^3$ мл/г соответственно. Лигноцеллюлозно-неорганические материалы с [ФЦ]-фазами в объеме носителя характеризуются не только высокой способностью к цезию (степень извлечения 94,6 - 96,2%), но и, благодаря наличию активных функциональных групп лигнина и целлюлозы, к органическим красителям (метиленовый синий – 40,3 мг/г) и катионам тяжелых металлов (Cd^{2+} - 2,4 мг-экв/г; Pb^{2+} - 2,0 мг-экв/г).

Таким образом, разработаны способы получения сорбентов целлюлозно- и лигноцеллюлозно-неорганического типа с высокими сорбционными характеристиками по отношению к цезию, которые могут найти широкое применение в радиохимии, экологии, медицине и ветеринарии.

CHANGE IN THE MICROSTRUCTURE AND SURFACE PROPERTIES OF DECIDUOUS WOOD AT HYDRO-THERMAL MODIFICATION

J. Chirkova, I. Andersone, J. Grinins, B. Andersons

Latvian State Institute of Wood Chemistry, 27 Dzerbenes str., LV-1006, Riga, Latvia

E-mail: cirkel@edi.lv

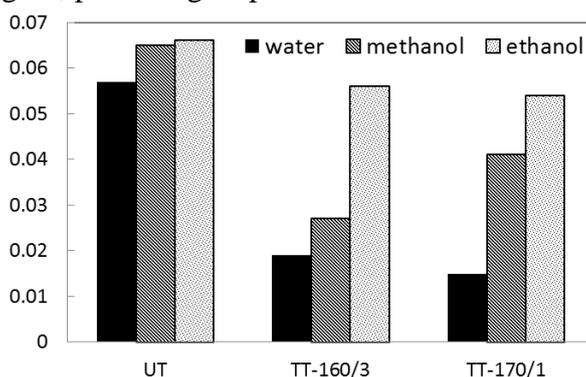
Hydro-thermal treatment (HTM) of deciduous wood is one of the alternative methods for improving its durability. The HTM of wood is accompanied by an increase in density and biodurability, and the improvement of physico-mechanical indices, which enhances its competitiveness relative to coniferous wood. In the present work, the change in the birch wood microstructure as a result of modification was investigated. The HTM was carried out in a laboratory device WTT. The choice of HTM regimes – 160°C and 170°C during 3 h and 1 h, respectively – was based on the combining of satisfactory mechanical and bio-protective properties of modified wood (V.Biziks et al. Proc. ECWM4, Stockholm, 2010, 141-145).

The microstructure of the wood samples was investigated by the water and alcohols vapours sorption method. As a sorption criterion, the monolayer capacity v_m was taken, which was calculated from the sorption isotherm of the BET equation. The choice of the sorbates was based on the concept of Hansen solubility parameters (C.Hansen 2004, Progress in Organic Coatings, 51:77-84), which takes into account the contribution of different interactions (hydrogen bonds, polar bonds and dispersion forces) in the values of the adhesion energy between the sorbate and the surface of the sorbent

In the modification process, a change in the component composition occurs (Table), which is accompanied by the change in the wood microstructure. The major changes proceed in the surface layers of wood, which are responsible for the adhesion of the protective coatings.

Parameters, °C/h	Content, %		
	Lignin	Holocellulose (HC)	HC/lignin ratio
unmodified	20.1	81.8	4.07
160/3	25.2	67.6	2.68
170/1	30.8	65.1	2.17

The diagram illustrates the decrease in the sorption capacity of wood as a result of HTM for all the sorbates under study, which is expressed to a lesser extent in the case of ethanol. Obviously, this effect is owing to the increase in the content of lignin, preferring dispersion interactions with the sorbate.



At the same time, the curves of the distribution of pore volumes in size in the case of methanol demonstrated very large volumes of pores in the region of large sizes of pores (10-15 nm in diameter), which was not observed in the case of ethanol. This observation can be used in choosing protective coatings (including the penetrating ones) of HTM wood.

АДСОРБЦИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕМБРАНАХ

М.Г. Поздеева, Т.О. Рябухова, Н.А. Окишева, В.М. Седелкин
Энгельсский технологический институт (филиал) ФБГОУ ВПО "Саратовский
государственный технический университет имени Гагарина Ю.А."
Россия, 413100, г. Энгельс Саратовской области, пл. Свободы, 17
e-mail: Pozdeevamg@mail.ru

Широкое применение для обработки молочного сырья, с целью выделения ценных пищевых компонентов (сывороточных белков), находит мембранный метод – ультрафильтрация, позволяющая снизить энергетические затраты при переработке и выделять из молочной сыворотки и пахты до 100% белка. Данный процесс основан на задерживании мембраной растворенных частиц, когда размер частиц превышает размер пор в поверхностном слое мембраны. Задерживание растворенных частиц при ультрафильтрации может иметь место также вследствие адсорбции частиц поверхностью мембраны. Таким образом, процессу ультрафильтрации сопутствует процесс адсорбции компонентов сыворотки мембранами.

Продолжены исследования структуры и функциональных свойств фильтрационных мембран, изготовленных из модифицированного диацетата целлюлозы (ДАЦ-мембраны). Такие мембраны все шире используются при глубокой переработке молочного сырья (молочной сыворотки и пахты). Разработан состав формовочных растворов для изготовления мембран. Изготовлена пробная партия мембран и изучены их эксплуатационные, физико-механические и структурные характеристики, а также процесс адсорбционного взаимодействия мембрана (обладающая оптимальными характеристиками) - концентрат сывороточного белка (получаемый в процессе разделения вторичного молочного сырья).

Результаты изучения параметров пористой структуры мембран показали, что наиболее характерной областью радиусов пор является область мелких мезопор в диапазоне от 1,5 до 10 нм и средних мезопор в интервале 10-100 нм.

Исследована адсорбция концентрата сывороточного белка на мембране изготовленной из 7%-ного раствора ДАЦ, модифицированного водными парами водно-органической смеси [вода+диметилсульфоксид (ДМСО)] (90:10), в количестве 0,1% при 293 К и показано, что адсорбция вносит существенный вклад в процесс разделения белково-углеводной смеси.

Таким образом, использование в процессах разделения молочной сыворотки мембран, модифицированных ДМСО, может приводить к дополнительному повышению эффективности процессов разделения, из-за сильных адсорбционных взаимодействий.

СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА КАК НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

В.М. Седелкин, М.Г. Поздеева, Л.Н. Потехина, Д.А. Машкова

Энгельский технологический институт (филиал) ФБГОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А."

Россия, 413100, г. Энгельс Саратовской области, пл. Свободы, 17

e-mail: Pozdeevamg@mail.ru

Для разделения и фракционирования многокомпонентных жидких сред все большее применение получают мембранные фильтрационные технологии, позволяющие снизить ресурсо- и энергопотребление на выработку продукции с одновременным соблюдением требований по охране окружающей среды.

Основными элементами любой фильтрационной системы являются полупроницаемые полимерные мембраны, которые получают фазоинверсионными методами из формовочных растворов. Структура и функциональные характеристики мембран, содержащих твердые наполнители различной природы практически не изучены.

Целью данной работы являлось исследование и анализ структурных и адсорбционных характеристик твердых наполнителей полимерных растворов на основе термообработанных отходов обмолота проса (ТООП).

Термообработка отходов обмолота проса позволяла получать косоподобный конечный продукт полидисперсного состава. Термообработанные ООП затем измельчались и из них с помощью сит выделялись две фракции: мелкая - с размером частиц 85 мкм и крупная - с размером частиц 160 мкм. Насыпная плотность ρ_n [г/см³] мелкой фракции была равна 0,564, а крупной фракции – 0,641. Исследование частиц под микроскопом показало, что они имеют форму, близкую к сферической.

Параметры пористой структуры порошкообразного твердого наполнителя определялись методом сорбции-десорбции жидкого азота на твердых частицах ТООП с использованием быстродействующего компьютеризированного анализатора "Quantachrome NOVA 1200e". Исследуемые образцы предварительно дегазировались под вакуумом при температуре 200°C. Определение структурных характеристик ТООП обеих фракций проводилось на основе снятия изотерм адсорбции-десорбции. Полная удельная поверхность открытых пор частиц ТООП вычислялась с использованием линейной формы изотермы адсорбции и уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ). Для определения распределения пор по размерам использовался метод Баррета-Джойнера-Халенды (ВН). В качестве исходных данных для расчетов по этому методу использовали ветвь изотермы в интервале отношений давления в системе к давлению конденсации $P/P_0=0,400-0,967$.

Вид изотерм адсорбции-десорбции, а также распределение объема пор и удельной поверхности по размерам позволяют отнести ТООП к мезопористым твердым наполнителям с диапазоном радиусов пор от 1,5 до 50 нм. Наиболее представительной областью радиусов пор является область мелких мезопор в диапазоне 1,5-10 нм. Поэтому включение твердого наполнителя в виде термообработанных отходов обмолота проса в полимерные формовочные смеси позволяют увеличить общую эффективную пористость мембран в 1,5-2,0 раза.

Результаты исследования могут быть использованы для анализа структуры и функциональных свойств полимерных композиционных мембран.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ КАТИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИОНООБМЕННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ И ЛИГНИНА

В.В. Далидович, Л.В. Григорьева

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, e-mail: sekretar_sorbentov@mail.ru

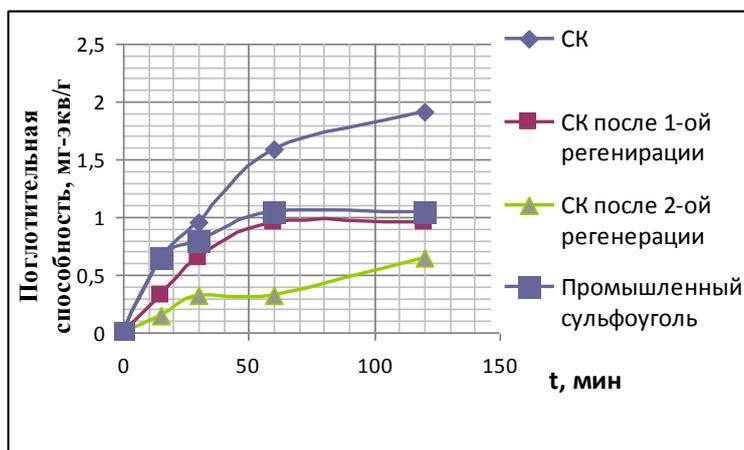
Сульфокатиониты (СК) на основе отходов древесины и лигнина являются прекрасным примером возможности рационального использования отходов промышленности с целью создания эффективных ионообменных материалов, применяемых в процессах обессоливания воды и очистки сточных вод от ионов цветных металлов.

Получение материала из бинарных смесей на основе отходов древесины и лигнина осуществлялось по методике, представленной ранее на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» с международным участием 2013-го года.

Были получены и исследовались материалы на основе смесей древесных опилок с гидролизным, а также техническим лигнином. В процессе определения основных характеристик полной и статических обменных емкостей (ПОЕ, СОЕ) было выявлено, что СК из смеси опилок и гидролизного лигнина превосходит не только промышленный сульфуголь, но и СК из технического лигнина (таблица 1).

Таблица 1 - Обменные емкости полученных гранулированных сульфокатионитов

Сорбент	ПОЕ по NaOH	СОЕ по NaCl	СОЕ по CaCl ₂
	мг-экв/г		
СК из смеси опилок и технического лигнина	5,1	2,9	1,8
СК из смеси опилок и гидролизного лигнина	5,5	3,1	4,7
Промышленный сульфуголь	2,6	2,3	0,4



Для СК из смеси опилок и гидролизного лигнина были проведены исследования с целью определения поглотительной способности по катионам меди из водных растворов (использовался 5%-ный водный раствор сульфата меди) в циклическом режиме.

Результаты приведены на рисунке 1.

Рисунок 1 – Кинетические кривые поглощения катионов меди из водных растворов СК

Исследования показали, что при общем превышении обменной емкости полученного СК по сравнению с промышленным сульфуголем в 2 раза не рекомендуется его применение более, чем в двух циклах работы.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.В. Далидович, Л.В. Григорьева, В.А. Доильницын

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, e-mail: sekretar_sorbentov@mail.ru

Определение эффективности очистки воды от радионуклидов ^{137}Cs и ^{60}Co сульфокатионитами (СК), полученными из бинарных смесей опилок и технического лигнина (соотношение о:л=1:1), проводили с использованием рабочего раствора хлорида натрия с концентрацией NaCl 1 моль/л, содержащего радионуклиды цезия в количестве (5-7) 10^5 Бк/л (таблица 1).

В герметично закрывающиеся стеклянные пробирки вносили по 20 мл указанного раствора и по 100 мг сорбентов. Пробирки, содержащие радиоактивные растворы с навесками сорбентов, помещали в перемешивающее устройство. Механическое перемешивание продолжали в течение 6-7 часов. Далее пробирки приводили в вертикальное положение и отстаивали раствор в течение 15-17 часов, после чего отбирали пробу осветленного равновесного раствора для ее радиометрирования на установке PS-2000 РАДЭК с датчиком на бета-излучение типа СБТ-13. По найденным значениям активности исходного и равновесного растворов рассчитывали коэффициент распределения радионуклидов (K_p , мл/г) по формуле:

$$K_p = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{равн}}}{I_{\text{равн}}} \cdot \frac{V}{m},$$

где $I_{\text{исх}}$ - удельная объемная активность по цезию-137 (кобальту-60) исходного раствора (Бк·л⁻¹); $I_{\text{равн}}$ - удельная объемная активность по цезию-137 (кобальту-60) равновесного раствора (Бк·л⁻¹); V - объем раствора (мл); m - масса сорбента, контактирующего с раствором (г).

В качестве сорбентов использовали: 1- порошок СК; 2 - гранулированный СК, термообработанный в течение 90 минут при температуре 110°C; 3- гранулированный СК, термообработанный в течение 180 минут при температуре 110°C; 4- промышленный сульфоуголь СМ-1; 5 - катионит КУ-2-8 в натриевой форме.

Таблица 1 - Эффективность сорбции радионуклидов цезия и кобальта из 1 моль/л раствора хлорида натрия

Сорбент	Коэффициент распределения K_p , мл/г	
	^{137}Cs	^{60}Co
1	$1,7 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^1$
2	$2,9 \cdot 10^1$	$4,8 \cdot 10^1$
3	$3,4 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^1$
4	$2,6 \cdot 10^1$	$4,2 \cdot 10^1$
5	$4,3 \cdot 10^1$	$5,7 \cdot 10^1$

Приведенные данные свидетельствуют о высокой эффективности сорбции радионуклидов цезия и кобальта разработанными СК. Показано, что использование бинарной смеси из отходов древесины для создания ионообменных материалов приводит в ряде случаев к улучшению характеристик получаемых сульфокатионитов по сравнению с промышленным сульфоуглем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВИБРОЛОГИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ВЫСЫХАЮЩИХ ПЛЕНКАХ ХИТОЗАНА

В.Н. Симонов

Национальный исследовательский ядерный университет

Московский инженерно-физический институт,

Каширское шоссе, 31, Москва 115409, Российская Федерация, e-mail: VNSimonov@mephi.ru

О.К. Красильникова, Д.А. Власов

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

Ленинский проспект, 31, Москва, 119071, Российская Федерация,

Упругие свойства тонких полимерных пленок, толщина которых находится в микро- и наноразмерном диапазонах, представляют значительный интерес, поскольку такие системы являются прототипом клеточных мембран, наноразмерных биологических объектов, а также монослойных пленок типа Ленгмюра-Блоджет. Одним из возможных инструментов исследования таких пленок является кварцевый резонатор, на поверхность которого нанесена изучаемая пленка. Свойства пленки влияют на параметры резонатора, и следовательно, по изменению параметров резонатора можно судить о свойствах пленки. Использование высокочастотных резонаторов толщинно-сдвиговых колебаний – так называемых кварцевых микро- и нановесов для подобных целей хорошо известно. Однако они помогают исследовать пленки в частотном диапазоне колебаний от 1МГц и выше. Резонаторы низкочастотные (продольных колебаний растяжения-сжатия в диапазоне частот несколько десятков и сотен килогерц) ранее использовались лишь для качественной характеристики жидких и вязкоупругих пленок [1]. Данная работа призвана восполнить этот недостаток. В ней приводятся количественные результаты экспериментальных исследований пленок хитозана, которые, высыхая при различных значениях относительной влажности воздуха, изменяют свои упругие свойства от соответствующих жидкому, затем гелеобразному, а потом поликристаллическому состоянию (Рис.1).

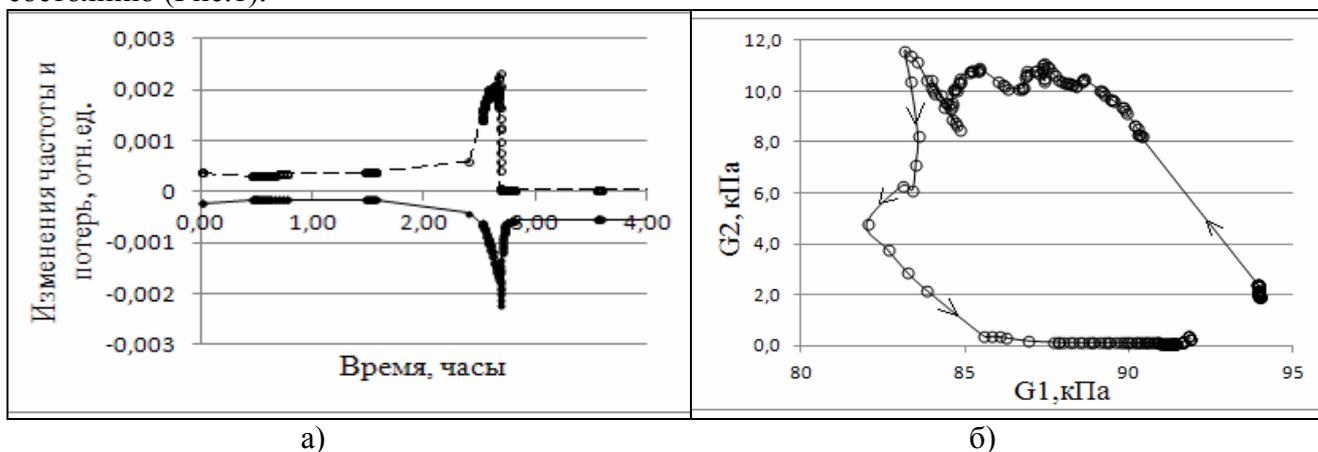


Рис.1. (а) Относительные изменения частоты (сплошная линия) и акустических потерь (пунктирная линия) резонатора с высыхающей пленкой на поверхности; (б) зависимость мнимой части $G1$ комплексного модуля упругости от действительной $G2$.

Библиографический список

1. Т.А. Яхно, А.Г. Санин, С.V. Vacca, F. Falcione, О.А. Санина, В.В. Казаков, В.Г. Яхно. Новая технология исследования многокомпонентных жидкостей с использованием кварцевого резонатора. Теоретическое обоснование и приложения. ЖЭТФ, том 79, вып.10, 2009, с.22.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ХИТОЗАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ ЦЕЗИЯ, СТРОНЦИЯ, ЕВРОПИЯ, ПЛУТОНИЯ И ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

О.К. Красильникова, В.В. Милютин, О.В. Соловцова, С.М. Шинкарев*

ИФХЭ РАН, Россия, Москва, Ленинский пр. 31, корп.4; krasilnikovaok@inbox.ru

** ВНИТИБП, Россия, Московская область, Щелковский район, п/о Кашинцево.*

Удаление радионуклидов и тяжелых металлов из водных сред является актуальным для решения экологических, медицинских и технологических задач. Наиболее эффективным, особенно в области малых концентраций, является процесс адсорбции, а в качестве адсорбентов целесообразно использовать природные полимеры, обладающих высокой сорбционной емкостью и эффективностью. Природный полимерный адсорбент – хитозан производится из возобновляемого природного материала и имеет обширную сырьевую базу. Кроме того в отличие от известных ионообменников хитозан можно применять в качестве энтеросорбента для выведения радионуклидов и тяжелых металлов в условиях природных и техногенных катастроф. Также хитозан может применяться для концентрирования ионов тяжелых металлов, и радионуклидов, для их локализации и нейтрализации.

Целью работы являлось увеличение адсорбционной емкости по отношению к катионам тяжелых металлов и радионуклидам адсорбентов на основе хитозана в результате различного вида сушки.

Хитозан (ММ 278,3 кДа, 87,1 %) был синтезирован из панциря камчатского краба. Образцы для исследования были приготовлены из 3 % раствора хитозана в 1 % уксусной кислоте. Раствор осаждался щелочью, после чего часть полученного осадка промывалась и высушивалась на воздухе при 80 °С до постоянного веса, а другая часть осадка замораживалась и высушивалась лиофильно (стадия охлаждения - 28 ч., при -42 °С, стадия сублимации - 10 часов, досушка при +28 °С).

Эксперименты по сорбции радионуклидов проводили в статических условиях путем перемешивания навески сухого образца с аликвотой раствора в течение 24 часов. Затем смесь фильтровали и определяли в фильтрате удельную активность радионуклидов или концентрацию сорбируемого иона. Сорбцию ионов UO_2^{2+} проводили из раствора уранил-сульфата с концентрацией 0,0097 моль/дм³, рН=1,5.

Испытанные образцы хитозана обладают высокими сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам ^{60}Co и ^{239}Pu . Значения коэффициентов распределения (K_d) для указанных радионуклидов составляют более 10^3 см³/г, что сопоставимо с известными сорбентами. Образцы хитозана обладают низкими сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{85}Sr и ^{152}Eu , что соответствует имеющимся литературным данным. Значения СОЕ по урану для образцов хитозанов составили 36-46 мг/г, что в 5-10 раз ниже, по сравнению с промышленно выпускаемыми ионообменными смолами. Наибольшей сорбционной активностью по отношению к радионуклидам и уранил-ионам обладает образец хитозана, высушенный лиофильно.

Условия дегидратации хитозана оказывают значительное влияние на его структуру и, соответственно, на адсорбционные свойства. Лиофильная сушка приводит к значительному увеличению адсорбционной ёмкости хитозана по отношению к катионам металлов и позволяет достичь емкости, достигающей, например, для Cu^{2+} почти 340 мг/г (рН=3,5-4).

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДОВ ПО ДАННЫМ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Т.В. Смотрина

*Поволжский государственный технологический университет
424000, РМЭ, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3
tatyana-smotrina@yandex.ru*

Одним из ключевых вопросов при разработке материалов на основе полисахаридов является оценка их структурных особенностей, релаксационных свойств и их изменения при модифицировании и эксплуатации, в том числе в условиях повышенной влажности. В данном аспекте интересен импульсный метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), отличающийся высокой информативностью в изучении структуры и микродинамики в полимерах, экспрессностью и сохранением исходной структуры исследуемых образцов.

При изучении структуры биополимеров методом ЯМР-релаксационной спектроскопии одной из важнейших задач является анализ формы сигнала ЯМР-релаксации поперечной намагниченности, поиск оптимальной математической функции для аппроксимации экспериментального сигнала и соотнесения математических параметров аппроксимации со структурными параметрами. В практике ЯМР экспериментов широко используется дейтерирование – замена ^1H на D – для маскирования вкладов в параметры релаксации от отдельных групп протонов. Однако детального исследования влияния изотопного замещения на форму линии сигнала свободной индукции (ССИ) и спектры ЯМР в полисахаридах практически не проводилось. Кроме того, изучение процессов спин-решеточной релаксации в системе дейтерированный полисахарид – D_2O позволяет вычлнить вклад в измеряемые значения времени релаксации крупно- и мелкомасштабных молекулярных движений в полимере, возникающих при его пластификации.

В настоящей работе проведена аппроксимация ССИ в сухих и увлажненных полисахаридах на примере целлюлозы и хитозана суммой трех экспоненциальных функций, каждая из которых описывает затухание намагниченности в областях с различной степенью упорядоченности. Обнаружено, что в реакции изотопного обмена, проводимой в избытке жидкой D_2O , участвуют протоны гидроксильных и аминогрупп не только аморфных, но и некоторой части упорядоченных областей. Высказано предположение, что в процессе дейтерирования происходит уменьшение доли кристаллических областей в полисахаридах, что обусловлено, по нашему мнению, частичным внутрикristаллитным набуханием полимеров, сопровождающимся перестройкой системы водородных связей.

При оценке влияния H_2O и D_2O на форму сигнала ССИ и процессы протонной магнитной релаксации показано, что при пластификации полисахаридов водой происходит увеличение подвижности фрагментов макромолекулярных цепей и молекул сорбата, проявляющееся в увеличении времени спин-спиновой релаксации и изменением протонной плотности в аморфных и дефектных кристаллических областях. При анализе зависимостей времени спин-решеточной релаксации дейтерированных полисахаридов от содержания тяжелой воды в образце удалось зафиксировать два релаксационных перехода в области больших и малых влагосодержаний, соответствующих, по нашему мнению, α и β -переходам соответственно.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГРИБНОГО ХИТИНА

¹Артамонова С.Д., ²Шарнина Ф.Ф.

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

Марийский государственный университет, 424000 Йошкар-Ола, Марий Эл

В настоящее время большое внимание уделяется защите человека от воздействий токсических веществ антропогенного и природного характера. Высокую эффективность по выведению из организма радионуклидов и ионов тяжелых металлов проявляют сорбенты на основе природного растительного сырья, к которым относятся хитинсодержащие материалы на основе высших грибов.

Выраженные комплексообразующие свойства природных хитинсодержащих полимеров благодаря наличию в молекуле азота, входящего в ацетиламидную группу, обуславливают перспективность создания на их основе эффективных адсорбентов и композиционных материалов различного назначения. В настоящее время доступным и перспективным хитинсодержащим материалом являются высшие грибы. В клеточной стенке гриба хитин находится в виде хитин-глюканового (ХГК) и хитин-глюкан-меланинового комплексов (ХГМК), что определяет особенности физико-химических свойств этого материала. Поэтому информация об адсорбционных свойствах ХГК, их структуре и механизме взаимодействия с металлами важна для их целенаправленного использования.

Проведено изучение процессов сорбции катионов Cd^{2+} и Ni^{2+} и Pb^{2+} из модельных водных растворов солей в области концентраций 0,1-3,0 моль/л на ХГК и ХГМК, выделенных из различных видов нативной биомассы высших грибов классов *Basidiomycetes* и *Ascomycetes* по разработанной в лаборатории методике [1]. Проанализировано влияние природы металла, типа исходной биомассы, величины рН, условий обработки и структуры материала. Физико-химические свойства и структурные характеристики адсорбентов получены с использованием методов ИК-фурье-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, гравиметрии и пиролизной газовой хроматографии.

Установлено, что предельная емкость адсорбции для всех биосорбентов достигается через 40-60 минут и изменяется в зависимости от типа гриба и условий обработки биомассы в следующем порядке: Pb^{2+} (0,8-1,0 г/г) > Cd^{2+} (0,5-0,87 г/г) > Ni^{2+} (0,2-0,3 г/г). В отличие от металлов свинца и кадмия сорбция катионов никеля не зависит от схемы обработки и типа гриба. Наибольшим сорбционным потенциалом по отношению к исследованным металлам обладают ХГК на основе *Amanita muscaria*, а наименьшим потенциалом – *Ramaria flava* по Cd^{2+} и *Lactarius torminosus* по Ni^{2+} .

