

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Отделение химии и наук о материалах
Научный совет РАН по физической химии
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина**

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

Материалы XIV Всероссийского симпозиума
с участием иностранных ученых

26 – 30 апреля 2010 года

Москва - Клязьма

Организаторы:

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
им. А.Н. ФРУМКИНА

Председатель Оргкомитета

А.А.Фомкин

Заместители председателя

Н.Ф.Федоров, А.М.Толмачев

Ученый секретарь

Г.А.Петухова

Члены научного комитета:

академик А.Ю. Цивадзе, А.А.Фомкин, чл.-кор. РАН В.А.Авраменко, А.М. Волощук, М.Б. Алехина, В.И. Дударев, Н.Т. Картель (Украина), Л.М. Кустов, Т. Лупашку (Молдова), В.М. Мухин, А.И. Ратько (Беларусь), В.В. Самонин, С.И. Симаненков, Ю.А. Тарасенко (Украина), Ю.К. Товбин, М.В. Улитин, В.Б. Фенелонов, Е.А. Чиркова (Латвия).

Члены оргкомитета:

А.А. Фомкин (председатель), Г.А. Петухова, А.М. Волощук, А.А. Прибылов, Е.В. Хозина, А.В. Школин, И.И. Бардышев, С.В.Потапов, Е.С. Кузнецова

Секретариат: А.В. Школин, Л.И. Ягодкина

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ, ПОРИСТОСТИ И АДСОРБЦИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Материалы XIV Всероссийского симпозиума
с участием иностранных ученых.
26 – 30 апреля 2010 года

В сборнике представлены материалы XIV Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», посвященного последним достижениям в области разработки проблем теории адсорбции, исследования состояний адсорбционных систем, теоретических проблем синтеза, изучения свойств и применения новых высокоактивных, нанопористых и селективных функциональных материалов. Обсуждаются результаты компьютерного моделирования адсорбционных процессов, разработке феноменологических подходов и теоретических концепций для описания адсорбции индивидуальных веществ и смесей, процессов самоорганизации и фазовых переходов в адсорбате. Рассмотрены методы анализа пористой структуры адсорбентов, состояния адсорбированного вещества, особенности молекулярной диффузии адсорбата в порах и на поверхности, численного моделирования адсорбционных процессов. Обсуждаются проблемы кинетики и динамики адсорбции в различных условиях, неинертности адсорбентов, расчета адсорбционных процессов и термодинамических характеристик адсорбции, особенно в области высоких давлений. Особое внимание уделено применению адсорбционных процессов при разработке нанотехнологий. Представлены работы по методам синтеза и исследования свойств новых углеродных и минеральных адсорбентов, цеолитов, композитных материалов с использованием фуллеренов и нанотрубок, адсорбентов для различных отраслей промышленности, решения проблем экологии и медицины.

Вводные сообщения посвящены юбилейным датам известных российских физико-химиков: 110-летию со дня рождения Л.В. Радushкевича, 100-летию – В.В. Серпинского, 85-летия – Н.С.Полякова, внесших большой вклад в фундаментальные основы и развитие различных аспектов теории адсорбции.

Для широкого круга химиков, физиков, инженеров, работающих в области синтеза, изучения и применения нанопористых функциональных материалов.

Симпозиум проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект № 10-03-06018-г.

Ответственные за выпуск:

Доктор физико-математических наук

Кандидат химических наук

А.А. Фомкин

Г.А. Петухова

© Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН



**Радушкевич Л.В.
1900 - 1972**

РАДУШКЕВИЧ ЛЕОНИД ВИКТОРОВИЧ. К 110-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ

А.М. Волощук

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31. E-mail:
albert-voloshchuk@rambler.ru*

Крупный российский физико-химик, доктор химических наук, профессор. Родился 7 декабря 1900 года в г. Москве. В 1928 г. окончил отделение физики физико-математического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. В течение многих лет преподавал в Военной академии химической защиты. В Институте физической химии РАН Л.В. Радушкевич работал с апреля 1948 г. до своей кончины 9 ноября 1972 г.

Л.В. Радушкевич – соавтор общеизвестного и широко применяемого во всем мире уравнения адсорбции Дубинина-Радушкевича, опубликованного в 1947 г. в Докладах АН СССР и с тех пор являющегося основополагающим для развития теории объемного заполнения микропор. В 1997 в США в рамках Международной конференции по углероду (Carbon'97) было проведено специальное заседание, посвященное 50-летию уравнения Дубинина-Радушкевича.

Основные научные интересы Л.В. Радушкевича лежали в области изучения капиллярной конденсации в дисперсных системах, теории кинетики и динамики адсорбции, выявления механизмов процессов фильтрации аэрозолей и разработки методов исследования аэрозольных фильтров, а также исследования структуры адсорбентов методом электронной микроскопии. В частности, в 1952 году им впервые получены электронно-микроскопические снимки синтезированных при его участии углеродных нанотрубок.

Л.В. Радушкевич – соавтор около 100 научных публикаций в ведущих отечественных научных журналах, автор учебников «Курс статистической физики» (1960 г.) и «Курс термодинамики» (1971 г.). Участник Великой отечественной войны, полковник запаса, награжден орденом Красной звезды, медалью «За победу над Германией».



Серпинский В.В.