Исследованы механизмы взаимодействия ионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} со структурными биополимерами ХГК. Сделано заключение о возможных механизмах связывания данных катионов с ХГК. Установлено, что основным механизмом связывания ионов Cd^{2+} является хелатирование, а в процессе адсорбции катионов Ni^{2+} преобладает ионный обмен. Для свинца механизм взаимодействия включает образование хелатного комплекса между атомом металла, кислородом карбоксильной группы и кислородом в пиранозном цикле, а также ионное связывание с карбоксильными группами.

В зависимости от вида, и особенно от класса грибной биомассы, образцы ХГК имеют различное соотношение хитиновых и глюкановых цепей, а в некоторых случаях содержат также участки хитозановых цепей, что определяет структурную неоднородность и степень упорядоченности материала, а также характер водородных связей и упаковку макромолекул. Показана возможность регулирования сорбционного потенциала ХГК по отношению к тяжелым металлам путем изменения соотношения структурных полисахаридов.

1. Т.Н. Ившина, С.Д. Артамонова, В.П. Ившин, Ф.Ф. Шарнина. Выделение хитин-глюканового комплекса из плодовых тел шляпочных грибов. // Прикладная биохимия и микробиология, - 2009, 45. - № 3, С. 348-353.

ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТВОРОВ СВЕРХСШИТЫМИ ПОЛИСТИРОЛЬНЫМИ СЕТКАМИ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СШИВАНИЯ

Б.Р. Сайфутдинов¹, Н.А. Горбунов¹, М.М. Ильин², В.А. Даванков²

¹Самарский государственный технический университет

443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, e-mail: sayf_br@mail.ru

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Нанопористые сверхсшитые полистирольные адсорбенты сочетают уникальный набор свойств – большую адсорбционную емкость, возможность регенерации, улучшенные кинетические характеристики, химическую инертность и высокую адсорбционную селективность, а сверхсшитые полистиролы с предельными степенями сшивания, в отличие от других полимерных адсорбентов, характеризуются, кроме того, наличием жесткой ажурной трехмерной сетки. Для создания методов направленного регулирования адсорбционной селективности сверхсшитых полистиролов необходимо проведение детальных термодинамических исследований межмолекулярных взаимодействий, реализующихся при адсорбции этими адсорбентами. Термодинамика взаимодействий адсорбат – сверхсшитый полистирол неоднократно изучалась в условиях адсорбции из газовой фазы, но практически ни разу в условиях адсорбции из жидкой фазы. Термодинамика адсорбции из растворов на сверхсшитых полистиролах с различными степенями сшивания не изучалась ни разу, поэтому неизвестна роль сшивания в энергетике адсорбции и локализации молекул в пористой структуре полимера.

Цель данной работы – изучение термодинамики жидкофазной адсорбции ароматических соединений нейтральными нанопористыми сверхсшитыми полистиролами с предельными степенями сшивания (300, 400 и 500 %) в динамических условиях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В работе исследована адсорбция бензола и его производных, фенолов, тиофена, пиридина, нафталина, индола, 1-метилиндола, бензотиофена, фенантрена, дибензотиофена, 4,6-диметилдибензотиофена из водно-ацетонитрильных растворов разного состава сверхсшитыми полистирольными сетками с номинальными степенями сшивания 300, 400 и 500 % в интервале температуры от 313 до 333 К. Полученные данные аппроксимировались в координатах уравнения Вант-Гоффа. Рассчитывались значения $\Delta_a G^\circ$, $\Delta_a H^\circ$ и $\Delta_a S^\circ$, характеризующие адсорбцию из растворов сверхсшитыми полистирольными сетками. Впервые установлены зависимости термодинамических характеристик адсорбции ряда тестовых соединений из растворов сверхсшитыми полистирольными сетками от степени сшивания. Показана роль удельной площади поверхности образцов исследованных полимеров и объема поглощаемого ими растворителя в термодинамике адсорбции сверхсшитыми полистиролами из растворов. Изучено влияние строения молекул адсорбатов на величины $\Delta_a G^\circ$, $\Delta_a H^\circ$ и $\Delta_a S^\circ$ при адсорбции сверхсшитыми полистиролами с различными степенями сшивания. Исследована зависимость $\Delta_a G^\circ$, $\Delta_a H^\circ$ и $\Delta_a S^\circ$ от состава объемного раствора при адсорбции ряда тестовых соединений сверхсшитыми полистиролами с различными степенями сшивания. Проанализированы линейные зависимости энергий Гиббса и компенсационный эффект при адсорбции сверхсшитыми полистиролами с различными степенями сшивания.

Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 14-03-00408-а и № 14-03-97077-р_поволжье_a).

ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА И 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА ИЗ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

Н.А. Горбунов¹, Б.Р. Сайфутдинов¹, В.А. Даванков²

¹*Самарский государственный технический университет*

443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, e-mail: sayf_br@mail.ru

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

В последнее время получены данные о необычно высокой адсорбционной селективности нейтральных нанопористых сверхсшитых полистиролов по отношению к соединениям, молекулы которых содержат центры, способные к реализации π - π -, π - d -, π - p - и π - n -взаимодействий с ароматическими фрагментами адсорбента. Отмеченная особенность сверхсшитых полистиролов в сочетании с большой величиной удельной площади поверхности обуславливают их высокую адсорбционную емкость, вследствие чего эти полимерные материалы являются перспективными энтеросорбентами, компонентами систем для гемодиализа, экстрагентами и адсорбентами для селективного разделения сложных смесей веществ и препаративной очистки индивидуальных компонентов от примесей. В связи с этим изучение термодинамики адсорбции из многокомпонентных растворов нейтральными нанопористыми сверхсшитыми полистиролами представляется важным направлением физической химии поверхностных явлений, адсорбции и молекулярной жидкостной хроматографии.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение термодинамики адсорбции производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина из водно-метанольных растворов на сверхсшитом полистироле со 150%-ной сшивкой в динамических условиях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В работе изучена адсорбция ряда фтор-, хлор-, бром- и нитропроизводных циклогексил-, фенил-, тиенил- и селенофенилзамещенных 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов из метанольных и водно-метанольных растворов на сверхсшитом полистироле с номинальной степенью сшивания 150% в интервале температуры от 308 до 328 К. Полученные данные аппроксимировались в координатах уравнения Вант-Гоффа. Рассчитывались значения $\Delta_a G^\circ$, $\Delta_a H^\circ$ и $\Delta_a S^\circ$, характеризующие адсорбцию из растворов на сверхсшитом полистироле. Установлены зависимости термодинамических характеристик адсорбции исследованных гетероциклов от строения их молекул, природы и положения заместителей, физико-химических характеристик. Обсужден вклад различных заместителей в молекулах адсорбатов в реализацию π - π -, π - d -, π - p - и π - n -взаимодействий адсорбат – сверхсшитый полистирол. Исследована зависимость термодинамических характеристик адсорбции 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на сверхсшитом полистироле со 150%-ной сшивкой от состава и природы объемного раствора. Подробно проанализированы экзотермодинамические соотношения между термодинамическими характеристиками адсорбции исследованных гетероциклов на сверхсшитом полистироле из водно-метанольных и водно-ацетонитрильных растворов. Доказано, что адсорбционная селективность сверхсшитого полистирола в условиях жидкофазной адсорбции определяется функционированием π - π -, π - d -, π - p - и π - n -взаимодействий между молекулами адсорбатов и ароматическими фрагментами полимера.

Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 14-03-00408-а и № 14-03-97077-р_поволжье_a).

РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАНА, ЭТАНА, ПРОПАНА, БУТАНА, ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И АЗОТА В СМОЛЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 303, 323, 343 К.

А.А. Прибылов*, Н.А. Скибицкая**, Л.А. Зекель***

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп. 31, к.4, Факс: (495) 952 53 08, E-mail: pribylov_34@mail.ru

** Институт проблем газа и нефти РАН, ул. Губкина, дом 3;

***Институт нефтехимического синтеза РАН, Ленинский пр. дом 29.

Изучение сорбции метана, этана, пропана, бутана, диоксида углерода и азота на высокомолекулярных органических веществах, в частности на смолах 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 вышеперечисленных газов смолами при условиях, близких к условиям в продуктивных пластах газоконденсатных месторождений. Элементный состав использованных в экспериментах асфальтенов представлен в табл.1

Измерение растворимости проводились при температурах 303, 323 и 343К в диапазонах давления: метан и азот 0.1÷25 МПа, диоксид углерода 0.1÷6 МПа, этан 0.1÷3.7 МПа, пропан 0.1÷1 МПа, бутан 0.01÷0.2 МПа. Для сравнения эффективности растворимости вышеперечисленных газов в смоле на рис.1 представлены изотермы, измеренные при $T=303\text{K}$, где для этана, пропана, бутана и диоксида углерода по оси абсцисс отложены относительные давления P/P_s , а для метана и азота - P/P_{25} . Значение $P_{25}=25$ МПа является максимальным давлением, измеряемым в эксперименте. Результаты экспериментов приведены на рисунке.

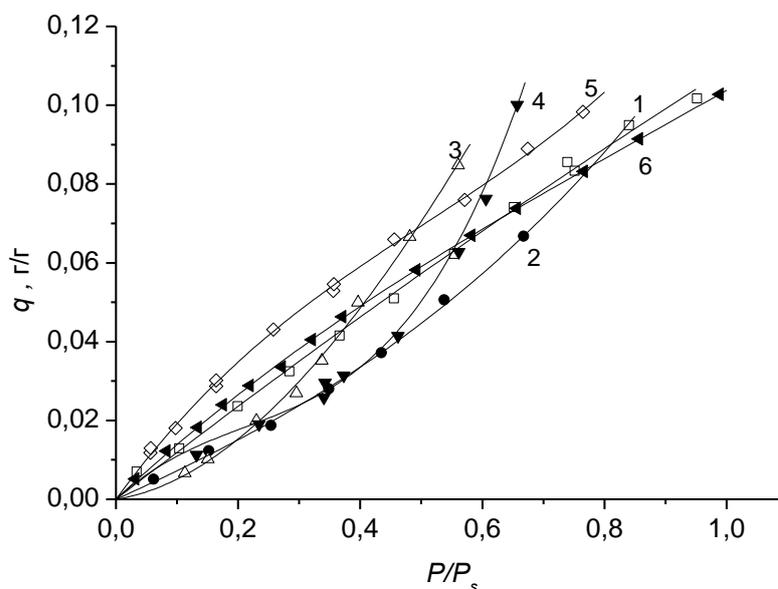


Рис.1 Изотермы растворимости различных газов в смоле измеренные при $T=303\text{K}$:

1 – метана, 2 – этана, 3 – пропана, 4 – бутана, 5 – диоксида углерода, 6 - азота

НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

В.В.Самонин, А.С.Зотов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
кафедра химической технологии материалов и изделий сорбционной техники, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, e-mail: samonin@lti-gti.ru

Проблема очистки газовых сред от диоксида углерода актуальна во многих областях промышленности, науки и техники. Для этой цели применяются различные регенерируемые и нерегенерируемые химические поглотители. Использование регенерируемых химических поглотителей не позволяет достичь высокой степени очистки газа от диоксида углерода, в связи с чем, область их применения ограничена. Более широкие возможности с этих позиций имеют нерегенерируемые химические поглотители. К наиболее распространенным материалам этого типа относятся химические поглотители на основе гидроксида кальция и гидроксида лития. Данные химические соединения отличаются различными характеристиками, такими, как поглотительная емкость на единицу объема и массы, отношение к влаге в газовой фазе, классу опасности по степени воздействия на организм (гидроксид лития – 1 класс опасности, гидроксид кальция – 3 класс опасности) и т.п. Однако, наряду с этим, они оба, в силу образующейся химической связи, позволяют осуществлять очистку газов от диоксида углерода до его низких остаточных значений.

В настоящей работе были проведены эксперименты по получению смесевых химических поглотителей на основе гидроксидов кальция и лития, по формированию химических поглотителей на пористом носителе, а, также осуществлена оценка возможности использования химических поглотителей данного химического состава для глубокой очистки газов от диоксида углерода.

Получение смесевых массивных химических поглотителей на основе гидроксидов кальция и лития при различных их соотношениях позволило установить, что материалы с содержанием гидроксида лития 20-25 % (масс. д.) характеризуются более высокой поглотительной способностью по отношению к диоксиду углерода при выбранных условиях испытаний до содержания диоксида углерода в очищаемом газе 0,02 % (об. д.).

Известно, что массивные химические поглотители характеризуются неполной отработкой стехиометрической емкости, в связи с торможением процесса диффузией через пленку образующегося продукта реакции. В связи с этим были проведены работы по получению химических поглотителей в виде материалов (в том числе, смесевых), нанесенных на пористые носители. Проведенные эксперименты показали, что расположение активной добавки на развитой поверхности носителя ведет повышению активности поглотителя и полноты использования основного вещества.

Очистка газовых сред до норм дыхания требует достижение содержания диоксида углерода за слоем по ГОСТ 6755-88 ХП-И не выше 0,1 – 0,5 % (об. д.). Однако, для применения в технике, например, для использования синтез-газа в топливных элементах, требуется очистка до 0,02 % (об. д.), а в ряде случаев до 0,0005 % (об. д.). Проведенные работы показали, что очистка до 0,02 % (об. д.) может осуществляться с достаточно высокой емкостью поглотителя. Достижение остаточного содержания диоксида углерода 0,0005 % (об. д.) также возможно, однако для уточнения поглотительной емкости материала требуется проведение последующих работ.

Установлено, что сорбция фенола является обратимой: при 120 °С наблюдается десорбция фенола с сохранением высоких значений сорбционной емкости при повторных циклах сорбции - десорбции.

Полученные данные свидетельствуют об образовании термолabileльных тройных аддуктов полихлорвинилена – щелочь – фенол. По-видимому, встраиванию фенола в такую систему должны способствовать как координация его молекулы со щелочным компонентом, так и обменные взаимодействия π -электронных систем ароматического кольца и поливиниленовых блоков сопряжения.

Необходимо подчеркнуть, что предлагаемые сорбенты не обладают развитой поверхностью, и их активность не может быть связана с фиксацией фенола в пористой структуре. Следовательно,

НОВЫЙ ТИП СОРБЕНТОВ ФЕНОЛА – ЩЕЛОЧНЫЕ АДДУКТЫ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ

Е.С. Мартыненко¹, В.С. Солодовниченко¹, Ю.Г. Кряжев², Т.А. Калинина³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук
644040, Омск, Нефтезаводская, 54.

E-mail: e.s.martynenko@chemomsu.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

Фенол, обладает высокой токсичностью, но широко используется в качестве промышленного сырья, растворителя и антисептика. Поэтому предотвращение попадания фенола в природные объекты является актуальной задачей. Использование для этой цели известных сорбентов, например, активных углей и ионитов, ограничено их низкой сорбционной емкостью, дороговизной и/или трудностями регенерации.

К своеобразному виду сорбентов, эффективность которых обусловлена не пористой структурой или ионным обменом, а способностью к донорно-акцепторным взаимодействиям с различными лигандами, можно отнести полимеры с системой сопряжения [1]. Нами было установлено, что полихлорвинилены проявляют свойства полимерных электроноакцепторов, в которых электроотрицательное влияние атомов Cl передается по цепи сопряжения. Это выражается, в частности, в образовании аддуктов полихлорвиниленов с основаниями как типичными электронодонорами, в том числе с гидроксидами щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH). Для таких полимерно-щелочных аддуктов была обнаружена высокая сорбционная способность по отношению к фенолу.

Сорбционная емкость щелочных комплексов полихлорвиниленов при 20 °С по парам фенола в воздушной среде достигает 90 мг/г (определяли эксикаторным методом), а в водной среде - до 310 мг/г (согласно изотермам сорбции). Установлено, что сорбция фенола является обратимой: при 120 °С наблюдается десорбция фенола с сохранением высоких значений сорбционной емкости при повторных циклах сорбции – десорбции, что свидетельствует об образовании термолabileльных тройных аддуктов полихлорвинилен – щелочь – фенол. По-видимому, встраиванию фенола в такую систему должны способствовать как координация его молекулы со щелочным компонентом, так и обменные взаимодействия π -электронных систем ароматического кольца и поливиниленовых блоков сопряжения.

Полученные результаты могут быть использованы для создания экономически приемлемых сорбентов фенола, так как щелочные аддукты полихлорвиниленов образуются в простых условиях при дегидрохлорировании промышленно доступных хлорполимеров [1].

Литература

1. Ю.Г. Кряжев. Сорбционная способность полимеров с системой сопряженных связей // XIII Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», 21-25 апреля 2009 г., Москва-Клязьма. Материалы симпозиума, с.143.

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОТРУБЧАТЫХ И НАНОПОРИСТЫХ ОКСИДОВ НА ТИТАНЕ И АЛЮМИНИИ

А.И. Щербаков, И.В. Касаткина, И.Г. Коростелева

*Институт Физической Химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4., scherbakov@ipc.rssi.ru*

В последние годы открылась новая возможность использования оксидных пленок, получаемых при анодировании (анодном окислении) алюминия и титана. Анодирование позволяет через самоорганизованное образование окисла создавать регулярные и когерентные поверхностные структуры с размерами ячеек от 10 до 200 нм. Сам оксид при формировании путем анодирования может образовывать регулярную пористую структуру с диаметром пор от единиц до десятков нанометров. В дальнейшем эти поры заполняют различными наполнителями и получают наноразмерный материал с уникальными физическими свойствами. Прежде всего, это касается создания новых полупроводниковых, оптических, а также магнитных приборов. Во всех случаях стоит задача получения регулярной наноразмерной пористой оксидной пленки на алюминии и титане.

Оксидные пленки состоят из двух слоев: тонкого беспористого оксидного слоя барьерного типа (толщиной 10-30 нм), непосредственно примыкающего к металлу, и пористого слоя, представляющего собой основной массив оксида. Оксидная пленка на алюминии представляет собой не монолитный оксид, хаотично пронизанный каналами - порами, а состоит из плотной упаковки оксидных ячеек в виде гексагональных призм с центрально расположенными порами, направленных по нормали к поверхности пленки и спаянных по боковым граням.

На образцах алюминия, анодированных в 10% H_2SO_4 при 5-20 mA/cm^2 , формируется нанотекстура в виде шестигранных пор, окруженных шестигранными выступами оксида. Минимальный размер пор 15 нм. Для установления механизма зарождения пор проведены исследования формирующегося оксида методом фото-электрической поляризации. Исследования показали, что зарождение пор обусловливается пересыщением приповерхностного слоя катионными вакансиями и их сегрегации с образованием зародышей пор.

На титане формирование пористого оксида происходит в средах, содержащих фторид-ион (1М H_2SO_4 +0,15%HF). Титан с хорошо подготовленной поверхностью начинали поляризовать от потенциала коррозии до 20В при скорости развертки 100 мВ/с. Затем выдерживали при этом потенциале. Ток при этом падает во времени и наблюдаются его осцилляции. В результате формируется структура нанопористого трубчатого оксида. Использование импульсной поляризации способствует формированию структуры в виде вложенных наноразмерных трубок. На подготовленные таким образом образцы осаждали химически и электрохимически платину. Для сравнения платинировали в том же режиме оксидированный титан с гладким оксидом. Платинирование в обоих случаях приводит к тому, что поверхность становится электрохимически активна и на ней протекают, как анодный, так и катодный токи. Но эффективность платинированного образца с трубчатой наноструктурой оксида выше. Различные режимы нанесения платины приводят к отличающимся по характеру распределения структурам, что обуславливает различную катодную и анодную эффективность покрытий.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Р.А. Булгакова, Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4,
socolova@phyche.ac.ru*

Исследования, которые проводились нами в последние годы, показали, что, используя различные методы приготовления, можно получить нанометаллические системы с определенным составом и свойствами. Синтез нанесенных металлических систем – это многостадийный процесс, где каждая стадия может определять свойства конечного продукта. К числу факторов, влияющих на структуру и свойства наночастиц металлов, относятся: природа прекурсора и носителя, методы восстановления и т.п. На основании анализа литературных данных можно заключить, что наиболее подробно исследуется влияние носителя, а действие прекурсора изучено недостаточно.

Данная работа посвящена изучению влияния различных стадий приготовления на состояние поверхности высокодисперсных систем на основе никеля, кобальта, родия, платины и биметаллических адсорбентов на их основе. Подробно обсуждается роль прекурсора и носителя на начальных стадиях получения высокодисперсных металлических систем. Например, использование в качестве прекурсора хлорида или нитрата никеля сказывается на формировании поверхности частиц уже на стадии высушивания при 50°C. По данным ЭСДО изменяется степень гидратации ионов металлов и происходит обмен лигандами с вхождением поверхностных групп носителя в координационную сферу металла, при этом симметрия комплексов сохраняется или изменяется. После восстановления водородом размер частиц, получаемых из хлорида никеля, составлял 16 нм, а из нитрата – 7.6 нм.

Обнаружено, что природа прекурсора оказывает влияние не только на размер частиц, но и на состав адслоев на их поверхности. Для образцов никеля с размером 7.6 нм имеется два вида центров M_2 и M_3 , а для 16 нм только один вид – M_2 . По-видимому, особенности структуры поверхности образца, полученного из хлористого никеля, связаны с присутствием остаточного хлора. По данным рентгеновского микроанализа отношение Ni/Cl в этих образцах составляло 1.7.

Особое внимание уделялось исследованию формирования поверхности биметаллических систем. Показано, что в результате самоорганизации поверхность может обогащаться одним из компонентов. Обнаруженное нами явление обогащения поверхности и понижение температуры десорбции в случае некоторых биметаллических систем может приводить как к выходу на поверхность более активного компонента при малом содержании его в образце, так и к энергосбережению в процессе регенерации.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

А.А. Ревина

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

E-mail: alex_revina@mail.ru

Специфические электромагнитные свойства наноразмерных частиц металлов и их полифункциональная активность открывают широкие возможности для создания новых материалов в электронике, эффективных катализаторов, фильтров, биосенсоров, препаратов с высокой биологической активностью для медицины, биотехнологии. Огромное значение в создании междисциплинарных основ фундаментальной нанохимии и нанотехнологии имеет физическая химия. Разработанные методы синтеза в обратных мицеллах стабильных в жидкой фазе и в составе композитов наночастиц металлов, НЧ, имеющих характерные полосы оптического поглощения в УФ и видимой области спектра, позволяют использовать современные физико-химические методы для изучения формирования НЧ и за их поведением в адсорбционных процессах и каталитических реакциях. Результаты изучения адсорбционных процессов наноразмерных частиц металлов, полученные методами UV-VIS спектрофотометрии, ВЭЖХ, ТСХ, ГХ, АСМ и показывающие важную роль активных поверхностных центров могут служить теоретической основой при создании нанокompозитных материалов с уникальными свойствами и функциональной активностью.

В докладе будут обсуждаться адсорбционные свойства НЧ металлов, полученные методами радиационно-химического и химического восстановления ионов металлов в обратных мицеллах [1,2]. При радиационно-химическом синтезе (РХ) наночастицы образуются при восстановлении соответствующих ионов электронами, e^-_{aq} , или другими радикалами, генерированными ионизирующим излучением в *деаэрированных* обратно мицеллярных растворах - $Me^{n+}/H_2O/ПАВ/n$ -алканы. В химическом синтезе НЧ

в *аэробных условиях* ионы металлов восстанавливаются природными пигментами флавоноидами. Образующиеся в обратно мицеллярных растворах НЧ металлов имеют характерные полосы электронного плазмонного резонанса.

На примере углеродных наноматериалов установлено, что кинетика адсорбции НЧ металлов и адсорбционная емкость определяется природой НЧ, свойствами УНТ и УНВ и состоянием их поверхностей. Модифицирование поверхности УНТ (*химическое, УЗ и радиационное*) влияет существенно не только на адсорбционные свойства этих материалов, но и на их функциональную, электрокаталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода.

В результате проведенных исследований адсорбции НЧ на поверхности различных адсорбентов получены важные результаты, позволяющие объяснить сложный характер кинетических кривых. Для НЧ Pd в ОМР в результате контакта с поверхностью адсорбента обнаружено, что кроме снижения интенсивности оптического поглощения изменяется структура спектров, а по данным АСМ – формы и размеры НЧ-«двойников». Таким образом, при контакте НЧ металлов с поверхностью адсорбента их мицеллярные оболочки деформируются и образуются агрегаты, имеющие другие характеристики в адсорбционных процессах [3].

1. Патент РФ № 2322327. Бюл. № 11.2008. 2. Патент РФ № 2312741. Бюл. № 35. 2007..
3. Ревина А.А., Белякова Л.Д., Паркаева С.А. и др. Исследование адсорбции НЧ Pd на SiO₂, используя методы спектрофотометрии и АСМ // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т.46. № 6.С.578-583.

СОЗДАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 «ТРИЛИСТНИК» И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ Ru и Rh

Е.Е. Бояков¹, М.А. Кузнецов², С.А. Бусев¹, А.А. Ревина^{1,2}

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

E-mail: alex_revina@mail.ru, zhenya88_06@inbox.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

На сегодняшний день проблема создания высокоэффективных катализаторов для различных процессов промышленности актуальна как никогда. Устаревшие способы получения катализатора путем пропитки носителя водным раствором соли с последующим восстановлением ионов металла в токе газообразного водорода, требуют большого количества материальных ресурсов. В связи с этим учеными давно ведутся разработки альтернативных способов получения нанокomпозитных материалов. Совместными работами под руководством д.х.н. проф. А.А. Ревинной и к.х.н., доц. О.А. Боевой были созданы на основе наноразмерных частиц металлов высокоэффективные катализаторы, испытанные в процессах гомомолекулярного изотопного обмена водорода и орто-пара конверсии против [1].

В данной работе для получения наночастиц Ru и Rh использованы методы «молекулярной сборки» наноструктур в обратно мицеллярных растворах, ОМР, представляющих собой трехкомпонентную систему: водный раствор соли металла/АОТ/изооктан [2,3]. Синтез частиц проводился радиационно-химическим (RadCh) восстановлением ионов металла частицами: $e^-_{\text{сольв.}}$, H, R_1 , образующимися в ОМР под действием γ -излучения (^{60}Co) и химическим (Ch) в присутствии восстановителя – природного флавоноида кверцетина. На основе адсорбции полученных НЧ Ru и Rh на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ синтезированы композитные системы $\text{НЧ}^{\text{RadCh/Ch}}\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{НЧ}^{\text{RadCh/Ch}}\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В работе проведены спектрофотометрические исследования свойств полученных НЧ в ОМР (оптическое поглощение и люминесценция), АСМ-измерения размеров НЧ. Показано, что кинетика адсорбции зависит от типа используемого металла и от размеров наночастиц и выявлены определенные закономерности в характере протекания процесса адсорбции. Методом атомно-силовой микроскопии в ОМР *после контакта НЧ с поверхностью адсорбента* зарегистрированы изменения формы и размеров частиц.

На нанокomпозитах $\text{НЧ}^{\text{RadCh/Ch}}\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{НЧ}^{\text{RadCh/Ch}}\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследована кинетика адсорбции водорода. Установлено, что водород диссоциативно хемосорбируется на поверхности НЧ металла. На изотерме адсорбции имеется ярко выраженное плато, которое принимается за монослой хемосорбированного водорода. По величине адсорбции водорода при 77 К рассчитана активная поверхность нанесенных металлов. Изучено влияние температурной обработки нанокomпозитных систем на величину удельной активной поверхности, определены константы каталитических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боева О.А., Одинцов А., Сергеев М.О., Ревина А.А. Размерные эффекты в каталитических свойствах наночастиц палладия в реакциях изотопного обмена в молекулярном водороде. // Российские нанотехнологии. 2013. Т.9-10. № 1. С.44-50.
2. Ревина А.А. Патент РФ № 2322327, 2008. 3. Ревина А.А. Патент РФ № 2312741, 2007.

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Т.Д. Хохлова, Е.В. Власенко, Н.А. Зубарева, А.А. Банных, С.Н. Ланин
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991 Москва, Россия, adsorption@phys.chem.msu.ru*

Сульфатированный оксид алюминия является суперкислотным катализатором и предшественником бифункциональных катализаторов. Активность катализатора определяется его структурными характеристиками, содержанием модифицирующих сульфогрупп и характером поверхностных кислотных центров.

В данной работе рассмотрен механизм модифицирования оксида алюминия (удельная поверхность 200 м²/г) водными растворами H₂SO₄ в статических и динамических условиях; влияние термической обработки на его структурные и адсорбционные характеристики.

На предварительно дегидроксилированном при 550 °С оксиде алюминия адсорбция H₂SO₄ была несколько больше, чем на гидроксидированном. Площадка H₂SO₄ в мономолекулярном слое для дегидроксилированного оксида алюминия - 0,37 нм², а гидроксидированного - 0,45 нм². Последующее прокаливание при 550 °С сульфатированного оксида алюминия практически не влияет на содержание серной кислоты на поверхности.

Наблюдалось заметное увеличение адсорбционной активности оксида алюминия по пиридину в результате сульфатирования и последующего его прокаливания при 550 °С. Это согласуется с ИК-спектрами сульфатированных и содержащих пиридин образцов.

Для сульфатированного оксида алюминия с содержанием серной кислоты менее монослоя, который составляет около 0,8 ммоль/г, не происходило заметного разрушения пористой структуры – изменения удельной поверхности и объема пор. В дальнейшем начиналось существенное растворение оксида алюминия, и при трехкратном увеличении содержания H₂SO₄ до 2,4 ммоль/г объем пор уменьшался в 1,5 раза.

Исследована зависимость адсорбции нормальных (C₆-C₈) и ароматических (C₆H₆, C₆H₅CH₃ и C₆H₅C₂H₅) углеводородов от условий сульфатирования. Газохроматографически, в интервале 100 – 170 °С, измерены изотермы адсорбции (объем пробы варьировался от 0,5 до 10 мкл). Расчет изотерм адсорбции проводился по методу Глюкауфа и набором изотерм Ленгмюра, по которым рассчитаны изостерические теплоты адсорбции (*Q_{st}*) указанных адсорбатов при разных заполнениях поверхности. На исходном и сульфатированных образцах при низких заполнениях поверхности (*a* = 20 - 40 мкмоль/г) *Q_{st}* ароматических углеводородов превышают теплоты адсорбции *n*-алканов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Разность теплот адсорбции, характеризующая вклад энергии специфических взаимодействий π-электронных связей молекул с активными центрами на поверхности сорбентов в общую энергию адсорбции аренов, уменьшается с уменьшением количества нанесенной на поверхность носителя H₂SO₄ от 0,6 до 1,0 ммоль/г. Значения Δ*Q_{спец}* (*Q_{арена}* - *Q_{n-алкана}*), при адсорбции бензола, толуола и этилбензола, на немодифицированном оксиде алюминия находятся в диапазоне 6 – 15 кДж/моль; на содержащем H₂SO₄ 0,6 ммоль/г значения Δ*Q_{спец}* для этих же соединений возрастают и составляют 19 -20 кДж/моль; а на содержащем 1,0 ммоль/г - лишь 2 – 9 кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00595).

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВОДОРОДОМ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ НАНОВОЛОКНИСТОГО АЭРОГЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

О.К. Красильникова^а, Е.Б. Маркова^{а,б}, Ю.М. Серов^б.

^а Федеральное бюджетное учреждение Академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский пр.д. 31, к.4. E-mail: krasilnikovaok@inbox.ru.

^б Федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов», 117198, Москва, Миклухо–Маклая д. 6. e-mail: ebmarkova@gmail.com.

Влияние растворителей на структуру волокнистого оксида алюминия, полученного золь-гель синтезом давно изучается, но влияние газовой фазы на аэрогели зафиксировано не было.

Объектами исследования был получен аморфный аэрогель оксида алюминия (переходная форма), образованный нитями толщиной 5 нм, и имеющий удельную поверхность около $300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а плотность 0.004 г/см^3 .

Было также установлено, что каталитическая активность появляется исключительно после активации нановолокнистого оксида алюминия в потоке водорода при высоких температурах. Поэтому представлялось интересным подробное изучение физико-химических свойств данного материала в зависимости от температуры обработки водородом.

Методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) и методом просвечивающий электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено наличие структурного изменения с фазовым переходом их аморфной структуры в нанокристаллическую.

Исследования пористой структуры активированных водородом образцов, на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics, USA в интервале относительных давлений от 0.001 до 0.98, показала, что удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$ сперва уменьшается до $165 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а затем увеличивается практически до исходной, в то время как при нагреве в потоке инертного газа до температуры фазового перехода наоборот – удельная поверхность постепенно уменьшается, после чего образец становится совсем непористым.

На десорбционной кривой распределения пор по размерам наблюдается пик для обоих образцов, который свидетельствует об однородной мезопористой структуре, т.е. о наличии большого количества пор одного размера. При активации водородом максимумы на кривых распределения смещаются в область более узких пор, и пики также становятся более острыми

Следует также отметить, что простые геометрические расчеты удельной поверхности трубок, свернутых из нитей ПМОА диаметром 5 нм и имеющих согласно данным электронной микроскопии диаметр около 30 нм, показали величины близкие к экспериментально полученным. Исследования пористой структуры полученных при водородной активации образцов указывают на то, что при водородной активации из нанонитей оксида алюминия получаются именно трубки, а не утолщения нановолокон в наностержни, как это имеет место при нагревании в инертном газе.

Таким образом, помещение нановолокнистого оксида алюминия в атмосферу водорода приводит к самоорганизации аэрогеля.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОФЛОКСАЦИНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДОВ

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

ФБГУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,
Москва, 119071, Ленинский проспект, 31, polunina@phychе.ac.ru

Использование керамических мембран для фильтрации и очистки природных или биологических сред часто сопровождается процессом биообрастания мембран, что изменяет их селективные и фильтрационные характеристики. Для предотвращения нежелательных процессов используются различные противомикробные или противогрибковые поверхностные модификаторы. Кроме того в последнее время активно ведутся исследования и разработки функциональных мембранных систем с подвижными химическими и микробиологическими носителями для биотехнологии. К таким биологически активным модификаторам относится антибиотик офлоксацин $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ (9-фтор-2,3-дигидро-3-метил-10-(4-метил-1-пиперазинил)-7-оксо-7Н-пиридо-(1,2,3-d,e)-1,4-бензоксазин-6-карбоновая кислота).

Взаимодействие офлоксацина с поверхностью нанодисперсных оксидов алюминия, кремния и титана (Degussa) исследовалось адсорбционными методами с использованием УФ и ИК детекторов. В дифференциальном УФ спектре офлоксацина в области 190–360 нм обнаружено 2 максимума (225 и 295 нм) и минимум поглощения (265 нм), из которых для спектрофотометрического контроля за адсорбцией офлоксацина на оксидах был выбран хорошо разрешенный пик при 225 нм (Cintra-6). В ИК области 4000-400 cm^{-1} стандартный препарат офлоксацина (99% чистоты) поглощает при 1712, 1622, 1151, 1457, 1199, 1055 и 1010 cm^{-1} (Perkin-Elmer).

Экспериментально установлено, что адсорбция офлоксацина из этанола максимальна на оксиде алюминия, а на оксидах титана и кремния она, соответственно, в 6 и 10 раз меньше, что связано с известным различием в химии поверхности оксидов. По данным ИК-Фурье-спектроскопии, адсорбция офлоксацина на оксиде алюминия сопровождается образованием водородных и химических связей с поверхностными центрами. При этом регистрируются поверхностные карбоксилатные соединения. Незначительное количество карбоксилатов образуется и при адсорбции офлоксацина на оксиде титана, тогда как его адсорбция на оксиде кремния приводит лишь к образованию водородных связей между поверхностными ОН группами и атомами азота, кислорода и фтора офлоксацина.

Большая часть бактерицидного модификатора десорбируется спиртом с модифицированной поверхности оксидов, но даже оставшегося количества поверхностного офлоксацина оказывается достаточно для разрушения бактерий семейства *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, дрожжевых и плесневых грибов. По данным бактериологического анализа, использование оксида алюминия с хемосорбированным офлоксацином уменьшает количество бактерий в водных пробах с 10000/г до 0. Аналогичный показатель для модифицированного оксида кремния с практически полностью смытым офлоксацином оказался в 16 хуже. Оксид титана, несмотря на присутствие небольшого количества хемосорбированных на поверхности молекул офлоксацина, обладает самой низкой бактерицидной активностью (в 20 раз хуже оксида алюминия). По-видимому, оксид титана дезактивирует биологически активные группы хемосорбированного офлоксацина из-за координационного взаимодействия с ними.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-01168).

СОЗДАНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

- В.И. Исаева^{1*}**, Д.А. Сырцова², М.М. Ермилова², М.И. Баркова¹, В.В. Тепляков², Л.М. Кустов¹
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
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

Модификация свойств поверхности пористых носителей, включая прививку функциональных групп, целенаправленное варьирование гидрофильных/гидрофобных, оптических, электрических свойств, и т.д. открывает новые перспективы при разработке новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Примером целенаправленного регулирования характеристик поверхности является создание нанесенных бездефектных кристаллических слоев и пленок. В качестве перспективных пористых высокоупорядоченных материалов для модификации различных носителей значительное внимание исследователей привлекают Металлорганические Каркасные Структуры (MOF). MOF представляют собой кристаллические нанопористые координационные полимеры, образованные ионами металлов, соединенные органическими полидентатными лигандами. Металл-органические каркасы характеризуются уникальными физическими и химическими свойствами, которые не наблюдаются у других пористых полимерных и неорганических материалов. В зависимости от размеров лигандов и неорганических узлов (ионов металлов), в MOF формируются системы открытых каналов и пор с размерами от нескольких ангстрем до нескольких нанометров. Важными преимуществами этих материалов являются высокая пористость, однородное распределение пор по размерам, высокая удельная поверхности ($300-5900 \text{ м}^2/\text{г}$) и низкая кристаллическая плотность. Выдающиеся текстурные характеристики MOF способствуют потенциальному применению в качестве систем для селективной адсорбции и разделения различных молекул. Наличие твердого носителя, к которому может быть «прикреплен» слой MOF, обеспечивает новые возможности применения композиционных материалов на их основе, недостижимые для металл-органических каркасных структур в виде порошков. Применение полученных таким образом 2-D (двумерных) нанесенных каркасов открывает новые перспективы их применения в таких областях, как нелинейная оптика, катализ, разделение газов, электроника, магнитные и сенсорные устройства.

Особый интерес для использования уникальных адсорбционных свойств металл-органических каркасных структур является контролируемая кристаллизация MOF на поверхности пористых носителей с целью приготовления функциональных мембран в виде селективных слоев. В представленной работе рассматриваются различные способы создания тонких пленок и слоев металл-органических каркасных структур на поверхности различных неорганических и полимерных носителей. Проведена сравнительная оценка синтетических подходов и рассмотрены перспективы применения получаемых таким образом композиционных материалов в качестве мембран для разделения газовых смесей.

ОКИСЛЕНИЕ 2D-АРХИТЕКТУРНЫХ АНСАМБЛЕЙ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В РАЗРЕЖЕННОМ ВОЗДУХЕ, МОДЕЛИРУЮЩЕМ ВЕРХНИЕ И НИЖНИЕ СЛОИ АТМОСФЕРЫ

**В.А. Котенев, М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, В.И. Золотаревский,
А.А. Аверин, Е.Н. Каблов, А.Ю. Цивадзе**

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31
e-mail: kotenev@phycche.ac.ru*

Разработка фундаментальных принципов создания новых функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов с уникальными функциональными свойствами представляет собой перспективное направление технологии создания новых функциональных нанокомпозитов

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния, резистометрии и гравиметрии осуществлен контроль свойств 2-мерного упорядоченного слоя - ансамбля металл-оксидных наночастиц железа, полученного импульсным реактивным распылением в разреженной атмосфере кислорода и последующей выдержкой в окислительной среде на основе воздушной атмосферы при различных степенях вакуумирования при температуре 25 С. По данным атомно-силовой микроскопии и КР-спектроскопии при нанесении металла на стекло и дальнейшем его окислении формируется пленочный металл-оксидный нанокомпозит, состоящий из 1- или 2-мерного ансамбля - монослоя металл-оксидных наночастиц металла размером 20-30 нм, окруженных магнетит-гематитовой оксидной фазой. Последовательность межфазных границ соприкасающихся наночастиц следующая: металл - магнетит-обобществленный гематит – магнетит - металл. Очевидно, если такая пленка окисляется при различных давлениях окислителя в области давлений низкотемпературного гетерофазного активирования, возможно сильное интенсифицирующее действие такой обработки на Red-Ox процессы по границам соприкасающихся наночастиц. Формируемые в результате такого низкотемпературного вакуумного синтеза архитектурные металл-оксидные нанокомпозитные пленки могут проявлять уникальные физико-химические свойства.

Показано, что полученный металл-оксидный архитектурный нанокомпозиционный слой можно использовать в качестве сенсора окислительных сред. Гравиметрический и резистометрический отклики сенсора (степень его окисленности) почти линейно зависят от логарифма степени разрежения, что позволяет использовать металл-оксидные сенсоры в широких диапазонах давлений и степеней разрежения контролируемой атмосферы. Сопоставление гравиметрии с резистометрией показало, что низкотемпературное окисление свеженапыленных пленок железа сопровождается их частичным оксидным компактированием. Для полного контроля формирования магнетита и его трансформации в гематит необходимо параллельное применение спектральной диагностики, в рассмотренном выше случае – КР - спектроскопии.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛ-ОКСИДНОГО КОМПОЗИТА ЖЕЛЕЗА, ОСАЖДЕННЫХ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА

В.А. Котенев, М.Р. Киселев, В.И. Золотаревский, А.Ю. Цивадзе

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31
e-mail: kotenev@phycha.ac.ru*

В последнее время контроль пористости и формы наноматериалов и наноструктур приобрел большое значение. В частности, в последнее время активно исследовались твердые нанокристаллы с внутренними сферическими и цилиндрическими пораами, которые чаще называют многослойными наночастицами и нанотрубками. Это связано с их возможными применениями в качестве адсорбентов, наноэлектронике (элементы памяти), высокоэффективном катализе, в транспорте лекарственных средств и т.д.

Полые наночастицы, как считается, имеют тенденцию к термоусадке обычно при высоких температурах, так как полые структуры вообще говоря, являются энергетически неустойчивыми. Ранее процесс усадки металл-оксидных полых наночастиц переходных металлов был теоретически проанализирован в терминах диффузии ‘наружу’ вакансий от внутренней к внешней поверхности полый при термообработке наночастицы. Кроме того, ранее экспериментально наблюдалась трансформация полых наночастиц CuO и NiO в твердые оксиды после термической обработки при высоких температурах на воздухе; была зарегистрирована аннигиляция внутренних пор движением атомов внутрь наночастиц.

В данной работе методами атомносиловой микроскопии с цифровой обработкой изображений, рентгенографии, резистометрии и ИК-спектроскопии исследовано изменение морфологии кластера из нескольких наночастиц железа, полученного импульсным сплэттингом на кварцевую подложку при давлениях кислорода в камере 10^{-5} - 10^{-4} Торр при комнатной температуре.

Показано, что даже при низкотемпературном атмосферном отжиге (50 – 200С) наночастицы происходит их перекристаллизация с аннигиляцией вакансий, пор, межзеренных границ. Полученные по данным АСМ кинетические кривые деградации объема кластера позволили рассчитать энергии активации процесса и отсюда предположить стадии процесса низкотемпературного спекания. На начальной стадии (до 100 С) энергия активации соответствует теплоте испарения остаточных газов и паров воды из пор наночастиц и кластера. Вторая стадия (100-200С) более соответствует вязкому течению пористого металл-оксидного композита (наночастицы в кластере). Третья стадия соответствует аннигиляции вакансий, пор, межзеренных границ. Деградация объема кластера размером 400 нм при отжиге в ТГА с разверткой 20 – 200 С достигала 24-25 %. Показано, что механизм формирования пористых оксидных наночастиц при окислении металлических наночастиц может быть объяснен внешней диффузией ионов металлов через оксидный слой и встречной диффузией вакансий внутрь, а процесс усадки полых наночастиц - диффузией ‘наружу’ вакансий от внутренней к внешней поверхности полый наночастицы.

Полученные данные позволяют прогнозировать использование низкотемпературного отжига поверхностных наночастиц и вискероов для устранения дефектов в наноструктурированных слоях металлических и металл-оксидных проводящих и изолирующих слоев и прослоек в элементах БИС.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕД НА ОСНОВЕ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОПОЛЯРНЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ

Т.Р. Асламазова, В.А. Котенев, А.А. Ширяев, А.Ю. Цивадзе
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
119071, г. Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail: m-protect@phychе.ac.ru

Ранее было установлено появление фотонно-кристаллической структуры пленок и покрытий на основе высокоэластичных сополимеров стирола с алкил(мет) акрилатами при их модификации фталоцианином (водорастворимого 2,3,9,10,16,17,23,24- окта [(3,5-бискарбоксо)-феноксо] фталоцианина (ВДФ)). Методом атомно-силовой микроскопии получена картина сплошной сетки контактирующих между собой частиц латекса.

Было предположено, что равномерное распределение высокополярного фталоцианина в гидрофобном полимере объяснено тем, что в процессе пленкообразования ВДФ локализуется в межчастичном пространстве и на поверхности плотноупакованных латексных частиц, что весьма важно для синтеза «мягких» дисперсионных элементов на основе ПММА.

Метод малоуглового рассеяния позволяет получать информацию об интегральных параметрах фотонно-кристаллической среды, характеризующих строение частиц. Значение тангенса угла наклона кривой на графике зависимости логарифм интенсивности – логарифм вектора рассеяния $\lg(I) - \lg(s)$ в области наименьших значений s позволяет сделать предположения о форме рассеивающего объекта. Из математического описания формы частиц следует, что тангенс угла наклона кривой рассеяния равен 0, -1, -2 для сферы, цилиндра, диска, соответственно.

Характер кривых малоуглового рассеяния позволил рассматривать модификатор ВДФ как неоднородность в полимерной матрице. Тангенс угла наклона разностной кривой (латекс с фталоцианином минус немодифицированный латекс) получился равным -2, что указывает на дискообразную форму рассеивателей, действительно локализованных на поверхности упорядоченной решетки соприкасающихся латексных частиц; толщина дисков примерно 13-14 нм. Такая структура позволяет использовать модифицированный молекулами ВДФ полимерный ФК как оптически активный, при люминесценции ВДФ-оболочки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ СТАБИЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А.Д. Шафигулина¹, О.Г. Ларионов¹, А.А. Ревина²

¹Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: shafigulina_ad@mail.ru

²Лаборатория фотонных и электронных процессов в полимерных наноматериалах ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

В последнее время постоянно возрастает количество научных работ, посвященных синтезу и исследованию металлических и полупроводниковых наночастиц. Для их изучения применяются такие методы, как спектрофотометрия, атомно-силовая микроскопия, газовая и жидкостная хроматография и др.

Целью нашей работы являлось исследование хроматографическими методами физико-химических характеристик наночастиц серебра, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратно-мицеллярных растворах.

В качестве объектов исследования нами были выбраны обратно-мицеллярные растворы наночастиц Ag со значениями степени гидратации ω от 2 до 20. ω – это отношение молярных концентраций воды и поверхностно-активного вещества (ПАВ) в обратно-мицеллярном растворе. Мицеллообразующее ПАВ в составе растворов – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ), дисперсионная среда – изооктан.

В работе изучена кинетика образования наночастиц Ag (вероятнее всего, наночастиц Ag, стабилизированных оболочкой АОТ, далее в тексте – детектируемые частицы) в обратно-мицеллярных растворах в процессе их хранения и проведено исследование адсорбции детектируемых частиц на неполярном и полярном сорбентах.

Методом гель-проникающей хроматографии были определены средние размеры детектируемых частиц в исследованных растворах и их изменение в процессе хранения образцов в течение года.

Методом ВЭЖХ была исследована сорбция детектируемых частиц из обратно-мицеллярных растворов ($\omega 2$ и $\omega 8$) на поверхностях полярного (силикагеля МСА-750) и неполярного (Pronto SIL 120-5C18 AQ) сорбентов. По полученным данным были построены изотермы адсорбции детектируемых частиц. Также были предложены возможные механизмы адсорбции частиц. Предположили, что на неполярном сорбенте С18 происходит адсорбция наночастиц серебра в мицеллярной оболочке за счет дисперсионных взаимодействий неполярных фрагментов молекул АОТ в мицеллах с привитыми октадецильными группами сорбента. А взаимодействие наночастиц серебра с адсорбционными центрами поверхности силикагеля, вероятнее всего, происходит напрямую и сопровождается частичным разрушением их мицеллярной оболочки.

Из температурной зависимости удерживания детектируемых частиц (для образцов со значениями $\omega 2$ и $\omega 8$) в режиме ОФ ВЭЖХ были рассчитаны их термодинамические характеристики адсорбции (ТХА). Анализ полученных хроматограмм и рассчитанные значения ТХА для обоих образцов показали, что процесс адсорбции наночастиц из обратно-мицеллярного раствора в режиме ОФ ВЭЖХ является экзотермическим.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № П-09 за 2013 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОРШКОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.Ю. Конюхов, Я.В. Ставитская

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., д. 9
volkon_1@mail.ru*

Свойства поверхности порошков (гидрофильная она или гидрофобная) во многих случаях имеют решающее значение для успешного осуществления процессов, в которых они участвуют. Так, гидрофильность поверхности красочных пигментов в значительной степени влияет на качество оттисков офсетной печати: при взаимодействии увлажняющего раствора (воды) и печатной краски (масла) происходит образование эмульсий обратного типа (в/м), что нарушает стабильность печатного процесса. Интенсивность эмульгирования во многом зависит от гидрофильности поверхности пигмента.

Сильная гидрофобность поверхности тонеров цифровой печати способствовала бы успешной реализации регенерации запечатанной бумаги методом флотации. Качество печати во многом определяется гидрофобностью поверхности запечатываемого материала: содержащийся в бумаге лигнин влияет на смачиваемость поверхности краской и увлажняющим раствором.

Гидрофобность поверхности можно оценить по отношению теплот адсорбции воды (полярного вещества) и гептана (неполярного вещества), т.е. коэффициенту гидрофильности. Оперативным и достаточно надежным методом определения теплот адсорбции является газовая хроматография.

Данная работа посвящена определению коэффициентов гидрофильности поверхности методом обращенной газовой хроматографии.

Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью равной 20 см³/мин. Красочные пигменты набивали в хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм. Тонеры цифровой печати и порошки лигнина наносили на поверхность инертного носителя и готовую смесь набивали в колонку длиной 1 м и диаметром 3 мм (для снижения гидравлического сопротивления слоя).

Записывали хроматограммы воды и гептана (тестирующих веществ) при различных температурах T в интервале 310 - 410К.

Изотермы адсорбции $a = f(P)$ тестирующих веществ получали, обрабатывая хроматографические пики по стандартной методике [1]. Из изотерм путем их сечения при $a = \text{const}$ строили изостеры адсорбции в координатах $\ln P$ против $1/T$. Для всех изостер как для воды, так и для гептана точки в указанных координатах группировались вдоль прямых. Это позволило определить дифференциально-молярные теплоты адсорбции воды и гептана на поверхности красочных пигментов, тонеров цифровой печати и порошков лигнина, а также вычислить их коэффициенты гидрофильности [2,3].

Литература

1. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Химия, 1967. 256 С.
2. Конюхов В.Ю. //Журнал прикладной химии. 2000, Т.73.-, вып. 4 - С. 563 –566.
3. Конюхов В.Ю., Некрасова Н.Е, Поташников П.Ф.// Проблемы полиграфии и издательского дела. Известия высших учебных заведений. 2011. -, вып. 2 - С. 110 – 118

«АДСОРБЦИЯ» ИЗБЫТОЧНОГО ЭЛЕКТРОНА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Р.Н. Куклин, В.В. Емец

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31.
e-mail: kuk-rudolf@yandex.ru*

Электрохимическая активность металлических электродов в растворе электролита в значительной степени определяется их электронной структурой. В частности, отклик на внешние возмущения поверхности металла характеризует физические возможности проводящей субстанции в редокс-превращениях. При этом детали микроскопического строения важны как для понимания природы формирования равновесных электродных потенциалов, так и кинетики электрохимических процессов.

Первостепенная роль в механизмах химических процессов на межфазных границах принадлежит актам электронных переходов между внешним реагентом и металлом. Если ситуация с квантовым описанием электронного состояния реагента более или менее ясна, то понимание поведения избыточного электрона в металле нуждается в детальном рассмотрении. В этом аспекте представляет интерес исследование свойств электрона, оказавшегося в металле, вблизи его свободной поверхности.

Электрон, туннелирующий извне в металл или прилипающий к металлической поверхности, взаимодействует с окружающим его Ферми-морем. Эффектом влияния его электрического поля на среду является отклик в виде поля поляризации, формирующего рельеф потенциальной энергии, в котором оказывается сам электрон.

Усредненное стационарное поле поляризации среды электроном задается уравнениями электродинамики, и описывает состояние поверхностного плазмона [1]. Волновая функция избыточного электрона, движущегося в зоне действия потенциала, порожденного плазмоном, удовлетворяет уравнению Шредингера. Задача является диссипативно-квантовой: в ней завязаны две степени свободы разной природы. Под влиянием указанных факторов вблизи границы формируются локализованные состояния электронной и поляризационной плотности, простирающиеся в объем металла лишь на конечную глубину. Предполагая указанные поля взаимно согласованными, приходим к системе связанных уравнений, определяющих их функциональные выражения. Исключая одну из функций в одном из уравнений системы с помощью другого уравнения, приходим к нелинейному уравнению для второй функции (произвольно выбранной, например, уравнение Шредингера для волновой функции электрона [2]).

В литературе рассмотрены свойства электронного состояния, связанного с объемным плазмоном – плазмороном [3]. В нашем случае, мы имеем дело с электроном, спаренным с поверхностным плазмоном, (поверхностный плазморон). Электрическое поле электронного заряда, направленное наружу металла, не экранируется электронным газом металла. Источники заряда и поляризации локализованы вблизи поверхности металла в области порядка томас-фермиевского радиуса экранирования.

Детализированное описание электронной и поляризационной плотностей вблизи поверхности, предложенное в работе, опирается на диссипативно квантовый механизм явления. Рассмотренное квантование поверхностного заряда металлической поверхности весьма существенно для адекватной интерпретации электрохимических процессов на электродах.

Литература.

1. P.J. Feibelman. Phys. Rev. 1976. V. 176. P. 551.
2. Р.Н. Куклин. Электрохимия. Т. 15. 1977. С. 805.
3. А.М. Дюгаев. Письма ЖЭТФ. 1992. Т. 55. С. 271.

ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ АДсорбЦИИ ЧАСТИЦ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЯДА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОТ ОСНОВНОСТИ СРЕДЫ В УСЛОВИЯХ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

А.В. Афинеевский, М.В. Лукин

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Россия, Шереметевский пр-т, 7

Известно, что структура любого гетерогенного катализатора энергетически неоднородна. В большинстве случаев это позволяет выделить на поверхности несколько видов центров, в том числе и обеспечивающие активность катализатора в химических реакциях. Например, для таких катализаторов гидрогенизации как скелетный и пористый никель по различным данным может существовать от двух до семи таких центров с различной энергией связи металл-водород. Тем не менее, для реакций жидкофазной гидрогенизации чаще всего выделяют три основных типа активных центров, содержащих три вида адсорбционных комплексов водород-металл: молекулярная α -форма с энергией адсорбции менее 40 кДж/моль, атомарная γ -форма с энергией адсорбции от 40 до 100 кДж/моль, атомарная ионизированная β -форма с энергией адсорбции более 100 кДж/моль. Очевидно, что частичная дезактивация катализатора сульфидом натрия, может проходить как из-за физической блокировки активных центров поверхности атомами серы, так и из-за возможной модификации соседних свободных атомных ансамблей, обладающих каталитической активностью. В предварительных экспериментах было установлено, что адсорбция каталитического яда поверхностью скелетного никеля сопровождается резким уменьшением общего количества адсорбированного водорода [1]. На основании этого был сделан вывод об адсорбции частиц каталитического яда и водорода на одних и тех же центрах поверхности, а вопрос о селективности адсорбции сульфид-ионов на определённых центрах поверхности оставался дискуссионным.

Для определения характера адсорбции частиц каталитического яда на поверхности такого гетерогенного катализатора как пористый никель были проведены серии кинетических экспериментов по определению активности выбранного катализатора в реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия, результаты которых обрабатывались аналогично методу, предложенному Бартоломью для газофазных процессов [2]. Опыты проводились при 303К в среде вода-метанол-гидроксид натрия с содержанием метилового спирта 0,11 мол.дол. и при различных концентрациях NaOH, на пористом никеле с разной степенью его дезактивации.

Проведённые расчёты показали, что в случае с низкой концентрацией гидроксида натрия (0,01M) сульфид натрия преимущественно адсорбируется на центры, отвечающие за образование молекулярной α -формы водорода с низкой энергией адсорбции, а увеличение концентрации гидроксида натрия способствует адсорбции сульфида натрия на активных центрах поверхности с большей энергией связи металл-водород.

Работа выполнена в лаборатории адсорбционных процессов и гетерогенного катализа НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета

Литература

1. А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В. Улитин Теплоты адсорбции водорода на дезактивированном пористом никеле из водного раствора гидроксида натрия Журнал Изв. ВУЗов "Химия и хим. технология".- 2010. -т.53, N 9.- с 18-21.
2. Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst deactivation //Applied Catalysis A: General. – 2001. – Т. 112. – №. 1. – С. 17-60.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ 4-АМИНОТОЛУОЛА НА КИНЕТИКУ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОТОЛУОЛА

Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин

*ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Россия, Шереметевский пр-т, 7,
prozorovda@mail.ru*

Разработка методов регулирования активности и селективности гетерогенно-каталитических систем на основе переходных металлов невозможна без знания закономерностей протекания адсорбционных стадий каталитических реакций. Очевидно, что скорость и селективность реакций гидрогенизации во многом будут определяться структурой поверхности катализатора, т.е. концентрацией и типом определенных активных центров. Многочисленные исследования показали, что стадия адсорбции продукта гетерогенно-каталитической реакции может оказывать существенное влияние на кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации органических соединений различных классов. Чаще всего подобное влияние объясняется блокировкой активных центров поверхности посторонними веществами или продуктом реакции, а также конкурентным характером адсорбции частиц, содержащихся в каталитической системе.

Цель работы заключалась в установлении влияния предварительной обработки скелетного никеля 4-аминотолуолом на активность катализатора в реакции жидкофазного гидрирования 4-нитротолуола.

Исследования кинетических закономерностей реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода и температуре 303К. В работе использовали скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава, со средним радиусом частиц 4,5мкм, гидроксидом натрия по известной методике. Активный катализатор имел удельную поверхность 90 ± 2 м²/г, пористость $0,5 \pm 0,05$ см³/см³ Ni. Гидрогенизацию 4-нитротолуола проводили в водных растворах 2-пропанола с мольной долей спирта $x_2=0,073$. Для выявления влияния стадий адсорбции на кинетические закономерности реакции гидрогенизации 4-нитротолуола проводилась предварительная обработка катализатора 4-аминотолуолом в количестве $4,6 \times 10^{-3}$ моль/г Ni по методике целенаправленной частичной дезактивации, описанной в [1].

Активность катализатора определялась как наблюдаемая скорость поглощения водорода в области нулевого порядка по гидрируемому соединению. В исследуемых системах активность катализатора без предобработки 4-аминотолуолом при степенях конверсии субстрата 50% составляла 50см³/(мин·г). После обработки катализатора продуктом реакции, изменялся вид кинетической кривой поглощения водорода, на которой значительно расширялась область с нулевым порядком, в отличие от необработанного катализатора, где эти участки были выражены более слабо. Активность катализатора после обработки в процессе гидрогенизации увеличивается на 20% до 60 см³/(мин·г).

Таким образом, предобработка скелетного никеля 4-аминотолуолом сопровождающаяся адсорбцией последнего на каталитических центрах поверхности, однозначно влияет на распределение активных центров катализатора по энергии в сторону увеличения доли адсорбционных комплексов, наиболее активных в исследуемых процессах.

Работа выполнена в лаборатории адсорбционных процессов и гетерогенного катализа НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета

1. Лукин М.В., Прозоров Д.А., Улитин М.В., Вдовин Ю.А Контролируемая дезактивация скелетного никелевого катализатора в реакциях жидкофазной гидрогенизации с помощью сульфида натрия./Кинетика и катализ.-2013.-т.54. № 4. с. 434

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК ОКСИДА ЦИНКА НА АДсорбЦИЮ ИЗОПРОПАНОЛА

И.Г. Братчикова, А.И. Пылинина, Е.А. Платонов, М.Н. Данилова,
Н.Ю. Исаева, В.Д. Ягодский

Российский университет дружбы народов, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6
e-mail: i.bratchikova68@mail.ru

Ранее для полупроводниковых оксидов ZnO и NiO проверялось влияние предварительных плазмохимических обработок их поверхности на термодинамические характеристики адсорбции CO₂ и (CH₃)₂CHOH [1, 2]. В работе [2] обнаружено, что адсорбция (CH₃)₂CHOH может происходить на кислотных центрах NiO. Представлялось интересным оценить влияние плазмохимических обработок ZnO на характеристики адсорбции изопропанола и выявить роль кислотности поверхности при адсорбции.

Изотермы адсорбции получены в интервале температур 243-303 К и равновесных давлений $p = 10^{-4}$ - 6×10^{-3} мм рт.ст. Общую кислотность поверхности ZnO определяли по количеству пиридина, адсорбированного из раствора в октане (n_k). Из экспериментально полученных изотерм определяли средние значения изостерической теплоты (q_{st}) и мольную стандартную энтропию (ΔS^0) обратимой адсорбции (CH₃)₂CHOH для трех состояний поверхности ZnO: исходного (I), после предварительной обработки в плазме тлеющего разряда в O₂ (II) и высокочастотной плазме в Ar (III). Результаты расчетов приведены в таблице.

Параметры	I	II	III
q_{st} , кДж/моль	25,9	23,4	61,8
ΔS^0 , Дж/моль×К	84,6	79,8	124,6
$n_k \times 10^{-13}$, см ⁻²	9,2	18,2	12,7

Из таблицы видно, что обработка (II) слабо влияет на термодинамические характеристики адсорбции (CH₃)₂CHOH. Предварительная обработка (III) существенно увеличивает изостерическую теплоту и энтропию адсорбции (CH₃)₂CHOH. Число кислотных центров n_k возрастает после плазмохимических обработок на 98% (II) и 38% (III). Сравнение количества адсорбирующегося пиридина с количеством адсорбированного изопропанола показало, что между этими величинами отсутствует корреляция, и, следовательно, кислотные центры поверхности ZnO не являются центрами адсорбции.

Изотермы адсорбции (CH₃)₂CHOH на ZnO описывались уравнением индуцированной адсорбции [3] $\ln N/p = \ln A^* - D/p$, где коэффициент A^* включает энтропию адсорбции, D учитывает взаимодействие молекул адсорбата с электронами проводимости адсорбента. Установлено образование положительно и отрицательно заряженных форм частиц адсорбата.

1. Псху З.В., Ягодский В.Д.// Физико-химия поверхности и защита материалов, 2011, Т.85, № 3. С.237- 240.
2. Платонов Е.А., Братчикова И.Г., Пылинина А.И., Ягодский В.Д.// Журн. физ. химии, 2014, Т.88, № 1. С.104 -108.
3. Михаленко И.И., Ягодский В.Д.// Журн. физ. химии, 2005, Т.79, №8. С.1543-1550.

АДСОРБЦИЯ ИЗОПРОПАНОЛА НА ДВОЙНОМ НИКЕЛЬ-ЦИРКОНИЙ-ФОСФАТЕ С КАРКАСНОЙ СТРУКТУРОЙ NASICON

Е.М. Касаткин, М.Н. Данилова, А.И. Пылинина, И.Г. Братчикова, В.Д. Ягодовский

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

pylinina@list.ru

Целенаправленное введение в твердые электролиты типа NASICON (Na-Super-Ionic-CONductor) различных ионов открывает перспективы использования таких веществ в качестве активных и селективных катализаторов с микропористой структурой, которая образуется каналами ионной проводимости, в реакциях кислотно-основного и окислительно-восстановительного типов [1,2]. Состояние поверхности образца модифицировано обработкой высокочастотной плазмой водорода.

Цель работы – оценить адсорбционные характеристики двойного фосфата $Ni_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ в отношении адсорбции изопропанола.

Адсорбция разделялась на прочную (не удаляемую откачкой при температуре опыта) и обратимую. Доля индуцированной обратимой адсорбции в зависимости от температуры приведена в табл.1 (где N_1 – адсорбция в первом опыте, N_2 – во втором). Энергия активации десорбции прочно адсорбированного слоя составляла 43 кДж/моль, что дает основание считать, что прочная адсорбция происходит в порах (каналах проводимости) сложного фосфата.

Табл.1. Доля индуцированной адсорбции $b = \frac{N_2 - N_1}{N_1}$

T, K	253	263	273
β	0,13	0,10	0,04

Табл.2. Зависимость изостерической теплоты адсорбции и энтропии от степени заполнения поверхности

Θ	0,0075	0,01	0,0138
q_{st}, кДж/моль	6,9	7,3	9,1
S, Дж/мольК	50,0	44,0	44,8

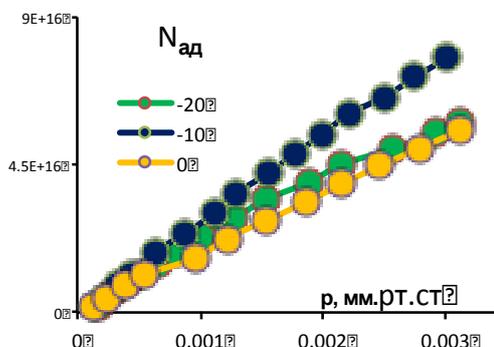


Рис.1. Изостеры адсорбции изопропанола на $Ni_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$

На рис. 1 приведены изотермы обратимой адсорбции, из которых определяли изостерические теплоты адсорбции q_{st} , которые линейно зависили от степени заполнения поверхности Θ (табл. 2).

Изменение энтропии $\Delta \bar{S} = S^0 - \bar{S}^{0S}$ определяли по наклону прямой в координатах $\ln p$ от $\ln T$ при различных Θ (табл. 2).

Изотермы при всех температурах описываются уравнением Фрункена-Фаулера, что указывает на проявление межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое. Таким образом, обратимая адсорбция изопропанола на каркасном фосфате циркония происходит на практически однородных внешних модифицированных участках поверхности и не затрагивает его каналы проводимости.

По адсорбции пиридина из раствора в октане оценивали количество кислотных центров. Сравнение количества адсорбированных молекул с числом этих центров позволяет считать, что именно кислотные центры являются центрами обратимой адсорбции.

[1] Е.И. Поварова, А.И. Пылинина, И.И. Михаленко// Журн.физ.химии. 2012. №6.С. 1041-1046

[2] А.И. Пылинина, И.И. Михаленко//Журн.физ.химии. 2011. №11.С. 2260-2266

**ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОФАЗНОЙ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ
MIL-53(Al), MIL-101(Cr) И MIL-47(V)**

Б.Р. Сайфутдинов, Н.А. Горбунов

*Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, e-mail: sayf_br@mail.ru*

В последние 5-7 лет за рубежом получены данные об уникальных адсорбционных свойствах новых материалов – нанопористых металлоорганических каркасных полимерных кристаллических структур (Metal-Organic Frameworks, MOFs). В отличие от газофазной адсорбции на этих материалах, существует всего несколько работ, посвященных исследованию жидкофазной адсорбции на MOFs, причем практически все они носят прикладной характер. В связи с этим на данный момент пока не известен механизм адсорбции на MOFs из жидкой фазы.

Данная работа является первым шагом к пониманию роли химической природы и параметров пористой структуры полимера, строения и свойств молекул адсорбатов, состава и природы компонентов раствора, а также температуры адсорбционной системы в термодинамике адсорбции органических соединений разных классов на MOFs.

В работе впервые изучена термодинамика адсорбции в области Генри бензола и его производных, фенолов, тиофена, пиридина, нафталина, индола, 1-метилиндола, бензотиофена, фенантрена, дибензотиофена, 4,6-диметилдибензотиофена на нанопористых MOFs: MIL-53(Al), MIL-101(Cr) и MIL-47(V) из водно-органических и неводных растворов в интервале температуры от 313 до 333 К. Полученные данные аппроксимировались в координатах уравнения Вант-Гоффа. Рассчитывались значения $\Delta_a G^\circ$, $\Delta_a H^\circ$ и $\Delta_a S^\circ$, характеризующие адсорбцию из растворов на MOFs.

Методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота измерены характеристики пористой структуры исследованных MOFs. По уравнению Брунауэра – Эммета – Теллера рассчитана удельная площадь поверхности MOFs. Размер пор и их распределение вычисляли в рамках модели Баррета – Джойнера – Халенды. Порошки MOFs охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии.

Установлены зависимости термодинамических характеристик адсорбции исследованных органических соединений на материалах MIL-53(Al), MIL-101(Cr) и MIL-47(V) от строения молекул адсорбатов, качественного и количественного состава объемного раствора, температуры системы и природы MOFs.

Развитие начатых исследований позволит установить ключевые факторы, определяющие адсорбцию органических соединений из растворов на MOFs и адсорбционную селективность при разделении органических соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на адсорбентах на основе MOFs.

Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 14-03-31979-мол_а и № 14-03-97077-р_поволжье_а).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАНАРНЫХ АДсорбЕНТОВ со СВОЙСТВАМИ ИОНОПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ

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

Синтезированы многослойные материалы: пористые слои полиядерных комплексов этанолацикламов $\{[AH(HSO_4)]_i[H_2SO_4(H_2O)_m]_j\}$ (I), $\{[AHCl]_i[HCl(H_2O)_m]_j\}$ (II) и $\{[NaL(OH)][NaOH(H_2O)_j]_n\}$ (III), где А – группа $>N-CH_2CH_2OH$, на модифицированной поверхности наполненного активным углем ПВХ – покрытия, капсулирующего никелевую сетку. Такие материалы перспективны в качестве планарных адсорбентов со свойствами ионопроводящих электродов. Структура слоев – это сетки цикламов с формой hard–elastic структур и системой пустот (внутренних пор), последовательно соединенных как между собой, так и со стенками внешних пор через полости азокраунов. Звенья $H_2SO_4(H_2O)_m$, $HCl(H_2O)_m$ или $NaOH(H_2O)_j$ дислоцированы во внутренних порах. В результате их сочетания с ядрами $AH(HSO_4)$, $AHCl$ или $NaL(OH)$ во внутренних порах всего слоя формируется сплошная развитая система водородных связей. Участки макромолекул ПВХ и цикламов адсорбированы на поверхности частиц угля, вследствие чего эти частицы равномерно диспергированы как в покрытии, так и в слое. В слое их обволакивают сетки цикламов, что обеспечивает их контакт с комплексами. В покрытии эти частицы находятся на расстоянии, обеспечивающем туннельную электронную проводимость. На границе «никель – ПВХ» участки ПВХ пришиты к металлу с помощью групп $Ni^{(0)}$ – $Ni^{(2+)}$ – $N(-CH-CH_2CHCl-)_2(CH_2CH_2OH)$. Это обеспечивает контакт частиц угля с металлом. Сопротивление поверхностных слоев находится в пределах нескольких десятков кОм, а между поверхностью и металлом – в пределах нескольких Ом. Эти показатели зависят от состава слоев. В электрической цепи с системами I и II, как воздушным мостиком между растворами кислот с Pt электродами, слои этанолацикламов являются H^+ проводниками, а в цепи с системой III, как воздушным мостиком между растворами NaOH – OH проводниками. В случае использования систем I, II и III, в качестве катода – мостика между растворами H_2SO_4 , HCl, и NaOH на всей протяженности проводника – слоя выделяется водород. В случае подключения систем I, II и III к аноду в растворах H_2SO_4 или NaOH в слоях I и III выделяется кислород, а в слоях системы II в растворе HCl в зависимости от напряжения выделяется кислород или хлор. Электродные реакции происходят в зоне контакта частиц угля с $H_2SO_4(H_2O)_m$, $HCl(H_2O)_m$ или $NaOH(H_2O)_j$. При этом состав слоя остается постоянным за счет перемещения H^+ или OH^- из раствора в слой материала, участок которого примыкает к клемме.

Слои адсорбируют пары бензола и гексана или сольватируются этими растворителями. В адсорбционном пространстве структурные элементы сетчатых стенок внешних пор связывают часть молекул бензола и гексана в комплексы «хозяин – гость», что сказывается на структурной организации водородных связей. В результате этого адсорбционное насыщение поверхности слоев и их сольватация приводит к изменениям показателей, характеризующих зависимость скорости движения ионов от напряжения по слою как мостику, и показателей, характеризующих зависимость скорости электродных реакций от напряжения в слое.

Работа выполнена при финансовой поддержке ПРАН – 3.

ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Е.Г. Филатова, В.И. Дударев, А.А. Соболева

*Иркутский государственный технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
e-mail: efila@list.ru*

Среди современных методов, обеспечивающих эффективное удаление ионов тяжелых металлов из загрязненных водных объектов, особая роль принадлежит технологиям, основанных на физико-химических процессах. Как правило, эти технологии обладают неоспоримыми преимуществами при решении многих задач обеспечения чистоты окружающей среды. К физико-химическим методам относятся электрохимические способы обработки стоков. Одним из наиболее эффективных методов является электрохимическая коагуляция. К основным преимуществам этого метода относятся: высокая степень извлечения ионов тяжелых металлов; компактность и простота эксплуатации установки для осуществления процесса электрокоагуляции; получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами и др.

Хотя процесс электрокоагуляции известен достаточно давно, однако интерес к данному методу очистки продолжает поддерживаться на достаточно высоком уровне [1, 2]. На практике в большинстве случаев метод электрокоагуляции применяется для удаления ионов хрома (VI) с использованием железных электродов [3]. В своей работе в качестве электродов мы использовали листовой алюминий марки АД1. Для сокращения затрат на приобретение товарного алюминия, можно использовать отходы алюминиевого производства.

Целью работы явилось оптимизация параметров электрохимической коагуляции с алюминиевыми анодами для сокращения расхода алюминия и количества электричества при удалении ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Полученные нами многочисленные экспериментальные зависимости концентрации ионов тяжелых металлов от различных факторов: рН, плотности и силы тока, времени, межэлектродного расстояния, скорости движения воды – позволяют с большей точностью рассчитать конструкцию электрокоагулятора с минимальной энергоемкостью. При этом основной конструктивной особенностью электрокоагулятора, предлагаемого нами для удаления ионов тяжелых металлов, является сбор большей части образующегося электрокоагуляционного шлама на поверхности воды. Удаление скоагулированного шлама по фракционному разделению в зависимости от гидравлической крупности фаз позволяет существенно увеличить скорость очистки гальваностоков, а также сократить расход алюминия и электроэнергии за счет работы при низких плотностях тока 9–16 А/м².

Литература:

1. Petsriprasit C., Namboonmee J., Hunsom M. // Korean journal of chemical engineering. – 2010. – V. 27. – № 3. – P. 854-861.
2. Varank G., Erkan H., Yazicy S., Demir A., Engin G. // International journal of environmental research . – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 165-180.
3. Xu H.Y., Yang Z.H., Zeng G.M., Luo Y.L., Huang J., Wang L.K., Song P.P. Mo X. // Chemical engineering journal. – 2014. – V. 239. – P. 132-140.

ЕМКОСТНАЯ ДЕИОНИЗАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ю.М. Вольфович, А.А. Михалин, А.Ю. Рычагов, Д.А. Бограчев
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект 31, e-mail: yuvolf40@mail.ru

Метод емкостной деионизации водных растворов (МЕДВР) – это новый перспективный и наиболее экономичный метод опреснения воды: Он заключается в прокачке морской или солоноватой воды между двумя пористыми электродами на основе активированных углей (АУ) с высокоразвитой поверхностью ($S > 1000 \text{ м}^2/\text{г}$), между которыми задается определенная разность потенциалов $> 1,2 \text{ В}$. Под действием электрического поля анионы адсорбируются на положительном, а катионы - на отрицательном электроде и таким образом происходит зарядение двойного электрического слоя (ДЭС). После насыщения электродов адсорбированными ионами в эту электрохимическую ячейку подается значительно меньший поток воды и одновременно замыкаются электроды или организуется переплюсовка. Это приводит к десорбции ионов с электродов и к их концентрированию в этом потоке. Максимальное изменение концентрации (ΔC) в процессе деионизации равно: $\Delta C = C_{\text{ДЭС}} \cdot U / 2 \cdot F \cdot \tau \text{ V}$, где $C_{\text{ДЭС}}$ – емкость ДЭС, V –поток раствора, τ - время, F – число Фарадея, U – напряжение в ячейке. Энергозатраты в МЕДВР зависят от ионной электропроводности в порах электродов (ϵ), которая равна сумме объемной электропроводности раствора в центре пор (ϵ'') (она зависит от концентрации раствора в порах (C)), и от поверхностной проводимости (ПП) (ϵ'), т.е. продольной проводимости ДЭС. В свою очередь $\epsilon' = \epsilon'_{\text{поверх.групп}} + \epsilon'_{\text{электростат}}$, где $\epsilon'_{\text{поверх.групп}}$ это ПП, обусловленная поверхностными группами, а $\epsilon'_{\text{электростат}}$ это ПП классического электростатического ДЭС. Показано, что величина $\epsilon'_{\text{поверх.групп}}$ пропорциональна обменной емкости поверхностных групп на угле, а $\epsilon'_{\text{электростат}}$ зависит от потенциала E . В начале процесса деионизации величина ϵ определяется в основном величиной ϵ'' , которая определяется начальной концентрацией раствора. В конце процесса деионизации, когда концентрация раствора приближается к нулю $\epsilon'' \sim 0$ и $\epsilon \sim \epsilon'$. Таким образом, возможность получения очень чистой воды при относительно низких энергозатратах обусловлена наличием ПП. Т.е. сам МЕДВР фактически основан на наличии ПП в углеродных электродах, хотя это вероятно не понималось основателями этого метода. При исследовании МЕДВР мы использовали активированные углеродные ткани СН900 (Япония) и Вискумак (Электросталь), а также электрод типа SAIT (Корея), полученный прессованием АУ со связующим политетрафторэтиленом. Нами впервые был разработан метод измерения ПП для пористых электродов, для чего была разработана 6- камерная 5-электродная ячейка, которая позволяет измерять ПП при заданных величинах потенциала. Величина $\epsilon'_{\text{поверх.групп}}$ определяется путем экстраполяции зависимости ϵ от концентрации C на величину $C = 0$. Были впервые получены зависимости $\epsilon'_{\text{электростат}}$ от потенциала при различных концентрациях КСl. Эти зависимости имеют минимумы. Положение этих минимумов соответствует потенциалу нулевого заряда для АУ. Был разработан метод получения емкости ДЭС для АУ электродов с использованием статической электрохимической ячейки, основанный на измерении зависимости емкости от тока.

Показано, что степень очистки воды возрастает с увеличением напряжения в ячейке для МЕДВР и с уменьшением потока раствора через нее. Энергия на стадии концентрирования возвращается в установку МЕДВР, поэтому энергозатраты в ней намного меньше по сравнению с другими опреснительными методами. Была разработана двумерная математическая модель МЕДВР, позволяющая рассчитывать изменение концентрации водного раствора в процессе стадий адсорбции и десорбции. Модель учитывает процессы ионного переноса в порах электродов, зарядение ДЭС, скорость потока раствора в порах электродов и сепаратора, параметры их пористой структуры, измеренные методом эталонной контактной порометрии, и измеренные величины ПП. Рассчитаны двумерные кривые распределения концентрации раствора для различных времен от начала стадий адсорбции и десорбции. Сопоставление расчетных кривых с экспериментальными показало их хорошее согласие между собой.

Данная работа была сделана в порядке выполнения проекта РФФИ №14-03-00082а

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СОСТАВА Al-1,5%La-1,5%Ca ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ВОДОЙ.

А.В. Рябина, В.Г. Шевченко

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145, 620219 Екатеринбург, Первомайская, 91; anna-ryabina@yandex.ru

Проведены адсорбционные исследования образцов Al-1,5%La-1,5%Ca, полученных методом плазменной переконденсации, до и после обработки водой (ГО). Показано, что процесс взаимодействия ультрадисперсного порошка с водой зависит от свойств исходного порошка: его удельной поверхности, содержания адсорбированных газов, условий предварительной пассивации ультрадисперсного порошка и т. д. Общую удельную поверхность оценивали по уравнению БЭТ [1]. Использование в качестве добавки щелочноземельных металлов оправдано тем, что они очень реакционноспособны: реагируют с водой при комнатной температуре с выделением водорода. Обладают большим сродством к кислороду (являются восстановителями). Ca растворяется в воде с образованием гидроксидов, которые являются сильными основаниями. Основной продукт взаимодействия УДП алюминия с водой – бемит в виду малых добавок других элементов. Рентген образца Al-1,5%La-1,5%Ca после ГО показывает некоторую аморфизацию порошка. Так же имеются данные о наличии гидроксильных групп. Приведены сравнения изотерм адсорбции образца Al-1,5%La-1,5%Ca до и после обработки водой. Изотерма адсорбции образца Al-1,5%La-1,5%Ca до ГО представляет собой изотерму непористого образца второго типа по классификации БДДТ. Изотерма адсорбции порошка состава Al-1,5%La-1,5%Ca после взаимодействия с водой представляет собой изотерму полислоистой адсорбции 4 типа с петлей гистерезиса типа H1 [2]. Петля гистерезиса типа H1 по классификации IUPAC характерна для плотно упакованных глобулярных систем. Показано, что большую роль в свойствах порошков прошедших ГО играют нанопоры, сформированные между кристаллитами на поверхности частиц в процессе окисления водой и последующей термической дегидратацией. Вычисление объема нанопор проведено согласно теории Баррета, Джойнера и Халенды [3], в предположении, что поры заполнены жидким адсорбатом. Система Al-1,5%La-1,5%Ca после ГО является мезопористой с узким распределением пор по размерам и большой удельной поверхностью.

Литература

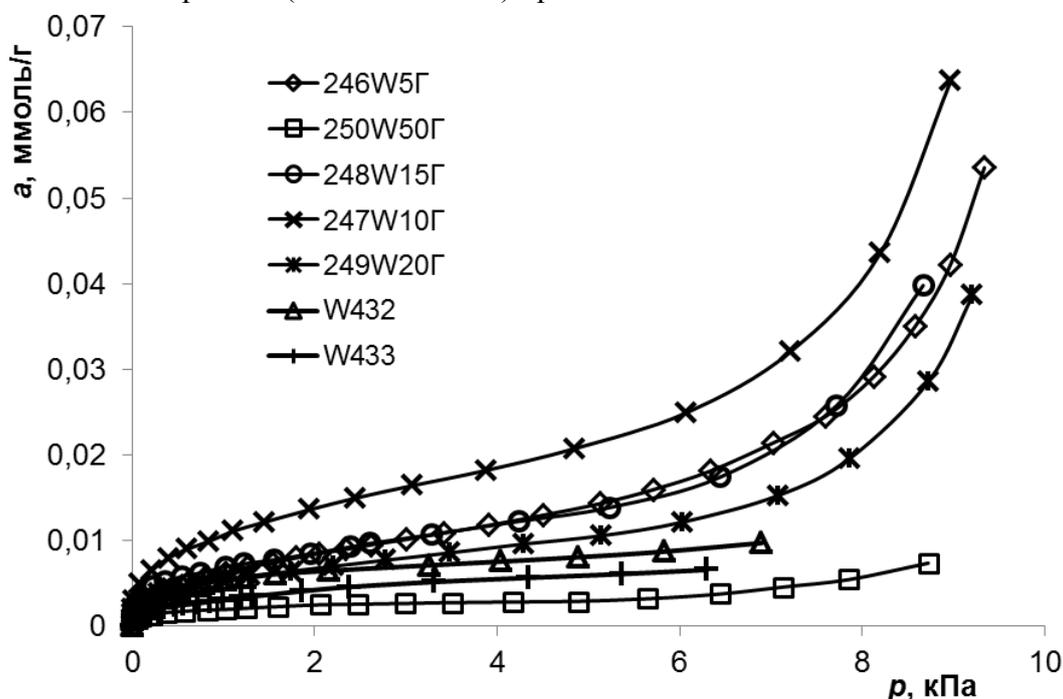
1. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. - пер. с англ. 2-е изд. - М: Мир, 1984. - 306с.
2. Kuchma O.V., Zub Yu.L., Dabrowski A. Mesoporous adsorptive materials modified by calyx [4] frenes, crown-ethers and cyclodextrins functional groups. Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications. // Proceedings. X Ukrainian-polish symposium. Lvov, 2006. – P 187-190.
3. Толмачев А. М. Физико-химические процессы на межфазных границах. Адсорбция газов, паров и растворов. II описание и априорные расчеты адсорбционных равновесий. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. том 46, №3, С. 242-260.

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

А.А. Фомкин, А.В. Школин, А.И. Малкин, Ю.П.Топоров,
В.А. Клюев, Н.Н. Лознецова, Д.А. Попов
ИФХЭ РАН, e-mail yupt@rambler.ru

Гравиметрическим методом на изготовленной в ИФХЭ РАН оригинальной установке изучены адсорбционные свойства порошкообразных вольфрама и титана, подвергнутых механической активации на планетарной мельнице типа АГО.

Установлено, что механическая активация может существенно изменять адсорбционные свойства металлических частиц. При этом изменяется не только адсорбционная емкость и концентрация адсорбционно-активных поверхностных центров, но и энергетические характеристики адсорбции. Характер и степень этих изменений при активации в планетарной мельнице зависят от продолжительности механоактивации. Причем, что очень важно для практики, в зависимости от продолжительности активация может не только увеличивать адсорбционную емкость и теплоту адсорбции бензола, но и уменьшать эти характеристики по сравнению с исходным порошком. В качестве примера ниже приведены изотермы адсорбции бензола на порошках вольфрама: исходного и после механоактивации разной (от 5 до 50 мин.) продолжительности.



Зависимость адсорбции (a , ммоль/г) бензола от давления (p , кПа) при 293 К на образцах W: N432 (исходный, сухой), N433 (исходный, выдержанный в гексане) и образцах активированных в гексане в течение 5 минут (246W5Г), 10 минут (247W10Г), 15 минут (248W15Г), 20 минут (249W20Г) и 50 минут (250W50Г).

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПЛЕНОК ЭПИЛАМА НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОРОШКООБРАЗНОГО ВОЛЬФРАМА ПРИ ОБРАБОТКЕ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

А.И. Малкин, Ю.П. Топоров, В.В. Чернышев, В.И. Савенко

В.А. Ключев, Н.Н. Лознецова, Д.А. Попов

ИФХЭ РАН, e-mail yupt@rambler.ru

Методом рентгеноструктурного анализа в камере Гинье на дифрактометре Stoe Huber G670 (монокроматизированное CuK_α -излучение, две длины волны – 1,5406 и 1,5444 Å) в диапазоне углов отражения $2\theta = 5...120^\circ$ исследованы структурные изменения порошкообразного вольфрама, происходящие при его обработке в планетарной мельнице.

Установлено, что наличие на поверхности частиц порошка слоя поверхностно-активных веществ изменяет уровень структурных нарушений материала частиц при обработке в мельнице. Изучено влияние эпиламирования, т.е. покрытия поверхности частиц слоем фторсодержащего ПАВ, на изменения структуры вольфрама при механических воздействиях в мельнице.

В качестве фторсодержащего ПАВ был использован перфторполиэфир карбоновой кислоты на основе гексафторпропилена (производства ОАО «Оргсинтез-Ока», г. Дзержинск), являющийся одним из наиболее распространенных эпиламов, применяемых в технике. Указанный полиэфир наносился на поверхность частиц из низкоконцентрированного раствора в хладоне при механическом перемешивании с порошком, образуя после испарения наноразмерный слой покрытия.

При этом ИК-спектроскопические исследования показали, что молекулы полиэфира не вступают при нанесении в химическое взаимодействие с поверхностью металла.

Сравнение дифрактограмм частиц порошкообразного вольфрама, (как исходного, так и эпиламированного) после обработки в планетарной мельнице с дифрактограммой исходного (необработанного) порошка показало, что адсорбционные пленки эпилама изменяют не только величину, но и характер структурных нарушений в материале. Если у исходного порошка после обработки наблюдается сжатие кристаллической решетки, то у эпиламированного порошка, наоборот, наблюдается расширение. Естественно, что при этом меняется знак остаточных упругих напряжений в объеме.

НОВЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ $(\text{ZnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$

И.А. Кировская

Омский государственный технический университет
644050, г Омск, пр. Мира, 11. e-mail : phiscem@omgtu.ru

Одним из путей поиска новых материалов, адсорбентов и катализаторов является получение и исследование многокомпонентных систем на основе алмазоподобных полупроводников [1]. Переход к более сложным системам таит в себе возможность открытия неожиданных свойств и, как следствие, широкие перспективы практического применения.

Твердые растворы $(\text{ZnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x = 5, 10, 15$ мол. % ZnSe) получали в форме порошков и нанопленок с использованием, соответственно, методов изотермической диффузии исходных бинарных соединений в эвакуированных запаянных кварцевых ампулах и дискретного термического напыления в вакууме [1]. О структуре порошков и пленок, как и о завершении синтеза твердых растворов, судили по результатам рентгенографических исследований, которые использовали и для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами ИК – спектроскопических, электрофизических исследований, определения рН изоэлектрического состояния поверхности ($\text{pH}_{\text{изо}}$).

Результаты рентгенографических исследований свидетельствуют об образовании в системе ZnSe – CdTe заданных составов твердых растворов замещения: линии на рентгенограммах твердых растворов сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе; зависимости рассчитанных по полученным рентгенограммам значений постоянной решетки (a), межплоскостного расстояния (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) от состава компонентов системы близки к линейным.

Незначительное отклонение от линейной зависимости наблюдается для твердого раствора состава $(\text{ZnSe})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$. Здесь необходимо отметить, что зависимости параметров решеток и других характеристик полупроводниковых твердых растворов замещения от состава могут отличаться от линейных. Для параметров решеток известны три варианта соотношений с составом: наряду с выполнением в большинстве случаев закона Вегарда, известны случаи, когда параметры решеток изменяются с составом по сложному закону (например, в системе GaAs – InP) а также случаи, когда такая зависимость отсутствует (например, в системе GaAs - ZnSe). Обобщение и объяснение такого рода явлений даны в [2], где проведен подробный анализ работ по исследованию полупроводниковых твердых растворов замещения.

Отмечается отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, размытости основных линий. В соответствии с положением и распределением по интенсивности основных линий, все компоненты системы (ZnSe, CdTe, $(\text{ZnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$) имеют кубическую структуру сфалерита.

Образование твердых растворов замещения в системе ZnSe – CdTe подтверждают также определенные закономерности в изменении удельной электропроводности, $\text{pH}_{\text{изо}}$, относительного положения основных ИКС – полос: с изменением наблюдается смещение пиков, отвечающих колебаниям молекулярно – адсорбированного CO_2 и валентным колебаниям структурных гидроксильных групп на твердых растворах, по сравнению с бинарными компонентами.

1. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.
2. Кировская И. А Прогнозы поведения поверхности твердых растворов алмазоподобных полупроводников// ЖФХ, 1985. – Т. 59. - № 1. – С. 194 – 196.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ГАЗОВ РАЗЛИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРИРОДЫ НА ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ И БИНАРНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ ZnSe – CdTe

И.А. Кировская

Омский государственный технический университет
644050, г Омск, пр. Мира, 11. e-mail: phiscem@omgtu.ru

В работе анализируются результаты исследования адсорбционных свойств твердых растворов и бинарных компонентов системы ZnSe – CdTe по отношению к CO, O₂, CO+O₂.

Адсорбцию изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность $1,23 \times 10^{-11}$ г/см²·Гц), волюметрическим, ИК – спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО), измерения удельной электропроводности в интервале температур 243 – 473 К и давлении 3 – 26 Па. Адсорбенты представляли собой порошки ($S_{уд} = 0,5 - 1,4$ м²/г) и пленки ($d=53 - 60$ нм).

Все компоненты системы ZnSe – CdTe проявляют высокую избирательную чувствительность по отношению к выбранным адсорбатам. Величины адсорбции газов составляют $\alpha \times 10^{-4}$ ммоль/м² (на порошках) и $\alpha \times (10^{-1} - 10^{-2})$ ммоль/м² (на пленках). типичные опытные зависимости адсорбции – *изобары, равновесные и кинетические изотермы адсорбции*, сохраняя определенное сходство на всех компонентах системы ZnSe – CdTe, вместе с тем, своим видоизменением с изменением состава отражают взаимное влияние исходных бинарных соединений (ZnSe, CdTe). На основе их анализа можно утверждать о протекании преимущественно *химической активированной адсорбции*, начиная с температур 257 – 298 К

Подтверждением служат результаты расчетов энергии активации (E_a), термодинамических характеристик адсорбции – теплоты (q), изменения энтропии (ΔS) адсорбции, а также ИК – спектроскопических и электрофизических исследований адсорбции. При этом химическая адсорбция CO протекает в основном по донорно – акцепторному механизму с преимущественным участием в качестве акцепторов поверхностных атомов А и образованием карбонильных комплексов линейной структуры, химическая адсорбция кислорода – по ион- радикальному механизму.

При адсорбции смесей газов проявляются как фактор сверхаддитивности, так и правило вытеснения. Индивидуальная и совместная адсорбция CO, O₂ сопровождается изменением электропроводности адсорбентов, что свидетельствует о зарядении и изменении электронного состояния их поверхности. Наблюдается аналогия в закономерностях изменения электропроводности и адсорбционных характеристик в зависимости от условий проведения эксперимента (температуры, давления, времени), что указывает на единство происхождения активных центров адсорбции и биографических поверхностных состояний.

Установлено влияние габитуса, размерных эффектов и состава компонентов системы ZnSe – CdTe на протекание адсорбционных процессов. К возможным причинам наблюдаемых размерных эффектов отнесены увеличение степени дефектности поверхности при снижении линейных размеров адсорбентов; увеличение доли поверхностных атомов адсорбентов; квантовые размерные эффекты.

На основе выполненных исследований в данной работе построены диаграммы состояния «свойство– состав». С помощью диаграмм «кислотно-основное свойство - состав» найдены компоненты системы с повышенной (по отношению к CO) активностью. На их основе созданы и испытаны селективные сенсоры - датчики на микропримеси CO [1].

1. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.

АДСОРБЦИЯ ОЛЕАТА НАТРИЯ НА ТАЛЬКЕ, ОБОГАЩЕННОМ ОКСИДОМ ЦИНКА

А.А. Яковлева

Иркутский государственный технический университет, 664033 г. Иркутск,
ул. Лермонтова, 83; e-mail ayakov@istu.edu

Изучение поглотительных способностей талька имеет большое практическое значение. Оно возможно на основе адсорбционных исследований. Цель настоящей работы - изучение адсорбции олеата натрия на тальке марки ММ-30 Онотского месторождения с добавлением тонкоизмельченного оксида цинка.

Состав исследуемого образца талька определен рентгенофлуоресцентным анализом. В таблице представлены полученные концентрации (%) Ni, Cu, Zn и Pb, а также расчетное значение оксида цинка.

Ni	Cu	Zn	ZnO	Pb
0,0013	0,0011	8,01	9,96	0,0006

Использовали классические методы исследования адсорбции. Величину адсорбции олеата натрия на поверхности талька определяли по разности поверхностного натяжения исходных растворов ПАВ и системы «раствор ПАВ - тальк» в равновесном состоянии [1].

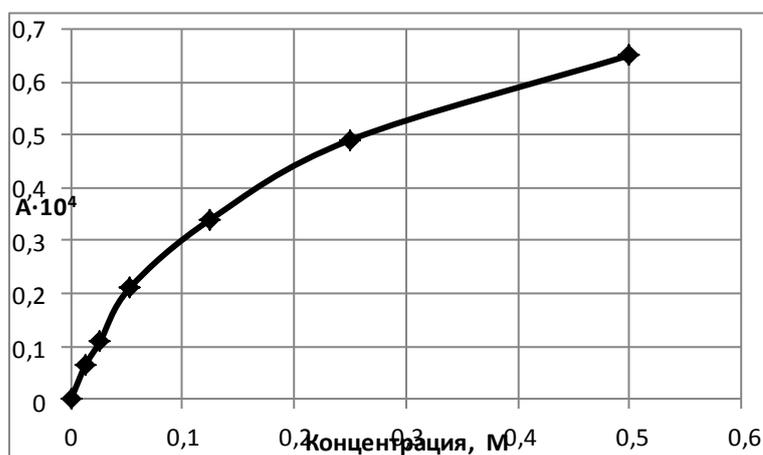


Рис. 1 – Изотерма адсорбции

Предельное значение адсорбции находили спрямлением изотермы (рис.) и оно составляет $A_{\infty} = 8,2 \cdot 10^{-5}$ (моль/г), превышающее значение на чистом тальке [1]. Это говорит о значительном влиянии оксида цинка на поглотительные свойства талька. Кроме того, показано, что адсорбция олеата натрия на поверхности талька, обогащенного оксидом цинка, идет по мономолекулярному механизму.

Литература

1. Яковлева А.А., Чыонг Суан Нам. Адсорбция олеата натрия в суспензиях талька. В сборнике материалов XIV Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» 26-30 апреля 2010г. Москва-Клязьма, 2010, с.181.

ТЕМПЛАТНЫЙ МЕТОД В СИНТЕЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННИКОВ

Ю.Л. Зуб,¹ В.В. Слесаренко¹, О.А. Дударко¹, Е.К. Папынов², С.Ю. Братская², В.А. Авраменко²

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, НАН Украины, 17, ул. Генерала Наумова, г. Киев 03164 Украина; zub_yuriy@isc.gov.ua*

²*Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022 Российская Федерация*

Органические ионообменники давно известны и широко применяются в промышленности. Однако они склонны к набуханию, имеют невысокую термическую, радиационную и микробиологическую устойчивость. Это обуславливает попытки поиска неорганических ионообменников, которые лишены этих недостатков. В докладе рассматривается применение одностадийного темплатного метода для получения нанопористых кремнеземов в качестве ионообменников.

В качестве темплата использовалось такое ПАВ как Pluronic 123, обеспечивающее образование нанопористых кремнеземов с относительно толстыми стенками между порами, что обуславливало повышенную механическую прочность синтезируемых ионообменников. Наряду с тетраэтоксисиланом в качестве каркасообразующего агента был использован силикат натрия, что вело к удешевлению конечного продукта. Кроме того, для сравнения обработка мезофаз осуществлялась как гидротермальным методом, так и микроволновым излучением. Таким образом были получены пористые кремнеземные анионообменники, содержащие в поверхностном слое протонированные аминные группы, напр., $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+$, а также катионообменники, содержащие в поверхностном слое остатки фосфоновой кислоты, напр., $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]$. Кроме того, рассмотрено получение кремнеземных ионообменников темплатным методом, содержащих бифункциональный поверхностный слой.

С использованием дифрактометрии и электронной микроскопии установлена морфология и структура полученных неорганических ионообменников, а также показано влияние условий синтеза на степень упорядочения пространственной структуры таких гибридных материалов. Присутствие функционального слоя подтверждено данным ИК и КР спектроскопии, твердотельной спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{29}Si и ^{31}P . Также рассмотрены факторы, влияющие на параметры пористой структуры синтезированных ионообменников.

Наконец, рассмотрена возможность извлечения из водных растворов ряда катионов и анионов описанными нанопористыми кремнеземными ионообменниками. На основании полученных результатов излагаются рекомендации относительно синтеза неорганических ионообменников с улучшенными характеристиками.

Авторы благодарят за финансовую поддержку ГЦНТИ Украины «Нанотехнологии и наноматериалы» (проект № 6.22.5.42). В.В.Слесаренко также благодарит РФФИ (проект 13-03-90918 mol_in_pr) и научный фонд Дальневосточного Федерального университета (project 13-06-006-M_A) за финансовую поддержку ее исследований в этом центре.

ИЗМЕНЕНИЕ ИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ К ИОНООБМЕННИКАМ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ МОНО К БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СОРБЕНТАМ

Л.П. Бондарева, Д.В. Овсянникова, К.С. Сердюкова

*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, e-mail: larbon@mail.ru*

Поглощение аминокислот ионообменниками имеет специфический характер, заключающийся в существенной роли кислотности раствора и дополнительных межчастичных взаимодействий в фазе сорбента. Особая природа аминокислот приводит к тому, что в системе «анионообменник или катионообменник – ионы аминокислоты» протекает не только ионный обмен, но и реализуется необменное равновесие.

В работе проведена количественная оценка равновесных характеристик сорбции алифатических аминокислот – глицина, валина, α -аланина, D, L-метионина – карбоксильными и фосфорнокислыми катионообменниками и полиамфолитами с применением калориметрического, спектрофотометрического, спектроскопического, потенциометрического и сорбционного методов исследования. Статическая обменная емкость, коэффициенты сорбционного равновесия, энтальпии сорбции отражают закономерности влияния природы ионообменников на взаимодействие с ними аминокислот. В общем случае аминокислоты проявляют повышенное сродство к водородной форме сорбентов.

Установлено, что на взаимодействие аминокислот с ионообменниками оказывает существенное влияние кислотность раствора, проявляющаяся как в изменении ионной формы сорбента и сорбтива, так и в характере протекающих реакций. Большинство изотерм сорбции имеют S-образную форму, характерную для смены природы сорбционного взаимодействия в условиях увеличения степени заполнения ионообменника с сильным (тип II по классификации IUPAC) или ослабленным (тип III) взаимодействием сорбат–сорбент. Доказано, что первичными сорбционными центрами ионообменников являются их функциональные группы, а дополнительными – поглощенные аминокислоты, которые принимают участие в различных типах межчастичных взаимодействий. Необменное поглощение возникает при степени заполнения ионообменников в интервале 2 - 19 % для различных сорбционных систем. При низких степенях заполнения происходит модификация фазы сорбента ионами аминокислот, поглощаемыми по ионообменному механизму, затем обменная и необменная сорбция протекают параллельно с преобладанием необменного межчастичного взаимодействия за счет образования координационных и водородных связей с кислотной или аминогруппой полимера, а также карбонильной и аминогруппой аминокислоты. Количество аминокислот, поглощенных по необменному механизму, значительно превосходит емкость сорбента по обменному механизму.

Несмотря на схожесть природы сорбционных взаимодействий на катионообменниках и полиамфолитах в работе определено, что на монофункциональных полимерах преимущественно сорбируется катион, а на бифункциональных – биполярный ион. Вероятно, сорбция биполярного иона аминокислоты происходит за счет одновременного взаимодействия функциональных групп ионообменника с карбоксильными и амино-группами аминокислот, что увеличивает устойчивость образующихся соединений. Сорбционные емкости по аминокислотам увеличиваются от карбоксильных к аминокарбоксильному и фосфорнокислым и далее к аминокислотам ионообменнику.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ СИНТЕЗА НА СОСТОЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ В ИОНООБМЕННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

Ю.С. Дзязько¹, Л.Н. Пономарева¹, Ю.М. Вольфович², В.Е. Сосенкин², Ю.П. Гомза³,
Н.Ф. Никольская², Н.Н. Щербатюк⁴

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, пр. Вернадского 32/34, 03680, Киев, Украина, тел.38-0444240462, dzyazko@hotmail.com*

² *ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, 119991, Москва, РФ, yuvolf40@mail.ru*

³ *Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе 48, 02000, Киев, Украина*

⁴ *Институт ботаники им. Н.Г. Холодного НАН Украины, ул. Терещенковская 2, 01601, Киев, Украина*

Органо-неорганические ионообменные материалы используются в качестве протонпроводящих мембран для низкотемпературных топливных элементов, в каталитических процессах, а также для извлечения токсичных и ценных компонентов из низкоконцентрированных растворов. В качестве неорганического модификатора часто используется гидрофосфат циркония (ГФЦ). Нами были получены два типа композитов на основе гелевых ионообменных полимеров, содержащих либо агрегированные, либо нативные наночастицы неорганической составляющей. Материалы исследованы с использованием методов эталонной контактной порометрии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, импедансной спектроскопии, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Методы синтеза предполагали трансформацию гидроксокомплексов Zr в ГФЦ непосредственно в полимере. Установлено, что состояние неорганической составляющей (нативные наночастицы или их агрегаты размером от 50 нм до нескольких микрон) определяется двумя факторами: структурой полимера и составом гидроксокомплексов Zr. Пористая структура набухших гелевых ионитов включает кластеры (10-20 нм), соединенные между собой каналами (микропорами), а также межгелевые промежутки и дефекты структуры микронных размеров. Образование неагрегированных наночастиц происходит в кластерах, стабилизаторами являются стенки пор. Синтез включает обмен $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]_n^{8+} \rightarrow \text{H}^+$ с последующим осаждением ГФЦ. Возможность такого обмена ограничена принципом электронейтральности, иными словами, количеством функциональных групп $-\text{SO}_3\text{H}$, локализованных в кластерах. Введение неорганической составляющей приводит к уменьшению давления набухания полимера и блокированию кластеров. Результатом этого является уменьшение обменной емкости композита по Zr при последующем модифицировании, что ограничивает количество ГФЦ, которое может быть введено в полимер. Под действием органических растворителей размер кластеров немодифицированного полимера уменьшается до 6 нм, что делает ионный обмен невозможным. В этом случае гидроксокомплексы могут находиться в матрице только в виде необменно сорбированного электролита, а ГФЦ осаждается в межгелевых промежутках и дефектах структуры в виде агрегированных наночастиц. Нейтральные нерастворимые гидроксокомплексы $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_8]_n$ также сорбируются полимером по необменному механизму, формирование агрегатов наночастиц происходит преимущественно в дефектах структуры.

Показано, что модифицирование неагрегированными наночастицами ГФЦ позволяет увеличить в 3 раза электропроводность и обменную емкость полимера, повысить интервал рабочих температур, а также улучшить селективность ионного обмена по отношению к ионам d-металлов.

РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ПРОПАНАЛЯ НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ

И.В. Воронюк, Т.В. Елисева

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет», 394006, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
e-mail: chem.vrn@mail.ru*

Анионообменные материалы с первичными функциональными аминогруппами проявляют селективность к извлечению карбонильных соединений из водных и водно-этанольных растворов. Основным механизмом сорбции является химическое взаимодействие карбонильной группы сорбата и аминогруппы сорбента с образованием иминов. Однако помимо хемосорбционного механизма поглощения альдегидов и кетонов возможно протекание и других взаимодействий в системе анионообменник – раствор сорбата. Целью настоящего исследования являлось установление особенностей сорбции представителя алифатических предельных альдегидов – пропаналь – в статических условиях.

В качестве сорбционного материала выбран макропористый низкоосновный анионообменник Purolite A 830 в форме свободного основания, синтезированный на основе полиакриловой матрицы с привитыми первичными, вторичными и третичными аминами в качестве функциональных групп. Исследование равновесных характеристик сорбции пропаналь осуществляли на основе анализа изотермы сорбции, полученной методом переменных концентраций, при температуре 297 ± 1 К.

Установлено, что экспериментальная зависимость в диапазоне концентраций $0.5-20$ ммоль/дм³ имеет линейный вид и относится к типу L1 по классификации Гильса. В исследованном концентрационном интервале изотерма сорбции не достигает насыщения, однако количество поглощенного альдегида превышает содержание реакционноспособных первичных аминогрупп в структуре анионообменника. Данный факт свидетельствует о протекании в системе сорбент – раствор сорбата дополнительного механизма поглощения, помимо образования иминов. Ранее отмечено, что подобные особенности сопровождают процесс поглощения этаналь – гомолога исследуемого альдегида, что связано с его альдольной конденсацией в растворе, катализируемой аминогруппами сорбента. Пропаналь, как и этаналь, в своей структуре имеет подвижный водородный атом в α -положении относительно карбонильной группы, а, следовательно, может участвовать в альдольной конденсации с образованием непредельных альдегидов. Отметим, что продукты реакции также могут сорбироваться анионообменником по хемосорбционному механизму.

Установлены особенности поглощения пропаналь низкоосновным анионообменником А 830 в статических условиях, которые могут быть связаны с реализацией многостадийного механизма поглощения альдегида: конденсация молекул пропаналь в фазе анионообменника, взаимодействие продуктов конденсации, а также непрореагировавшего альдегида с первичными аминогруппами сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-08-97565 р_центр_а, грант 14-08-31731 мол_а

КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ 3-АМИНОПРОПИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Н.В. Столярчук, И.В. Мельник, В.В. Томина, Ю.Л. Зуб

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
17, ул. Генерала Наумова, г. Киев 03164 Украина; zub_yuriy@isc.gov.ua*

Ранее нами были получены кремнеземные материалы в виде ксерогелей [1], микросфер [2], магниточувствительных наночастиц [3], содержащие в поверхностном слое аминогруппы, в первую очередь 3-аминопропильные. Такие гибридные материалы перспективны в качестве сорбентов, катализаторов, носителей различных биообъектов, так как присутствующие аминогруппы позволяют относительно легко их прививать. С этой точки зрения вызывает интерес получения керамических мембран, функциональный слой которых содержит 3-аминопропильные группы. Такой поверхностный слой позволил бы не только легко его модифицировать, но и мог бы играть самостоятельную роль. Имеется ввиду поглощения ионов ряда металлов, органических веществ с кислотными группами и т.п. Поэтому в этом сообщении рассматривается возможность получения функциональных покрытий керамических плоских мембран, содержащих 3-аминопропильные группы, $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$.

С этой целью были использованы двухкомпонентные системы на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) или бис(триэтоксисил)этана (БТЭСЭ), выступающих в качестве каркасообразующих агентов, и 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) как функционализирующего агента. Кроме того, для увеличения прочности покрытий на основе ТЭОС/АПТЭС в такие системы был добавлен метилтриэтоксисилан (МТЭС). Таким образом были получены и мембраны с бифункциональным поверхностным слоем, где в качестве второй функциональной группы выступает метильная. Показано, что такой подход позволяет влиять на степень гидрофобности создаваемого поверхностного слоя. Кроме того, он позволяет уже на стадиях образования и созревания силиказоля, его перехода в гель управлять пористой структурой поверхностного слоя путем варьирования соотношения реагирующих компонентов, природы растворителя, режима сушки.

Идентификация функциональных покрытий на поверхности плоских керамических мембран велась с помощью ИК спектроскопии, а их морфология изучалась с применением СЭМ. На примере ионов меди(II) показано, что образующийся слой сорбирует ионы металлов. Не вызывает сомнений, что предложенным путем можно будет вводить на поверхность керамических мембран и другие функциональные группы.

Выполнение этой работы было финансово поддержано проектом НАТО «Наука ради мира» №984398 и ГФФИ Украины в рамках проекта с БРФФИ (Беларусь).

1. Yu.L. Zub Design of functionalized polysiloxane adsorbents and their environmental applications // Sol-Gel Methods for Materials Processing (ARW NATO) / Eds. Innocenzi P., Zub Yu.L., Kessler V.G. – Dordrecht: Springer, 2008. – P. 1–29.
2. I.V. Melnyk, V.V. Tomina, Yu.L. Zub. Synthesis submicro-and nanoscale spherical silica particles with 3-aminopropyl groups in the surface layer // Proc. 3rd Intern. Conf. «Nanomaterials: Application and Properties», 16-21 Sept 2013, Alushta, the Crimea, Ukraine. – Vol. 2, No 1. – P. 02PCN40-1 -02PCN40-3.
3. I. V. Melnyk and Y. L. Zub. Preparation and characterisation of magnetic nanoparticles with bifunctional surface layer $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2/\equiv\text{SiCH}_3$ (or $\equiv\text{SiC}_3\text{H}_{7-n}$) // Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – V.154. – P. 196-199.

ПОЗИТРОННАЯ МИКРОДЕФЕКТОСКОПИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ ДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРИДА БОРА

И.И. Бардышев, А.В. Гольданский, А.В. Котенев, А.Ю. Цивадзе

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. E-mail: bardyshev@phycha.ac.ru

Нитрид бора BN- уникальное соединение по химической стабильности и механическим свойствам. α -BN применяется для получения высокоогнеупорных материалов и термостойкого волокна, полупроводников, сухой смазки для подшипников и поглотителя нейтронов в ядерных реакторах. Изделия требуемой формы получают спеканием дисперсного порошка BN при 1800°C в атмосфере азота.

При этом физико-химические свойства полученного материала в значительной степени определяются наличием в нем микродефектов структуры. В связи с этим важно наблюдать за изменением степени дефектности в спекаемом материале в зависимости от температуры обработки. Такую возможность дает позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) проявляющая уникальную чувствительность к присутствию в твердом теле вакансионных дефектов наноразмерного диапазона. Вакансионные дефекты в кристалле являются эффективными ловушками внедренных в материал позитронов. При этом захваченные в дефекты позитроны находятся в области с пониженной электронной плотностью по сравнению с бездефектной кристаллической решеткой, вследствие чего измеряемые ПАС характеристики - среднее время жизни позитронов (ВЖ) и угловая корреляция аннигиляционных парных электрон-позитронных гамма-квантов (УКАИ), отличаются от таковых для бездефектного кристалла. В данной работе измерялись кривые УКАИ в образцах дисперсного порошка турбостратного α -BN, выдержанного при различной температуре. Исходный порошок α -BN состоит из микрочастиц в виде плоских пластинок толщиной менее

10^{-6} см (Рис.1). При такой толщине позитроны, диффундирующие в пластинке, могут выходить на ее поверхность, где образуют атомы позитрония (Ps), аннигиляция которых ярко проявляется в появлении в кривых УКАИ "узкой" компоненты в области углов разлета пар гамма квантов менее 3 мрад. Интенсивность узкой компоненты I_N зависит от скорости выхода позитронов на поверхность плоских частиц $k = \pi^2 DL^{-2}$, где D-коэффициент диффузии позитронов, L-толщина пластинок. С учетом того, что $L = 2(Sd)^{-1}$, $k = I_N \tau^{-1} (0.25 - I_N)^{-1}$, где S- удельная поверхность порошка, d-плотность частиц, $\tau = 0.155$ нс - время жизни позитронов в частице, можно получить зависимость I_N от S. В Табл.1 приведены результаты измерения S и I_N при различной температуре обработки порошка. При температуре от 900 до 1000°C наблюдается увеличение I_N , что связано с отжигом вакансионных дефектов - ловушек позитронов внутри самих частиц. Свыше 1400°C выход позитронов на поверхность частиц BN не наблюдается. Сопоставление экспериментальной зависимости I_N от S с теоретической моделью позволило впервые определить величину коэффициента диффузии позитронов в объеме $D = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Рис.1.

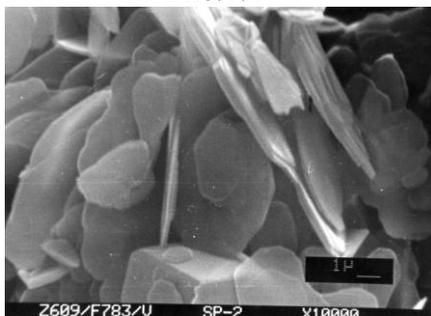


Таблица 1.

T, °C	S, м ² /г	FWHM, мрад	I _N , %
900	201	6.2 ± 0.1	7.0 ± 0.1
1000	198	4.7 ± 0.1	11.7 ± 0.1
1100	98	5.7 ± 0.1	10.5 ± 0.1
1200	74	6.6 ± 0.1	6.6 ± 0.1
1300	29	8.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1
1400	24	8.5 ± 0.1	0.9 ± 0.1

АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ КАК ИНДИКАТОР ОБРАЗОВАНИЯ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ С РЫХЛОЙ УПАКОВКОЙ В КАУЧУКЕ СКД С ДИСПЕРСНЫМ АКТИВНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

И.И. Бардышев, А.В. Котенев, А.Ю. Цивадзе

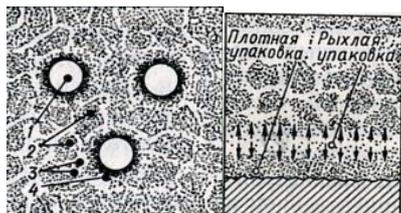
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. E-mail: bardyshev@phychel.ac.ru

Наполненные полимеры эффективно применяются в самых различных областях техники. Введение наполнителей позволяет в широких пределах изменять такие свойства полимеров, как жесткость, прочность, теплопроводность, истирание и т.п. На физико-механические свойства наполненных полимеров в большой степени влияют свойства поверхности раздела фаз. Особое практическое значение имеет применение каучука, армированного металлическим кордом, в производстве шин (до 50% общего объема выпуска). Для решения проблемы улучшения структурно-механических свойств резины необходимо понимать механизм взаимодействия между полимером и поверхностью наполнителя, приводящего к улучшению свойств материала. Теоретические представления о структурообразовании полимеров на границе раздела

развивались в работах П.А. Ребиндера, А.И. Русанова, Ю.С. Липатова. Разработана модель, описывающая адсорбционное взаимодействие молекул полимера с поверхностью наполнителя, что приводит к образованию уплотненного слоя полимера вблизи с границей раздела полимер-наполнитель, причем уплотнение полимера на поверхности неизбежно связано с перемещением полимерного вещества в граничную область. Следовательно, образование граничного слоя вблизи поверхности наполнителя сопровождается появлением рыхлой упаковки макромолекул с увеличенным свободным объемом (Рис. 1). Для индикации образования рыхлого слоя может быть с успехом использована позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС), обладающая уникальной чувствительностью к присутствию в полимере микрополостей молекулярного размера, совокупность которых и составляет свободный объем. Микрополости являются эффективными ловушками диффундирующих в объеме полимера атомов позитрония Ps (связанная система $e+e^-$) которые образуются при введении позитронов в изучаемый полимер. Аннигиляционные характеристики захваченных в микрополости позитронов отличаются от таковых для сплошного объема полимера и соответствующие компоненты могут быть выделены из спектров времени жизни позитронов (ВЖ) и кривых угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов (УК). На основании полученных аннигиляционных характеристик могут быть определены средний размер ловушек и их концентрация, т.е. величина свободного объема. В данной работе измерялись кривые УК для образцов чистого каучука СКД, дисперсного порошка бронзы и системы "каучук с введенным наполнителем". Из кривых УК вычитался вклад от аннигиляции в частицах наполнителя в соответствии с его объемной долей. Для исследованных образцов на основании модели захвата Ps рассчитаны средний радиус микрополостей в полимере R_v , их концентрация n_v и величина свободного объема V (Табл.). Обнаружено увеличение R_v , что несомненно указывает на присутствие разрыхленных областей в наполненном полимере.



Образец	R_v , 10^{-8} см	n_v , 10^{19} см $^{-3}$	V
СКВ исх.	4.8 ± 0.1	3.32	0.051
СКД в системе	6.1 ± 0.1	2.45	0.057

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ В БИКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

И.И. Бардышев, В.А. Жорин, М.Р. Киселев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. E-mail: bardyshev@phychе.ac.ru

При пластическом деформировании под давлением 0.5–4.0 ГПа на аппаратуре типа наковален в твердых телах различной химической природы формируются структурные дефекты – дислокации, вакансии, вакансионные кластеры. По данным рентгеноструктурного анализа в исходных материалах размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) составляли 120–150 нм, а в результате деформирования такие размеры снижались до 60–80 нм. Снижение размеров ОКР особенно сильно проявляется в бикомпонентных смесях; так в деформированных смесях Al-Cu размеры ОКР для обоих компонентов снижались до 4–6 нм. Уменьшение размеров ОКР в смесевых образцах в диапазоне давлений 1–6 ГПа не зависит от давления обработки, а определяется только величиной пластической деформации. В процессе деформирования в бикомпонентных смесях формируется протяженная межфазная граница, образуемая свежевскрытыми поверхностями на частицах компонентов. На границе раздела разнородных фаз всегда возникают двойные электрические слои, а структурные дефекты являются ловушками электронов. Таким образом, в деформированных материалах возникают сильные внутренние электрические поля, связанные с формированием высоко дефектной структуры. Известно, что высокое давление снижает энергию возбужденных уровней в органических молекулах. На примере ряда конденсированной ароматики было установлено, что снижении энергии возбуждения при пластическом деформировании может достигать 10 раз. При пластическом деформировании в различных органических соединениях протекают химические реакции без инициаторов и катализаторов; при этом конверсии достигают 95%. Ячейка высокого давления представляет собой конденсатор – между двумя металлическими обкладками (наковальнями) находится исследуемое вещество (слой диэлектрика). Процессы, протекающие в таком конденсаторе, будут зависеть от того, в каком состоянии находятся обкладки – заземленном или изолированном. Оказалось, что скорость полимеризации акриламида на изолированных наковальнях ниже, чем на заземленных. По данным ДСК при нагревании деформированных образцов в них протекают экзотермические процессы. В случае смесей Al-Cu энерговыделение происходит в диапазоне температур 150–300⁰С и связано, скорее всего, с релаксацией структурных дефектов. В случае акриламида и метакриламида при нагревании протекает термическая полимеризация. В этом случае тепловой эффект реакции зависел от условий обработки под давлением – на изолированных или на заземленных наковальнях – и превышал тепловой эффект при полимеризации исходных мономеров. В случае деформированных смесей полимер-алюминий при нагревании регистрировали интенсивное тепловыделение, начинавшееся при 30–40⁰С и завершавшееся при 800–900⁰С. В этом случае на термограммах ДСК можно выделить температурный диапазон взаимодействия продуктов разложения полимеров с атомами алюминия на свежевскрытой поверхности частиц алюминия, а также окисление алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ С РЕГЕНЕРАТИВНЫМ ПРОДУКТОМ В КОНВЕКТИВНОМ РЕЖИМЕ

М.Ю. Плотников¹, Н.Ф. Гладышев¹, Р.В. Дорохов¹, И.А. Боярко¹, С.И. Дворецкий²

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»,

392680, г. Тамбов, Моршанское шоссе, д. 19, mail@roshimzaschita.ru (1);

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,

392000 г. Тамбов, улица Советская, д. 106, topt@topt.tstu.ru (2).

Исследования проводили в герметичной камере объемом 24 м³, в которую подавали диоксид углерода и отбирали кислород в соответствии с заданной нагрузкой (табл. 1). В камере разместили пластины регенеративного продукта обернутые защитным материалом инертным к регенеративному продукту, защищающим от непосредственного контакта с кожей человека.

Провели серию экспериментов, целью которых было установление влияния температуры и влажности регенерируемого воздуха на процесс регенерации воздуха. Условия проведения экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - условия проведения экспериментов

№ опыта	t, °С	φ, %	q(CO ₂), л/час	q(O ₂), л/час
1	5,0	49,8	100	112
2	24,1	77,8	100	112
3	42,5	58,8	100	112

На основе экспериментальных данных рассчитали удельную скорость поглощения диоксида углерода и выделения кислорода по формуле:

$$v_{уд} = \frac{V}{\tau \cdot m \cdot S}, \text{ где}$$

$v_{уд}$ – удельная скорость, $\frac{\text{л}}{\text{час} \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^2}$; V – объем поглощённого диоксида углерода или выделенного кислорода за интервал времени равный τ , л; τ – время, час; m – масса регенеративного продукта, кг; S – площадь регенеративного продукта, м².

На рисунке 1а и 1б приведены полученные зависимости удельной скорости поглощения диоксида углерода и выделения кислорода регенеративным продуктом.

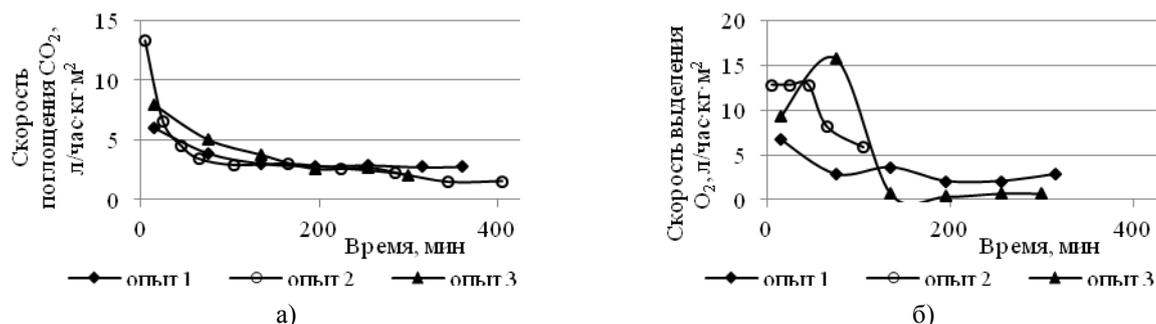


Рисунок 1 – Удельная скорость поглощения диоксида углерода и выделения кислорода

По форме полученных кривых, можно сделать вывод, о том, что температурно-влажностные условия проведения экспериментов в значительной мере влияют на процесс выделения кислорода регенеративным продуктом (рис. 1б), чем на процесс поглощения диоксида углерода (рис. 1а).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ НА СОРБЕНТЕ STRATA TRADITIONAL C18-E

С.А. Рычкова, С.Н. Ланин, И.А. Шаталов, И.А. Востров, М.Б. Вирясов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

119992, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, ГСП-2, МГУ,

Химический факультет, кафедра физической химии

svetlanrychkov@yandex.ru

К жирорастворимым витаминам относят соединения, которые имеют разное строение и выполняют различные функции. В рецептуру витаминизированных смесей входят сразу несколько витаминов, и существует необходимость определения содержания каждого из них, причем как в исходной смеси, так и в обогащенных ею продуктах питания.

Изучение адсорбции таких органических веществ, как витамины методом ВЭЖХ представляет достаточно сложную задачу из-за наличия большого числа сопутствующих компонентов. Это может привести к получению недостоверных результатов и ухудшает пределы обнаружения исследуемых веществ. Для решения этой проблемы применяют различные варианты очистки и концентрирования. Наиболее часто используемым является метод твёрдофазной экстракции (ТФЭ) сорбатов на обращенно-фазовых сорбентах типа C8 и C18.

В настоящей работе изучены физико-химические закономерности сорбции жирорастворимых витаминов (А, D₃, Е) из водно-изопропанольных растворов методом твердофазной экстракции на концентрирующем патроне Strata Traditional C18-E. Из динамических выходных кривых оценена динамическая емкость сорбента по отношению к каждому витамину. Показано, что при увеличении объемной доли полярного растворителя в растворе *i*-пропанол : Н₂О «проскок» сорбатов наблюдается при большем объеме пропущенного модельного раствора. Однако, вследствие низкой растворимости жирорастворимых витаминов в подвижных фазах с большим содержанием воды использование таких подвижных фаз затруднено. Определена степень десорбции жирорастворимых витаминов различными объемами *i*-пропанола. Показано, что уменьшая элюирующую силу растворителя, из которого адсорбируется витамин, и, используя минимальный оптимальный объем раствора для проведения десорбции, можно существенно (более чем в 100 раз) увеличить степень концентрирования анализируемого компонента.

О МЕХАНИЗМЕ ФИТОСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

Д.И.Швец, академик НАН Украины В.В. Стрелко
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
03680 Киев, ул. Ген.Наумова, 13, e-mail dshvets66@gmail.com

В работе представлены результаты исследований особенностей очистки земель, загрязненных радионуклидами, с использованием открытого нами эффекта фитосорбции – регуляторного процесса накопления растениями радионуклидов в присутствии сорбентов в почве.

Протекание фитосорбционных процессов рассмотрено на примере аккумулирующих растений (амарант) и 6 различных типов сорбционных материалов (см.рис.).

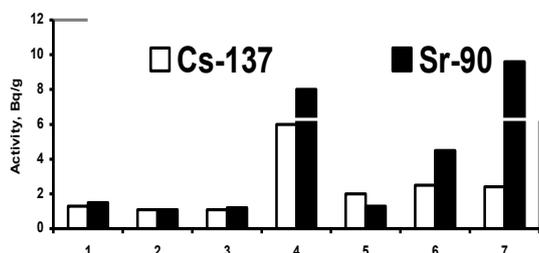


Рис. Влияние природы сорбентов на накопление радионуклидов зеленой массой амаранта: 1- контроль; 2- ЭДТА; 3- TiSi; 4- цеолит; 5- цеолит(мод); 6- уголь; 7- уголь+цеолит

Найдено, что внесение углерод-минеральных добавок повышает степень накопления ^{90}Sr , следовательно, в их присутствии имеет место повышенная возможность перехода радионуклидов в растворимую форму благодаря изменению величины рН грунтовых вод, содействующей растворимости радионуклидов. Можно допустить, что в данном случае углерод-минеральные добавки исполняют роль иницирующих комплексонов – “растворителей” радионуклидов.

Показано, что внесение углерод - минеральных сорбентов в прикорневую область растений обеспечивает повышенный переход радионуклидов (в 6-8 раз в сравнении с контролем) в зеленую массу с одновременным приростом самой биомассы в 2 – 3 раза. Установлено, что степень очистки почвы за один вегетативный период возрастает с 4 до 26%.

Накопление радиоцезия биомассой амаранта из грунта (активность - 0,960 Бк/г)

Тип растений	Активность раст. массы, Бк/г	Сумма вал.прироста активности в раст. массе, (Бк/г)/га	Суммарный коэф. очистки
Амарант с сорбентом	2,3	850000	8,5
Амарант без сорбента	1,3	100000	1,0

Что касается механизма фитосорбционного эффекта, можно полагать, что одним из аспектов повышения накопительной способности растений относительно радионуклидов могут выступать радиационные микрокомплексы. Их роль сводится к следующему. Радионуклиды ^{90}Sr , ^{137}Cs , и другие представляют собой постоянный источник ионизирующего излучения, при попадании в почву они становятся компонентами новой гетерогенной системы сложного типа. радионуклид – водная среда. Благодаря наличию поля ионизирующего излучения, в приповерхностном слое системы протекают процессы радиолиза воды, в результате чего образуются активные атомы Н и ОН радикалы, которые из-за высокой активности способны взаимодействовать с компонентами гетерогенной системы, что проявляется в протекании диффузионных процессов и миграции нуклидов на большие расстояния.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ОХРАНИТЕЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВОВАНИЯ (хозяйствования (Conservation Farming)).

В.С. Белоусов, Г.П. Зыкова, А.А. Пачкин.

Всероссийский НИИ биологической защиты растений, 350039,

г. Краснодар-39, факс 8(861)228-17-76

Ионообменные и адсорбционные свойства цеолитсодержащих пород (ЦСП) находят всё большее применение в технологиях оздоровления почв, получения с/х продукции, соответствующей международным стандартам качества и в системах устойчивого земледелия (Sustainable agriculture).

Исследование возможности практического использования ЦСП месторождений Краснодарского края (содержание стальбита и гейландита 27-35%, 20-24 микроэлемента, разведанные запасы 200 млн. т.) позволило установить:

-Комбинированное внесение ЦСП с азотными удобрениями обеспечивает пролонгирование их действия в течение вегетационного периода и предотвращает непродуктивное и экологически опасное вымывание их из корнеобитаемого слоя. Эффект имеет однотипный характер для полевых культур и усиливается в ряду: - чернозёмы выщелоченные – тёмно-серые лесные – аллювиально-луговые почвы.

-Почвенное применение ЦСП приводит к качественному изменению микроценоза почв – начинают доминировать миколитические бактерии, вызывающие лизис плесневых грибов. Доказано супрессирующее влияние ЦСП в отношении фитопатогенных грибов (*Fusarium graminearum*, *Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*, *Pythium ultimum*). Создан и запатентован композиционный препарат на основе бактериализации ЦСП штаммом *Pseudomonas aureofaciens* BS 1393.

-Оценка эффективности использования ЦСП в качестве инактиваторов тяжёлых металлов, позволила установить, что они эффективно предотвращают накопление растениями меди и цинка. Увеличение ионной силы раствора уменьшает адсорбционную способность ЦСП, что снижает эффективность приёма на засоленных почвах. Термообработка ЦСП не повышает эффективность её использования (рис 1).

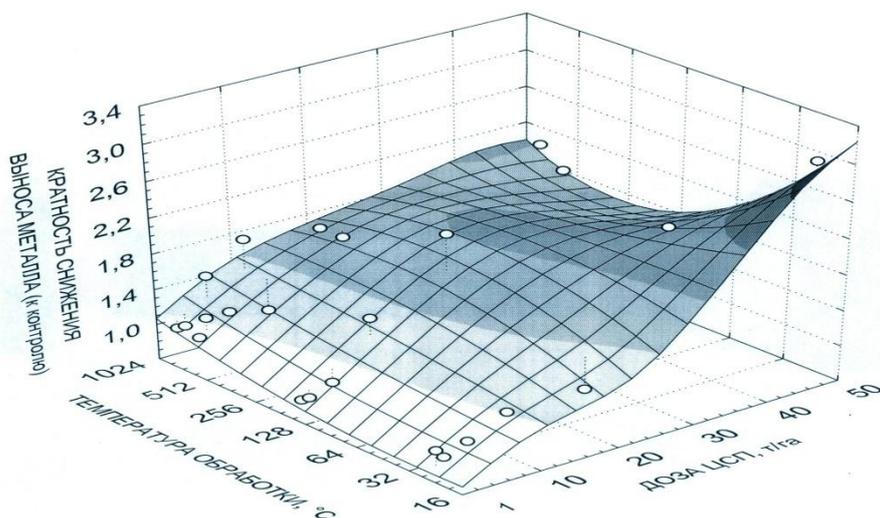


Рисунок 1. Снижение выноса свинца растениями кукурузы из почвы при десятикратном избытке металла (модельная концентрация металла в почве - 180 мг/кг).

EFFECT OF SOIL STRUCTURE AND CHARACTERISTICS ON SORPTION-DESORPTION PROCESSES USING DGT-TECHNIQUE

E.N. Prokofyeva^{1,2}, A.V. Bondarenko¹, M.L. Ruello²

¹ Lipetsk State Technical University, Moskovskaya st., 30, 398600, Lipetsk, Russia
+7(4742)328221, prokofeva@ymail.com

² Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, 60131, Ancona, Italy

The diffusive gradient in thin film (DGT) technique is a passive sampling method, which has been successfully applied for measuring inorganic contaminants in water, sediments and soil [1]. The research shows the development of the approach for environmental risk assessment of contaminated soils by using adsorptive equilibrium of pollutant in system soil matrix-soil solution.

The technique was designed by adapting the DGT method, originally meant for heavy metals, to organic molecules [2]. This method provides the opportunity to measure the organic pollutant concentration in soils by perturbing the equilibrium between solid and liquid phases after diffusion through a thin deionized water layer. The present study is aimed at describing activities performed to test a method for measuring the mobility of persistent organic pollutants in the solid phase of soils within the context of environmental pollution risk assessment. Moreover, cheap and simple investigation of the above described method makes it an extremely important approach to analyze.

The study examines the testing of the principle of diffusion gradient on soil samples with different types and sorption properties. This work was conducted to test the mobility of phenol as organic pollutant in a suite of 5 soils obtained from sites of Moscow and Lipetsk region [3]. Combining results of the experiments and physical and chemical parameters measurements demonstrates the feasibility of application of the diffusion gradient for environmental risk assessment of soil pollution by organic compounds.

Samples of soils with different physiochemical properties were spiked with the same concentration of phenol. These results determine that soils properties strongly affected both resupply and parameter C_{DGT} . The ability of the soil to keep constant the soil solution after depletion was linked only to the humus content, while in the observed range it was independent from all the other properties. Soil with higher porosity has more capability to adsorb phenol. Hence, when the porosity increases parameter C_{DGT} decreases. However, the desorbing ability of the adsorbed pollutant is dependent from other properties. Consequently, implementing DGT technique to organic pollutants has the ability to directly quantify the availability of the organic pollutant in natural contaminated matrixes directly.

1. Zhang H. Performance characteristics of the technique of diffusion gradients in thin-films (DGT) for the measurement of trace metals in aqueous solution / Zhang H., Davison W. // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. PP. 3391-3400.
2. Bondarenko A. Design and calibration of organic diffusive probe to extend the diffusion gradient technique to organic pollutants / Bondarenko A., Sani D., Ruello M.L. // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2011. V. 8. PP. 3318-3332.
3. Bondarenko A. Organic pollutants: application of the DGT-technique for ecological risk assessment of contaminated soils / Bondarenko A., Prokofyeva E., Ruello M.L. // *Conference on DGT and the Environment*, 8 to 11 July, 2013. Lancaster University. P.54.

ПОДБОР ИОНИЗИРУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ В СЛОЖНЫХ СМЕСЯХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС

Е.С. Кузнецова, А.К. Буряк, Г.А. Петухова, И.С. Пыцкий

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,
119071, г.Москва, Ленинский пр-кт, д. 31, корп. 4.
eskuznetsova8@yandex.ru*

В предыдущих работах авторами было показано, что подавляющее большинство аминокислот может быть выделено и детектировано методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на масс-спектрометре с поверхностно-активированной лазерной десорбцией-ионизацией [1]. Особо следует отметить, что чувствительность определения аминокислот зависит от поверхности, с которой проводится ионизация образца при масс-спектрометрическом детектировании. Так, например, при использовании графитированных саж (ГТС) с высокой удельной поверхностью и пористостью эффективность ионизации увеличивается в разы.

В настоящей работе авторы подводят промежуточный итог по способу детектирования аминокислот методом ВЭЖХ-МС. В работе использовали Жидкостный хроматограф Agilent 1200 (Agilent Technologies, США) с детектированием аминокислот на спектрофотометрическом детекторе по поглощению на волне 254 нм. Также производилась запись спектров поглощения вытекающего из колонки элюата в диапазоне от 210 до 700 нм. Для масс-спектрометрического определения аминокислот использовали масс-спектрометр с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и времяпролётным масс-анализатором. Ионизацию производили УФ-лазером (длина волны 337 нм) в импульсном режиме с частотой 20 Гц.

На первом этапе работы добивались полного хроматографического разделения аминокислот и выделения их в чистом виде в растворе подвижной фазы (вода-ацетонитрил). Растворы наносили на различные поверхности, ионизировали и записывали получающийся масс-спектр. Показано, что наиболее эффективно ионизация идёт на поверхностях с высокой адсорбционной способностью. При ионизации с инертной металлической поверхностью не всегда удавалось получить в масс-спектрах молекулярный ион. Подобная проблема существовала и при использовании ГТС, однако эффективность ионизации на ГТС была в разы и даже в десятки раз больше, хотя проблемы отсутствия молекулярного иона не были решены.

В качестве решения данной проблемы предложен способ превращения аминокислот в их аддукты со щелочными металлами путём введения солей лития, рубидия и цезия в выделенную фракцию аминокислоты. Такой способ позволяет детектировать аминокислоты в виде их аддуктов со щелочными металлами и повысить чувствительность определения до пикограммового уровня. Также показано, что наиболее интенсивный пик в таких масс-спектрах соответствует аддукту аминокислоты с литием (может в десятки раз превышать интенсивность молекулярного иона). Метод является перспективным для применения при выделении и высокочувствительном определении аминокислот из сложных биологических смесей.

Использованная литература:

1. Kuznetsova E.S., Buryak A.K. Experimental and theoretical investigation of amino acids dimers and associates adsorption on carbon surface // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. V. 383. P. 73–79.

ЗАВИСИМОСТЬ ИОНИЗАЦИИ ОТ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

И.С. Пыцкий, Е.С. Кузнецова, А.К. Буряк

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,
119071, г.Москва, Ленинский пр-кт, д. 31, корп. 4.

При проведении исследований методом ПАЛДИ представляет интерес исследование изменения энергетических характеристик десорбции и ионизации соединений с различных поверхностей [1]. В настоящей работе для этих целей применяли масс-спектрометр с источником поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации и времяпролётным масс-анализатором. Ионизацию производили УФ-лазером (длина волны 337 нм) в импульсном режиме изменяя частоту импульсов и энергию одного импульса, что позволило оценить такие важные энергетические характеристики, как энергия десорбции и ионизации, минимальное ионизируемое количество вещества и область энергий появления определённых ионов, а также зависимость этих параметров от типа поверхности, с которой проводилась ионизация.

В работе теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что количество импульсов практически не играет роли при ионизации и её эффективность зависит только от общей мощности импульсов. Некоторая зависимость наблюдается только при малом (2-3) числе импульсов.

Исследование ионизации на галогенидов серебра различных поверхностях показало, что данные соединения образуют широкий набор кластерных ионов с различными массами. Выяснено, что величины энергетических диапазонов существования таких ионов зависят от их массы и составляют 7000 мкДж для ионов с малой массой (до 600 Да) или 2000 мкДж для ионов с большими массами (до 1500 Да). При этом число ионизируемых частиц, плотность распределения энергии и удельная энергия ионизации зависят от исследуемой поверхности. Так, при исследовании пористых материалов (алюминиевых сплавов) значительно ухудшался предел чувствительности из-за проникновения вещества в недостижимые для излучения поры и рассеяния (потери плотности) энергии излучения. Отмечено, что диапазоны энергий образования ионов также меняются, а некоторые ионы на развитых поверхностях вообще не образуются, что может говорить о стимулировании фрагментации шероховатой поверхностью при ионизации.

Геометрия поверхности влияет на термодинамику и кинетику процессов образования и фрагментации ионов. На развитых поверхностях энергии образования ионов в 1,5 – 2 раза больше, чем на полированной, набор ионов и энергетические промежутки их существования значительно шире. Результаты работы могут быть использованы при исследовании широкого круга процессов происходящих на поверхности в зависимости от изменяющихся внешних условий.

Использованная литература:

1. Пыцкий И.С., Буряк А.К. Применение масс-спектрометрии с матрично- и поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией для исследования поверхности материалов АМг-6 и Ад-0 // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 630–635.
2. Пыцкий И.С., Буряк А.К. Сравнение термодинамических характеристик десорбции и ионизации галогенидов серебра с поверхностями нержавеющей стали и алюминиевых материалов по данным масс-спектрометрии // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 94–99.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОКРЕМНИЕВООКСИДНЫХ МЕМБРАН НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА

Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец, В.С. Комаров, С.И. Еременко

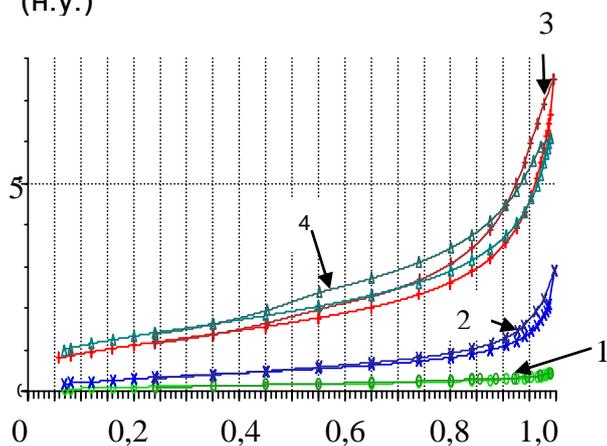
Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

9/1, ул. Сурганова, Минск, 220072, РБ

kouzni@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

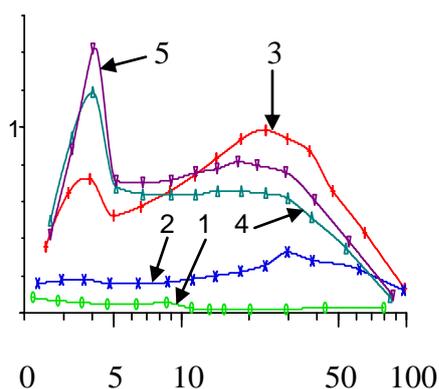
Осуществлен синтез нанокомпозитных кремнеземных мембран на макропористой кварцевой подложке путем ее прямого контакта с мембранообразующим раствором в условиях совместного гидролиза и золь – гель-перехода смеси алкоксидов четырехвалентных титана и кремния, приводящих к получению мезопористой и микропористой объемных фаз оксида титана(IV) и кремнезема соответственно. Мембранные композиты характеризовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ФТ ИК-спектроскопии. На рисунке представлены изотермы адсорбции азота при 77 К и рассчитанные из них кривые распределения мезопор образцов по размерам в логарифмической форме. 1 – исходный образец, 2 – пропитанный 1 раз, 3 – 3 раза, 4 – 5 раз, 5 – 10 раз. Молярное соотношение $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в алкоксидной смеси = 0,4:0,6.

Адсорбированный объем, $\text{см}^3/\text{г}$
(н.у.)



Относительное давление (p/p_0)

Объем пор ($dV/d\log D$)
 $\times 10^2$, $\text{см}^3/\text{г} \times \text{нм}$



Диаметр пор, нм

Показано, что гидролиз и поликонденсация алкоксидной смеси в кислой среде способствуют получению объемной фазы мезопористого титанокремневооксидного композита. Найдено, что основная величина площади поверхности мембранного композитного материала определяется характеристиками пористого пространства мембранного слоя, формируемого при одно- или многократном погружении подложки в алкоксидную смесь титана(IV) и кремния(IV). Выявлена бимодальная структура мезопор мембранного композита при трех-, пяти- и десятикратной пропитке кварца смесью алкоксидов титана(IV) и кремния(IV).

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ, СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

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

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

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлены основные закономерности формирования фазового состава нанообразований на пирите, халькопирите, сфалерите и галените при воздействии мощных наносекундных импульсов (МЭМИ: длительность импульса ≤ 10 нс, напряженность электрической компоненты поля $\sim 10^7$ В/м, энергия в импульсе 0,1 Дж, частота повторения импульсов 100 Гц) и стадийный характер процесса структурно-химического модифицирования поверхности минералов. На 1-й стадии (обработка МЭМИ в течение 5 - 10 с) происходит рост дефицита металла в обогащенном серой слое $Fe_{1-x}S$ / $CuFe_{1-x}S$ / $Zn_{1-x}S$, накопление окислов и гидроокислов металла ($Me = Zn, Fe$) и аккумуляция циклических форм серы (пирит, халькопирит) или ее метастабильных соединений с кислородом (сфалерит, галенит). При увеличении времени обработки до 10 - 50 с наблюдается термическое удаление элементной (полисульфидной) серы (2-я стадия).

На пирите и халькопирите происходит накопление элементной серы на 1-ой стадии с последующим ее удалением при переходе ко 2-ой стадии, тогда как на поверхности сфалерита и галенита в течение первых 5 с обработки наблюдалось образование метастабильного сульфита (тиосульфата), который при увеличении времени обработки до 10 с трансформируется в полисульфидное и (или) (ди)сульфидное состояние.

Поверхность пирита и сфалерита гидратируется в результате обработки МЭМИ в течение 30 с и дегидратируется при увеличении времени обработки до 50 с. На галените происходит рост атомной концентрации поверхностной воды при 10 с обработки и ее снижение при 30 с. Структурные фазовые преобразования поверхностного слоя сульфидных минералов, изменение рельефа их поверхности на микро- и наноуровне в результате импульсных энергетических воздействий приводят к росту сорбционной активности поверхности сульфидов по отношению к анионному собирателю (рис.1) и увеличению флотационной активности пирита, халькопирита, сфалерита и галенита.

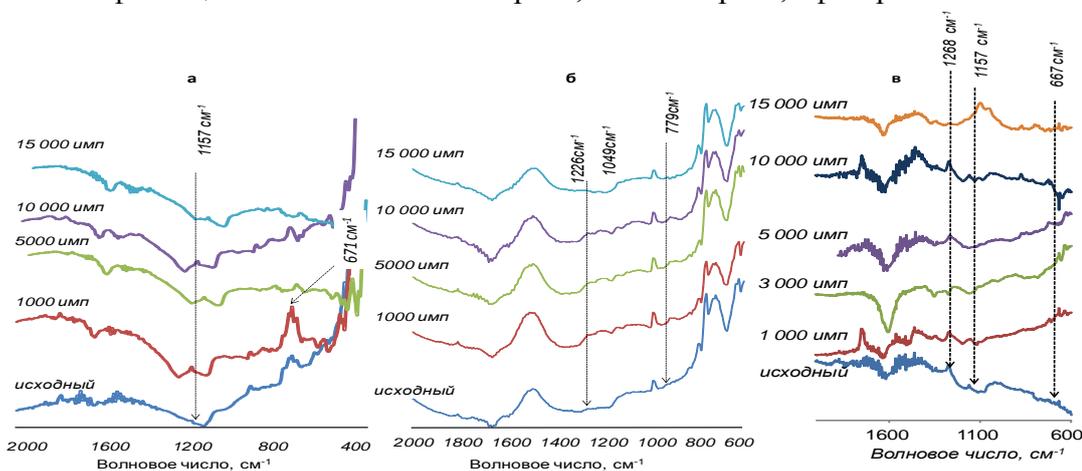


Рис.1. ИК–спектры поверхности халькопирита (а), сфалерита (б) и галенита (в) в исходном и измененном МЭМИ состоянии после взаимодействия с раствором БКс

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ФТОРОРЕАГЕНТА Aerophine 3418A НА ОСНОВЕ ДИИЗОБУТИЛДИТИОФОСФИНАТА ХАЛЬКОПИРИТОМ И СФАЛЕРИТОМ ПО ДАННЫМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ МНПВО

И.В. Кунилова, Я.М. Шимкунас, В.Е. Вигдергауз

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук
111020, Россия, г.Москва, Крюковский туп, д.4, esoproject@rambler.ru*

В работе выполнен анализ ИК-Фурье спектров МНПВО продуктов взаимодействия сфалерита и халькопирита с буферным раствором (рН 9,18) в отсутствие и в присутствии ионов меди(II) и после взаимодействия с флотореагентами Aerophine 3418A и, для сравнения, бутиловым ксантогенатом калия. Смещение частот пропускания для основного вещества Aerophine 3418A - диизобутилдитиофосфината (ДИФ) - с цинком (II) в сторону более высоких значений, чем с медью (I), может быть объяснено более сильной поляризацией молекулы при переходе от катиона натрия к катиону цинка, чем к катиону меди(I), поскольку частота колебаний увеличивается с увеличением валентности катиона и уменьшением координационного числа комплекса. Полученные данные смещений максимумов частот соответствуют данным С.В. Усовой для диэтилдитиофосфинатов меди(I) и цинка(II).

Анализ кинетических изменений состава жидкой фазы при контакте минералов с буферным раствором с рН 9,2 и реагентами в течение 20 минут показал следующее. В отсутствие реагентов в случае сфалерита полосы спектра не смещаются, а в случае халькопирита происходит постепенное уширение полосы либрационных колебаний ОН-групп. При активации сфалерита ионами меди(II) через 1 минуту контакта происходит снижение интенсивности и уширение полосы в области $500-600\text{см}^{-1}$, которое не изменяется в течение 20 минут. В присутствии Aerophine 3418A эта тенденция подтверждается, таким образом, активация сфалерита позволяет уменьшить количество связей либрационных колебаний ОН-групп и тем самым усилить гидрофобные свойства воды вблизи поверхности минерала.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ АУ-6

Е.М. Стриженов, А.В. Школин, А.А. Фомкин, А.Л. Пулин,
В.Ю. Яковлев, И.Е. Меньшиков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31. E-mail: shkolin@bk.ru

Среди альтернативных видов топлива для энергетических установок особое место занимает метан, как наиболее доступный, дешевый и относительно экологически чистый вид топлива. Адсорбционные системы хранения метана отличаются более низким давлением заправки, хранения, повышенной пожаро- и взрывобезопасностью, поскольку большая часть метана находится в адсорбенте в связанном и сильно диспергированном состоянии.

В работе, в качестве системы хранения, рассматривается возможность использования микропористого углеродного адсорбента АУ-6 для аккумулирования метана в широком интервале температур и давлений. Характеристики исследуемого адсорбента определенные по ТОЗМ: объем микропор $0.60 \text{ см}^3/\text{г}$, полуширина микропор 0.63 нм , стандартная характеристическая энергия адсорбции 19.1 кДж/моль . На рис.1 представлены изотермы адсорбции CH_4 на микропористом углеродном адсорбенте АУ-6, полученные в интервале температур $178\text{-}360 \text{ К}$, при давлениях до 20 МПа .

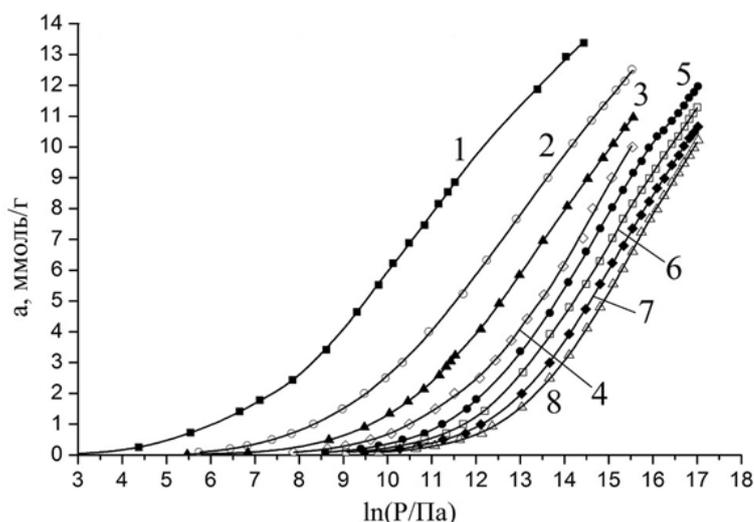


рис. 1. Изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-6 при температурах, $T, \text{ К}$: кривая 1 - 178; 2 - 216; 3 - 243; 4 - 273.15; 5 - 300; 6 - 320; 7 - 340; 8 - 360. Символы - экспериментальные данные; линии - аппроксимационные кривые.

Как следует из рис. 1., все изотермы абсолютной адсорбции, в координатах $a = f(\ln p)$, имеют s-образный вид, адсорбция растет с понижением температуры и с увеличением давления. При переходе в область сверхкритических температур (критическая температура метана $T_{cr} = 190.77 \text{ К}$) изотермы адсорбции не меняют характера зависимости и не претерпевают скачкообразных изменений, характерных для фазовых переходов первого рода типа конденсации. Это свидетельствует об особом состоянии адсорбированного метана в микропорах активированного угля. В области температур выше критической все изотермы практически симбатно сдвигаются в область высоких давлений. Изотермы адсорбции метана во всем интервале давлений и температур в хорошем приближении остаются линейными. Изостерические дифференциальные молярные теплоты адсорбции метана при высоких давлениях зависят от температуры и падают с ростом адсорбции метана.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абовская Н.В.	44	Воробьев-	48
Аверин А.А.	106	Десятовский Н.В.	9
Авраменко В.А.	126	Воронцов П.С.	129
Алехина М.Б.	64	Воронюк И.В.	135
Анисимов М.В.	73, 74	Востров И.А.	38, 41
Анучин К.М.	9	Воропаева Н.Л.	57
Аншакова А.В.ʼ	20	Гаврилюк А.В.	83
Артамонова С.Д.	92	Галыш В.В.	71, 82
Асламазова Т.Р.	108	Гевара Агирре Хуан	10
Афинеевский А.В.	112, 113	Хосе	20
Аюпов А.Б.	47, 63, 68	Гвоздева Е.Е.	134
Бакланова О.Н.	30	Гельперина С.Э.	81
Баннх А.А.	103	Гладышев Н.Ф.	60
Бардышев И.И.	117, 131, 132, 133	Глазунова И.В.	131
Баринов С.В.	30	Гогелашвили Г.Ш.	128
Баркова М.И.	105	Гольданский А.В.	117
Бекренев А.В.	44	Гомза Ю.П.	93, 94, 116
Белозерова О.Ю.	42	Горбунов А.М.	70
Белоусов В.С.	137	Горбунов Н.А.	48
Бельчинская Л.И.	72, 73, 74, 75, 76	Горшунова К.К.	87, 88
Бервено А.В.	57	Гребенников С.Ф.	60
Бервено В.П.	57	Григорьева Л.В.	24, 36
Бограчев Д.А.	14, 119	Грунин Ю.Б.	41
Бондарева Л.П.	127	Гурьянов В.В.	
Бондаренко А.В.	39	Гусев А.А.	
Бондаренко Т.С.	44	Даванков В.А.	93, 94
Бояков Е.Е.	101	Давыдов В.Я.	19
Боярко И.А.	134	Далидович В.В.	87, 88
Братская С.Ю.	126	Данилова М.Н.	114, 115
Братчикова И.Г.	114, 115	Дацко Т.Я.	80
Бунин И.Ж.	142	Дворецкий С.И.	134
Булгакова Р.А.	99	Дзязько Ю.С.	128
Бусев С.А.	43, 101	Дмитриенкова А.Г.	21
Буряк А.К.	139, 140	Добеле Г.В.	34, 35
Буханов В.Д.	71, 82	Доильницын В.А.	88
Быков Г.Л.	40	Домрачева В.А.	54
Везенцев А.И.	71, 82	Дорохов Р.В.	134
Вервикишко Д.	34, 35	Дроздов В.	
Веретина М.В.	81	Дубинина Л.А.	39
Вигдергауз В.Е.	143	Дударев В.И.	45, 46, 118
Викарчук В.М.	32	Дударева Г.Н.	42
Вирясов М.Б.	135	Дударко О.А.	126
Власенко Е.В.	102	Елисеева Т.В.	129
Власов А.И.	11	Емец В.В.	111
Власов Д.А.	89	Еременко С.И.	141
Волощук А.М.	117	Ермилова М.М.	105
Вольперт А.	34, 35	Ермоленко Ю.В.ʼ	20
Вольфович Ю.М.	14, 61, 119, 128		

Ершов Б.Г.	40	Кунилова И.В.	143
Ефимов О.Н.	61	Купчик Л.А.	56
Ефремов С.А.	25	Курилкин А.А.	36
		Кустов Л.М.	105
Жабин А.В.	75		
Жорин В.А.	133	Ладычук Д.В.	60
Журиньш А.	34	Ланин С.Н.	102, 135
		Ларин А.В.	15, 21, 104
Зайцев Д.С.	52	<u>Ларионов О.Г.</u>	109
Зекель Л.А.	95	Леонова А.А.	68
Зеленцов В.И.	80	Лихолобов В.А.	30
Золотаревский В.И.	106, 107	Лознецова Н.Н.	121, 122
Зотов А.С.	96	Лукин М.В.	112, 113
Зуб Ю.Л.	126, 130		
Зубарева Н.А.	102	Май До	49
Зыкова Г.П.	137	Максаева Л.Б.	106
		Максименко О.О.	20
Ибрагимова Р.И.	48	Малкин А.И.	121, 122
Иванец А.И.	141	Маркова Е.Б.	103
Ильин М.М.	93	Мартыненко Е.С.	38, 97
Исаева В.И.	105	Машкова Д.А.	86
Исаева Н.Ю.	114	Мельгунов М.С.	47, 63, 68
		Мельгунова Е.А.	63
Каблов Е.Н.	106	Мельник И.В.	130
Калинина Т.А.	97	Меньщиков И.Е.	17, 18, 144
Калинникова И.А.	50	Милютин В.В.	83, 90
Карпачев В.В.	41	Минаева Л.А.	45
Картель Н.Т.	83	Михаленко И.И.	49
Касаткин Е.М.	115	Михалин А.А.	14, 119
Касаткина И.В.	98	Молодницкая Е.Н.	56
Киреев С.Г.	36, 77	Морозова Е.М.	117
Кировская И.А.	123, 124	Мурдмаа К.О.	50
Киселев М.Р.	107, 133	Мухин В.М.	24, 36, 41, 77
Климов А.В.	12		
Климова О.В.	46	Набиулин В.В.	51, 52, 53
Клюев В.А.	121, 122	Наурызбаев М.К.	25
Коростелева И.Г.	98	Нгуен Хоай Тъяу	82
Колосенцев С.Д.	26, 27	Нелюбина Ю.Л.	54
Комаров В.С.	141	Нечипуренко С.В.	25
Конькова Т.В.	64	Николаева О.К.	57
Конюхов В.Ю.	20, 110	Николайчук А.А.	83
Котенев В.А.	106, 107, 108, 131, 132	Никольская Н.Ф.	128
Красильникова О.К.	89, 90, 103, 117	Никонова В.Ю.	28
Крупская В.В.	75	Новиков А.К.	117
Крюченкова Н.Г.	8	Новикова Л.А.	75
Кряжев Ю.Г.	37, 38, 97		
Кузнецов М.А.	101	Овсянникова Д.В.	127
Кузнецова Е.С.	139, 140	Окишева Н.А.	85
Кузнецова Т.А.	8	Осадчая Т.Ю.	113
Кузнецова Т.Ф.	141	Осьмаков М.И.	61
Куклин Р.Н.	111		

Панькова О.Н.	71	Симонов В.Н.	89
Папынов Е.К.	126	Скибицкая Н.А.	95
Патрикеев Л.Н.	43	Слесаренко В.В.	126
Пачкин А.А.	137	Смирнов И.А.	33
Перегудов Ю.С.	74	Смотрина Т.В.	91
Петрова Н.В.	117	Соболева А.А.	118
Петрунин М.А.	107	Соколова Н.П.	99, 117
Петухова Г.А.	39, 40, 117, 139	Соколовский П.В.	71, 82
Платонов Е.А.	114	Соловей В.Н.	26, 27
Плотников М.Ю.,	134	Соловцова О.В.	90
Подвязников М.Л.	26, 28, 29	Солодовниченко В.С.	38, 97
Поддубная О.И.	32	Сосенкин В.Е.	61, 128
Поздеева М.Г.	85, 86	Сотникова Н.И.	77
Полевщиков Г.Я.	47	Спиридонов Ю.Я.	36
Полунин К.Е.	104	Спиридонова Е.А.	26, 27, 29
Полунина И.А.	104	Ставитская Я.В.	110
Польшаков В.И.	20	Ставицкая С.С.	32, 62
Полякова И.Я.	117	Столярчук Н.В.	130
Пономарева Л.Н.	128	Стрелко В.В.	62, 136
Попов Д.А.	121, 122	Стрельникова О.Ю.	76
Попова Н.Н.	40	Стриженов Е.М.	12, 144
Потехина Л.Н.	86	Строкова К.В.	72
Прибылов А.А.	50, 95	Сырцова Д.А.	105
Прозоров Д.А.	113		
Пузий А.М.	32	Тананаев И.Г.	40
Пулин А.Л.	12, 144	Таякина О.Я.	79
Пьянова Л.Г.	30	Твардовский А.В.	51, 52, 53
Пылинина А.И.	114, 115	Тепляков В.В.	105
Пыцкий И.С.	139, 140	Титова В.Н.	117
		Тихомирова А.Д.	29
Рабинович А.Б.	9, 10	Ткачев А.А.	41
Рандин О.И.	42	Ткачева О.А.	72
Ревина А.А.	43, 100, 101, 109	Товбин Ю.К.	9, 10
Ресснер Ф.	75, 76	Толмачев А.М.	8, 16
Ростокин В.И.	22	Томина В.В.	130
Рощина Т.М.	78, 79	Топоров Ю.П.	121, 122
Рудакова А.Б.	43	Травкина О.С.	70
Русанов А.И.	5	Трусова В.В.	54
Рычагов А.Ю.	14, 61, 119		
Рычкова С.А.	135	Угрозов В.В.	13
Рябина А.В.	120		
Рябухова Т.О.	85	Федоршин А.С.	62
Рязанцева М.В.	142	Фенелонов В.Б.	47, 63, 68
		Филатова Е.Г.	45, 118
Савенко В.И.	122	Фоменков П.В.	8
Сайфутдинов Б.Р.	93, 94, 116	Фомкин А.А.	7, 12, 16, 17, 18, 33, 51, 52, 53, 121, 144
Самонин В.В.	26, 27, 28, 29, 96	Фридман А.Я.	117
Седанова А.В.	30		
Седелкин В.М.	85, 86	Хабарова И.А.	142
Селиверстов А.Ф.	61	Хамитова К.К.	25
Сердюкова К.С.	127	Хатюхина М.Г.	54
Серов Ю.М.	103		

Ходосова Н.А.	73, 76	Chirkova J.	84
Хозина Е.В.	60	Ciganda Oruezabal L.	58, 59, 66, 67
Хоперский Р.И.	39		
Хохлов В.Ю.	75	Fadeev A.Y.	78, 79
Хохлова Т.Д.	102		
Цивадзе А.Ю.	33, 99, 106, 107, 108, 117, 131, 132	Goncharova I.S.	58, 59, 66, 67
Цыба Н.Н.	32, 62	Grinins J.	84
Чайка М.Ю.	14	Jesih A.	31
Чернышев В.В.	122	Kovtun M.	31
Чирков Ю.Г.	22	Kulkova T.A.	58, 59, 66, 67
Чунихин А.Ю.	83	Moravec R.	31
		Mrzel A.	31
Шарнина Ф.Ф.	92	Petukhova G.A.	58, 59, 66, 67
Шаталов И.А.	135	Ponikvar Svet M.	31
Шафигулина А.Д.	109	Prokofyeva E.N.'	138
Швец Д.И.	136	Puziy A.	31
Шевченко А.О.	33		
Шевченко В.Г.	120	Ruello M.L.	138
Шимкунас Я.М.	143	Soriano Pina A.	58, 59, 66, 67
Шинкарев С.М.	90	Stoeckli F.	6
Ширяев А.А.	108	Sych N.	31
Школин А.В.	12, 17, 18, 51, 52, 121, 144	Tramšek M.	31
Школьников Е.	34, 35	Trofymenko S.	31
Шония Н.К.	78, 79		
Шушуева Н.В.	46	Varivodin V.A.	65
		Veryasov G.	31
Щербаков А.И.	98		
Щербатых И.А.	41		
Щербатюк Н.Н.	128		
Эльтеков А.Ю.	20, 53, 69		
Эльтеков Ю.А.	20, 53, 69		
Эльтекова Н.А.	20, 53, 69		
Явич А.А.	117		
Ягодковский В.Д.	114, 115		
Яковлев В.Ю.	144		
Яковлева А.А.	125		

AUTHOR INDEX

Andersone I.	84
Andersons B.	84
Bernardoni F.	79
Bondarenko A.V.,	138
Buryak A.K.	58, 59, 66, 67

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1 А.И. Русанов КАПИЛЛЯРНОЕ ИСПАРЕНИЕ – НОВОЕ ЯВЛЕНИЕ В ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ	5
2 F. Stoeckli DUBININ'S THEORY AND THE PREDICTION OF WATER ADSORPTION BY ACTIVE CARBONS : SOME NEW ASPECTS	6
3 А.А. Фомкин ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ	7
4 А.М. Толмачев, Т.А. Кузнецова, Н.Г. Крюченкова, П.В. Фоменков ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ.	8
5 Ю.К. Товбин, А.Б. Рабинович, П.С. Воронцов ВОПРОСЫ РАЗРАБОТКИ АЛГОРИТМА ДЛЯ АНАЛИЗА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО В УЗКИХ ПОРАХ	9
6 Ю.К. Товбин, Е.Е. Гвоздева, А.Б. Рабинович КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ АДСОРБАТА В УЗКИХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ	10
7 А.И. Власов ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ В МИКРОПОРАХ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО	11
8 А.В. Школин, А.А. Фомкин, А.Л. Пулин, Е.М. Стриженов, А.В. Климов САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ АДСОРБЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ	12
9 В.В. Угрозов ТРАНСМЕМБРАННЫЙ ПЕРЕНОС ЧЕРЕЗ ДВУХСЛОЙНУЮ МЕМБРАНУ В СЛУЧАЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ.	13
10 Ю.М. Вольфович, Д.А. Бограчев, А.Ю. Рычагов, А.А. Михалин, М.Ю. Чайка МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ УГОЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ	14
11 А.В. Ларин ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЛОЯ АДСОРБЕНТА МАЛОЙ ДЛИНЫ	15
12 А.М. Толмачев, К.М. Анучин, А.А. Фомкин АДСОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕТАНА	16
13 И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин, А.В. Школин О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ДУБИНИНА-АСТАХОВА ПРИ АДСОРБЦИИ МЕТАНА	17
14 И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин, А.В. Школин АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ В ОБЛАСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР	18
15 В.Я. Давыдов ОЦЕНКА ВЕЛИЧИН АДСОРБЦИИ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ CO ₂ НА ГРАФЕНЕ	19
16 А.В. Аншакова, В.И. Польшаков, В.Ю. Конюхов, Ю.В. Ермоленко, О.О. Максименко, С.Э. Гельперина МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ: РИФАБУТИН – ЦИКЛОДЕКСТРИН	20
17 А.Г. Дмитриенкова, А.В. Ларин ОПТИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИЯХ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОМЕНТОВ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КРИВЫХ	21
18 Ю.Г. Чирков, В.И. Ростокин ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	22
19 А.Ю. Эльтеков, Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ	23
20 В.В. Гурьянов, В.М. Мухин	24

	РАЗРАБОТКА АДСОРБЦИОННОАКТИВНОГО И ВЫСОКОПРОЧНОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ ГАЗОНАПОЛНЯЕМЫХ БАЛЛОНОВ	
21	С.В. Нечипуренко, С.А. Ефремов, М.К. Наурызбаев, К.К. Хамитова СОЗДАНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	25
22	Е.А. Спиридонова, С.Д. Колосенцев, В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, В.Н. Соловей ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ	26
23	В.Н. Соловей, С.Д. Колосенцев, Е.А. Спиридонова, В.В. Самонин ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ СПОСОБОМ ЖИДКОСТНОЙ ГРАНУЛЯЦИИ	27
24	В.В. Самонин, В.Ю. Никонова, М.Л. Подвязников. УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ	28
25	А.Д. Тихомирова, Е.А. Спиридонова, М.Л. Подвязников, В.В. Самонин ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ В ВОДЕ НА БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНАМИ	29
26	Л.Г. Пьянова, О.Н. Бакланова, А.В. Седанова, В.А. Лихолобов, С.В. Баринов ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФОРМОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ АППЛИКАЦИОННОЙ МЕДИЦИНЫ	30
27	N. Sych, S.Trofymenko, A. Puziy, M. Kovtun, A. Jesih, G.Veryasov, M. Ponikvar Svet, M. Tramšek, A. Mrzel, R. Moravec HEAVY METALS ADSORPTION WITH ACTIVE CARBONS OBTAINED BY CHEMICAL ACTIVATION OF CORNELIAN CHERRY STONE	31
28	С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, О.И. Поддубная, Н.Н. Цыба, А.М. Пузий ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ ИЗ КОКОСОВОГО ОРЕХА, ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРНО-СОСОРБЦИОННЫХ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ	32
29	А.О. Шевченко, А.А. Фомкин, И.А. Смирнов, А.Ю. Цивадзе РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БЛОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПОВЫШЕННОЙ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ	33
30	А. Вольперт, Г. Добеле, А. Журиньш, Д. Вервикишко, Е. Школьников МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ	34
31	Д.Е. Вервикишко, Е.И. Школьников, А. Вольперт, Г.В. Добеле ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ	35
32	В.М. Мухин, Н.Л. Воропаева, Ю.Я. Спиридонов, В.В. Гурьянов, С.Г. Киреев, А.А. Курилкин АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ СОЛОМЫ СЕЛЬХОЗКУЛЬТУР И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ	36
33	Кряжев Ю.Г. ПОЛИМЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗАДАНОЙ СТРУКТУРЫ	37
34	В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев, Е.С. Мартыненко, В.А. Дроздов СИНТЕЗ МИКРОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ	38
35	Р.И. Хоперский, А.В. Бондаренко, Г.А. Петухова, Л.М. Дубинина УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СЖИГАНИЯ RDF-ТОПЛИВА	39

36	Н.Н. Попова, Г.Л. Быков, Г.А. Петухова, И.Г. Тананаев, Б.Г. Ершов ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ	40
37	Н.Л. Воропаева, И.А. Щербатых, А.А. Ткачев, А.А. Гусев, В.М. Мухин, В.В. Карпачев УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ КАК ВЕКТОР ДОСТАВКИ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ	41
38	Г.Н. Дударева, О.Ю. Белозерова, О.И. Рандин МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ (II)	42
39	А.Б. Рудакова, А.А. Ревина, Л.Н. Патрикеев, С.А. Бусев ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА	43
40	Т.С. Бондаренко, Н.В. Абовская, А.В. Бекренев ОЧИСТКА ВОД ПОЛИГОНА «КРАСНЫЙ БОР» СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ	44
41	Л.А. Минаева, В.И. Дударев, Е.Г. Филатова МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ДЕМАНГАНАЦИИ ВОДЫ	45
42	О.В. Климова, Н.В. Шушуева., В.И. Дударев ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ХРОМА(VI)	46
43	М.С. Мельгунов, А.Б. Аюпов, В.Б.Фенелонов, Г.Я. Полевщиков АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В ИЗОБАРИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ПРИРОДНЫМИ УГЛЯМИ КУЗБАССА	47
44	Р.И. Ибрагимова, Н.В. Воробьев-Десятовский, С.Ф. Гребенников ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ИОНА [AU(CN) ₂] АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ	48
45	Май До (Республика Вьетнам), И.И. Михаленко КВАЗИРАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ ХЛОРФЕНОЛОВ И КРАСИТЕЛЕЙ АКТИВНЫМ УГЛЕМ С ИОНАМИ СЕРЕБРА, МЕДИ, ЗОЛОТА	49
46	А.А. Прибылов, И.А. Калининкова, К.О. Мурдмаа ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ	50
47	Д.С. Зайцев, А.А. Фомкин, А.В. Твардовский, А.В. Школин, В.В. Набиулин ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ВОЛНОВАЯ СОРБОСТРИКЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ	51
48	А.В. Школин, А.А. Фомкин, Д.С. Зайцев, А.В. Твардовский, В.В. Набиулин ВОЛНОВАЯ СОРБОСТРИКЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА АРТ-1 ПРИ АДСОРБЦИИ АЦЕТОНА ИЗ ПОТОКА НОСИТЕЛЯ АЗОТА	52
49	А.В. Твардовский, В.В. Набиулин, А.А. Фомкин ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА АР-В ПРИ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА	53
50	В.А. Домрачева, В.В. Трусова, М.Г. Хатюхина, Ю.Л. Нелюбина ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ	54
51	Н.А. Эльтекова, А.Ю. Эльтеков, Ю.А. Эльтеков АДСОРБЦИЯ ТОЛУОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ	55
52	Л.А. Купчик, Е.Н. Молодницкая АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГУСТЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ	56
53	А.В. Бервено, Бервено В.П., Гаврилюк А.В., Николаева О.К. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕТОДАМИ ПИКНОМЕТРИИ,	57

	ХРОМАТОГРАФИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ.	
54	T.A. Kulkova, I.S. Goncharova, L.A. Dubinina, G.A. Petukhova, A.K. Buryak, L. Ciganda Oruezabal, A. Soriano Pina POROUS STRUCTURE AND THE ADSORPTIVE PROPERTIES OF NATURAL AND SYNTHETIC CARBON MATERIALS AS SORBENTS FOR SEWAGE TREATMENT	58
55	T.A. Kulkova, I.S. Goncharova, G.A. Petukhova, A.K. Buryak, L. Ciganda Oruezabal, A. Soriano Pina PREPARATION COMPLEX BACTERICIDAL NANOSORBENTS ON A BASIS SHUNGIT	59
56	Г.Ш. Гогелашвили, Д.В. Ладычук, Ю.Б. Грунин, Е.В. Хозина СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПО ДАННЫМ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ	60
57	Ю.М. Вольфович, А.Ю. Рычагов, В.Е. Сосенкин, О.Н. Ефимов, М.И. Осьмаков, А.Ф. Селиверстов ИЗМЕРЕНИЕ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	61
58	С.С. Ставицкая, А.С. Федоршин, Н.Н. Цыба, В.В. Стрелко НОВЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СИЛЬНОКИСЛОТНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА	62
59	А.Б. Аюпов, Е.А. Мельгунова, В.Б. Фенелонов, М.С. Мельгунов НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И РАЗМЕРА МЕЗОПОР	63
60	М.Б. Алехина, Т.В. Конькова НАНОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ АДсорбЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕД	64
61	V.A. Varivodin MODIFICATION OF UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE WITH PALYGORSKITE ACTIVATED IN THE MICROWAVE FIELD	65
62	I.S. Goncharova, T.A. Kulkova, G.A. Petukhova, A.K. Buryak, L. Ciganda Oruezabal, A. Soriano Pina SILVER IONIZATION ON SCHUNGITE SURFACE	66
63	I.S. Goncharova, T.A. Kulkova, G.A. Petukhova, A.K. Buryak, L. Ciganda Oruezabal, A. Soriano Pina PHENOL IONIZATION ON SCHUNGITE SURFACE UNDER SURFACE – ASSISTED LASER DESORPTION/IONIZATION CONDITIONS	67
64	А.А. Леонова, А.Б. Аюпов, М.С. Мельгунов, В.Б. Фенелонов ИОННЫЙ ОБМЕН В НИЗКОМОДУЛЬНОМ ЦЕОЛИТЕ LSX КАК СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОПОР	68
65	Н.А. Эльтекова, А.Ю. Эльтеков, Ю.А. Эльтеков АДсорбЦИОННАЯ ОСУШКА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦЕОЛИТАМИ	69
66	К.К. Горшунова, О.С. Травкина ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ, ГЕКСАНА И ЦИКЛОГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА OFF В H,Na,K - ФОРМЕ	70
67	А.И. Везенцев, В.Д. Буханов, Гевара Агирре Хуан Хосе, О.Н. Панькова, П.В. Соколовский РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ ФИТОМИНЕРАЛОСОРБЕНТОВ	71
68	К.В. Строкова, О.А. Ткачева, Л.И. Бельчинская АДсорбЦИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	72
69	Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская, М.В. Анисимов ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СОРбЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ВОЗРАСТАЮЩИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЭЛЕМЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА	73
70	М.В. Анисимов, Л.И. Бельчинская, Ю.С. Перегудов ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СОРбЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ПРИРОДНОМ И	74

71	АКТИВИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЯХ КЛИОПТИЛОЛИТЕ Л.А. Новикова, Л.И. Бельчинская, Ф. Ресснер, В.В. Крупская, А.В. Жабин, В.Ю. Хохлов	75
72	ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНОГО И АКТИВИРОВАННОГО ГЛАУКОНИТА О.Ю. Стрельникова, Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская, Ф. Ресснер	76
73	ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНВЕРСИИ МЕТИЛБУТИНОЛА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ Н.И. Сотникова, С.Г. Киреев, В.М. Мухин	77
74	ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОПКАЛИТА ГФГ Т.М. Рощина, Н.К. Шония, А.У. Fadeev	78
75	КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОРАХ ГИДРОФОБИЗОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ И СМАЧИВАЕМОСТЬ Н.К. Шония, Т.М. Рощина, О.Я. Таякина, F. Bernardoni, А.У. Fadeev	79
76	АДСОРБЦИЯ АЗОТА И ГЕКСАНА НА СИЛИКАГЕЛЯХ С ПРИВИТЫМИ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОЛИФТОРАЛКИЛСИЛАНАМИ В.И. Зеленцов и Т.Я. Дацко	80
77	УДАЛЕНИЕ ФТОРА ИЗ ВОДЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ДИАТОМИТОМ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ И.В. Глазунова, М.В. Веретина	81
78	АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ПРИРОДООХРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ЦЕНТРАЛЬНО-ЧЕРНОЗЕМНОГО РЕГИОНА А.И. Везенцев, Нгуен Хоай Тьяу, В.Д. Буханов, П.В. Соколовский, Гевара Агирре Хуан Хосе	82
79	КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В.В. Галыш, Н.Т. Картель, А.А. Николайчук, В.В. Милютин, А.Ю. Чунихин	83
80	ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ И ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ФЕРРОЦИАНИДАМИ d-МЕТАЛЛОВ J. Chirkova, I. Andersone, J. Grinins, B. Andersons	84
81	CHANGE IN THE MICROSTRUCTURE AND SURFACE PROPERTIES OF DECIDIOUS WOOD AT HYDRO-THERMAL MODIFICATION М.Г. Поздеева, Т.О. Рябухова, Н.А. Окишева, В.М. Седелкин	85
82	АДСОРБЦИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕМБРАНАХ В.М. Седелкин, М.Г. Поздеева, Л.Н. Потехина, Д.А. Машкова	86
83	СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА КАК НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН В.В. Далидович, Л.В. Григорьева	87
84	ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ КАТИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИОНООБМЕННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ И ЛИГНИНА В.В. Далидович, Л.В. Григорьева, В.А. Доильницын	88
85	СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ ИЗ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В.Н. Симонов, О.К. Красильникова, Д.А. Власов	89
86	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВИБРОЛОГИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ВЫСЫХАЮЩИХ ПЛЕНКАХ ХИТОЗАНА О.К. Красильникова, В.В. Милютин, О.В. Соловцова С.М. Шинкарев	90
	ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ХИТОЗАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ ЦЕЗИЯ, СТРОНЦИЯ, ЕВРОПИЯ,	

	ПЛУТОНИЯ И ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	
87	Т.В. Смотрина ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДОВ ПО ДАННЫМ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ	91
88	С.Д. Артамонова, Ф.Ф. Шарнина ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГРИБНОГО ХИТИНА	92
89	Б.Р. Сайфутдинов, Н.А. Горбунов, М.М. Ильин, В.А. Даванков ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТВОРОВ СВЕРХСШИТЫМИ ПОЛИСТИРОЛЬНЫМИ СЕТКАМИ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СШИВАНИЯ	93
90	Н.А. Горбунов, Б.Р. Сайфутдинов, В.А. Даванков ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА И 1,2,4,5- ТЕТРАЗИНА ИЗ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ	94
91	А.А. Прибылов, Н.А. Скибицкая, Л.А. Зекель РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАНА, ЭТАНА, ПРОПАНА, БУТАНА, ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И АЗОТА В СМОЛЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 303, 323, 343 К	95
92	В.В. Самонин, А.С. Зотов НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	96
93	Е.С. Маргынченко, В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев, Т.А. Калинина НОВЫЙ ТИП СОРБЕНТОВ ФЕНОЛА – ЩЕЛОЧНЫЕ АДДУКТЫ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ	97
94	А.И. Щербаков, И.В. Касаткина, И.Г. Коростелева ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОТРУБЧАТЫХ И НАНОПРИСТЫХ ОКСИДОВ НА ТИТАНЕ И АЛЮМИНИИ	98
95	Р.А. Булгакова, Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ	99
96	А.А. Ревина НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ	100
97	Е.Е. Бояков, М.А. Кузнецов, С.А. Бусев, А.А. Ревина СОЗДАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 «ТРИЛИСТНИК» И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ Ru и Rh	101
98	Т.Д. Хохлова, Е.В. Власенко, Н.А. Зубарева, А.А. Банных, С.Н. Ланин ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА	102
99	О.К. Красильникова, Е.Б. Маркова, Ю.М. Серов ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВОДОРОДОМ НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ НАНОВОЛОКНИСТОГО АЭРОГЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	103
100	И.А. Полунина, К.Е. Полунин, А.В. Ларин ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОФЛОКСАЦИНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДОВ	104
101	В.И. Исаева, Д.А. Сырцова, М.М. Ермилова, М.И. Баркова, В.В. Тепляков, Л.М. Кустов СОЗДАНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ НАНОПРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	105
102	В.А. Котенев, М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, В.И. Золотаревский, А.А.Аверин, Е.Н. Каблов, А.Ю. Цивадзе ОКИСЛЕНИЕ 2D-АРХИТЕКТУРНЫХ АНСАМБЛЕЙ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В РАЗРЕЖЕННОМ ВОЗДУХЕ, МОДЕЛИРУЮЩЕМ ВЕРХНИЕ И НИЖНИЕ СЛОИ АТМОСФЕРЫ	106

103	В.А. Котенев, М.Р. Киселев, В.И. Золотаревский, А.Ю. Цивадзе НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛ-ОКСИДНОГО КОМПОЗИТА ЖЕЛЕЗА, ОСАЖДЕННЫХ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА	107
104	Т.Р. Асламазова, В.А. Котенев, А.А. Ширяев, А.Ю. Цивадзе ТОНКАЯ СТРУКТУРА ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕД НА ОСНОВЕ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОПОЛЯРНЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ	108
105	А.Д. Шафигулина, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ СТАБИЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	109
106	В.Ю. Конохов, Я.В. Ставитская ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	110
107	Р.Н. Куклин, В.В. Емец «АДСОРБЦИЯ» ИЗБЫТОЧНОГО ЭЛЕКТРОНА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА	111
108	А.В. Афинеевский, М.В. Лукин ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ АДсорбЦИИ ЧАСТИЦ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЯДА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОТ ОСНОВНОСТИ СРЕДЫ В УСЛОВИЯХ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ	112
109	Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ 4-АМИНОТОЛУОЛА НА КИНЕТИКУ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОТОЛУОЛА	113
110	И.Г. Братчикова, А.И. Пылинина, Е.А. Платонов, М.Н. Данилова, Н.Ю. Исаева, В.Д. Ягодовский ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК ОКСИДА ЦИНКА НА АДСОРБЦИЮ ИЗОПРОПАНОЛА	114
111	Е.М. Касаткин, М.Н. Данилова, А.И. Пылинина, И.Г. Братчикова, В.Д. Ягодовский АДСОРБЦИЯ ИЗОПРОПАНОЛА НА ДВОЙНОМ НИКЕЛЬ-ЦИРКОНИЙ-ФОСФАТЕ С КАРКАСНОЙ СТРУКТУРОЙ NASICON	115
112	Б.Р. Сайфутдинов, Н.А. Горбунов ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОФАЗНОЙ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ MIL- 53(Al), MIL-101(Cr) И MIL-47(V)	116
113	А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, Е.М. Морозова, Н.П. Соколова, А. М. Волошук, Г.А. Петухова, И.И. Бардышев, А.М. Горбунов, А.К. Новиков, И.Я. Полякова, В.Н. Титова, А.А. Явич, Н.В. Петрова, О.К. Красильникова СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАНАРНЫХ АДсорбЕНТОВ СО СВОЙСТВАМИ ИОНОПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ	117
114	Е.Г. Филатова, В.И. Дударев, А.А. Соболева ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ	118
115	Ю.М. Вольфович, А.А. Михалин, А.Ю. Рычагов, Д.А. Бограчев ЕМКОСТНАЯ ДЕИОНИЗАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	119
116	А.В. Рябина, В.Г. Шевченко ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СОСТАВА AL-1,5%LA-1,5%CA ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ВОДОЙ	120
117	А.А. Фомкин, А.В. Школин, А.И. Малкин, Ю.П. Топоров, В.А. Клюев, Н.Н. Лознецова, Д.А. Попов АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ	121
118	А.И. Малкин, Ю.П. Топоров, В.В. Чернышев, В.И. Савенко, В.А. Клюев, Н.Н.	122

	Лознецова, Д.А. Попов ВЛИЯНИЕ АДсорбционных пленок ЭПИЛАМА НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОРОШКООБРАЗНОГО ВОЛЬФРАМА ПРИ ОБРАБОТКЕ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ	
119	И.А. Кировская НОВЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ АДсорбенты $(ZnSe)_x(CdTe)_{1-x}$	123
120	И.А. Кировская ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбции газов различной ЭЛЕКТРОННОЙ ПРИРОДЫ НА ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ И БИНАРНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ ZnSe – CdTe	124
121	А.А. Яковлева АДсорбция ОЛЕАТА НАТРИЯ НАТАЛЬКЕ, ОБОГАЩЕННОМ ОКСИДОМ ЦИНКА	125
122	Ю.Л. Зуб, В.В. Слесаренко, О.А. Дударко, Е.К. Папынов, С.Ю. Братская, В.А. Авраменко ТЕМПЛАТНЫЙ МЕТОД В СИНТЕЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННИКОВ	126
123	Л. П. Бондарева, Д. В. Овсянникова, К. С. Сердюкова ИЗМЕНЕНИЕ ИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ К ИОНООБМЕННИКАМ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ МОНО К БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СОРБЕНТАМ	127
124	Ю.С. Дзязько, Л.Н. Пономарева, Ю.М. Вольфович, В.Е. Сосенкин, Ю.П. Гомза, Н.Ф. Никольская, Н.Н. Щербатюк ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ СИНТЕЗА НА СОСТОЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ В ИОНООБМЕННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ	128
125	И.В. Воронюк, Т.В. Елисеева РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ПРОПАНАЛЯ НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ	129
126	Н.В. Столярчук, И.В. Мельник, В.В. Томина, Ю.Л. Зуб КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ 3-АМИНОПРОПИЛЬНОЙ ГРУППОЙ	130
127	И.И. Бардышев, А.В. Гольданский, А.В. Котенев, А.Ю. Цивадзе ПОЗИТРОННАЯ МИКРОДЕФЕКТОСКОПИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ ДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИТРИДА БОРА	131
128	И.И. Бардышев, А.В. Котенев, А.Ю. Цивадзе АННИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ КАК ИНДИКАТОР ОБРАЗОВАНИЯ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ С РЫХЛОЙ УПАКОВКОЙ В КАУЧУКЕ СКД С ДИСПЕРСНЫМ АКТИВНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ	132
129	И.И. Бардышев, В.А. Жорин, М.Р. Киселев СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ В БИКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ	133
130	М.Ю. Плотников, Н.Ф. Гладышев, Р.В. Дорохов, И. А. Боярко, С.И. Дворецкий ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ С РЕГЕНЕРАТИВНЫМ ПРОДУКТОМ В КОНВЕКТИВНОМ РЕЖИМЕ	134
131	С.А. Рычкова, С.Н. Ланин, И.А. Шаталов, И.А. Востров, М.Б. Вирясов ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ НА СОРБЕНТЕ STRATA TRADITIONAL C18-E	135
132	Д.И. Швец, В.В. Стрелко О МЕХАНИЗМЕ ФИТОСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ	136
133	В.С. Белоусов, Г.П. Зыкова А.А. Пачкин ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ОХРАНИТЕЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВОВАНИЯ (Conservation Farming)	137
134	Е.N. Prokofyeva, A.V. Bondarenko, M.L. Ruello	138

	EFFECT OF SOIL STRUCTURE AND CHARACTERISTICS ON SORPTION- DESORPTION PROCESSES USING DGT-TECHNIQUE	
135	Е.С. Кузнецова, А.К. Буряк, Г.А. Петухова, И.С. Пыцкий ПОДБОР ИОНИЗИРУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ В СЛОЖНЫХ СМЕСЯХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС	139
136	И.С. Пыцкий, Е.С. Кузнецова, А.К. Буряк ЗАВИСИМОСТЬ ИОНИЗАЦИИ ОТ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ	140
137	Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец, В.С. Комаров, С.И. Еременко АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОКРЕМНИЕВООКСИДНЫХ МЕМБРАН НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА	141
138	И.Ж. Бунин, М.В. Рязанцева, И.А. Хабарова ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ, СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ	142
139	И.В. Кунилова, Я.М. Шимкунас, В.Е. Вигдергауз ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ФТОРОРЕАГЕНТА Aerophine 3418A НА ОСНОВЕ ДИИЗОБУТИЛДИТИОФОСФИНАТА ХАЛЬКОПИРИТОМ И СФАЛЕРИТОМ ПО ДАНЫМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ МНПВО	143
140	Е.М. Стриженов, А.В. Школин, А.А. Фомкин, А.Л. Пулин, В.Ю. Яковлев, И.Е. Меньщиков АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ АУ-6 АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ СОДЕРЖАНИЕ	144 145 149