1909 - 1994

О ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В.В.СЕРПИНСКОГО (К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

К.О.Мурдмаа, А.А.Фомкин

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31. E mail: fomkinaa @ mail.ru*

Известный российский физико-химик, доктор химических наук Владимир Владимирович Серпинский родился 9 сентября 1909 года в Москве в семье служащего. В 1927 г. поступил на химфак МВТУ, где учился до 1930 года. В годы с 1930 по 1941 работал учителем физики, научным работником ВИСМ и ВНИИПМ, ассистентом Московского текстильного института и МХТИ им. Д.И.Менделеева. Был ученым секретарем и заместителем главного редактора журнала «Успехи химии» (1938-1941, 1946-1952). В пятидесятые годы он был одним из организаторов Реферативного журнала ВИНТИ и редактором журнала по химии (1952 - 1961). В течение более 15 лет он читал курсы по физической химии и коллоидной химии студентам химического факультета МГПИ им. В.И.Ленина. Соавтор курса «Физическая и коллоидная химия», («Просвещение» 1968). В 1961 году за особо выдающиеся достижения в исследовании сорбционных явлений Президиумом АН СССР Владимиру Владимировичу была присвоена ученая степень доктора химических наук “honoris causa”.

Всю Великую Отечественную войну В.В.Серпинский прошел сапером, награжден 4-мя орденами (орден Красной звезды, орден Отечественной войны I ст., орден Отечественной войны II ст., орден Богдана Хмельницкого) и 4-мя медалями (За оборону Кавказа, За взятие Берлина, За Победу в Великой отечественной войне, За освобождение Праги), не считая памятных наград ветеранам ВОВ.

После демобилизации, в марте 1946 года Владимир Владимирович был зачислен младшим научным сотрудником ИФХ АН СССР в создаваемую Лабораторию сорбционных процессов, возглавляемую акад. М.М.Дубининым, и проработал в ней до своей кончины 13-го апреля 1994 года.

В.В.Серпинский автор более 300 научных публикаций и 7 авторских свидетельств. Под его руководством успешно защищены более 20 кандидатских диссертаций. Многие из его учеников стали докторами наук.

Трудно переоценить вклад Владимира Владимировича в науку об адсорбции. Основой как для научных, так и инженерных разработок по явлениям адсорбции на промышленных адсорбентах (активных углях, цеолитах и др.) служит теория объемного заполнения микропор, в создании всего термодинамического аппарата которой ведущая роль принадлежит В.В.Серпинскому. Цикл исследований по обоснованию этой теории привел к

глубокому анализу фундаментальных основ учении об адсорбции, связанных с различием понятия об адсорбции как о некотором избытке и как о полном содержании вещества в адсорбционном поле и к выводу о том, что флуктуации плотности в объемной равновесной фазе являются естественной границей толщины адсорбционного слоя. Очень важную роль в науке об адсорбции играет выдвинутое В.В.Серпинским положение о том, что адсорбент является равноправным неинертным участником адсорбционного процесса, при котором химический потенциал адсорбента изменяется. Этот вывод привел к идее о глубокой связи адсорбционных и абсорбционных явлений. На этой основе была разработана очень плодотворная осмотическая теория адсорбции, в которой адсорбционное равновесие в системе «микропористый адсорбент – флюид» оказывается одновременно осмотическим равновесием в системе «растворитель (адсорбент) – растворенное вещество (адсорбат)». Благодаря работам Владимира Владимировича и его сотрудников и многочисленных учеников эти теории были применены не только к адсорбционным равновесиям индивидуальных газов и паров, но и к их бинарным смесям.

В течение семидесятых, восьмидесятых годов по инициативе и под руководством В.В.Серпинского очень успешно проводились исследования в новой, оригинальной области физической химии – адсорбционные явления при повышенных и очень высоких давлениях (до сотен мегапаскалей) и высоких температурах (до 700 К). Эти исследования, потребовавшие разработки совершенно оригинальной аппаратуры, пролили новый свет на возможности капсулирования газов микропористыми адсорбентами с молекулярно-ситовыми свойствами. Они позволили (экспериментально и теоретически) установить особое состояние адсорбированного вещества, аналогичное критическому состоянию в объемных фазах; решить одну из труднейших задач адсорбционной науки – определение объема адсорбционного поля, доступного для молекул данного адсорбата. Расширение области изменения параметров адсорбционного равновесия приводит к очень большому расширению наших знаний и представлений о сущности адсорбционных явлений и о возможности их практической реализации. Исследования адсорбционных явлений при таких экстремальных параметрах успешно развиваются и в настоящее время. Можно утверждать, что в этой области работы В.В.Серпинского и его учеников и сотрудников занимают в мировой науке не просто лидирующее, а фактически монопольное положение.



**Поляков Н.С.
1930 - 2005**

Н.С. ПОЛЯКОВ. К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ

Г.А. Петухова

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31. E-mail: petukhova@phyc.che.ac.ru*

Крупный российский ученый, руководитель научного направления и специалист мирового уровня в области адсорбции, производства и применения адсорбентов в средствах защиты и в промышленности доктор химических наук, профессор Николай Сергеевич Поляков родился 20 мая 1930 года.

Выпускник Военной академии химической защиты, ученик и соратник академика М.М. Дубинина Н.С. Поляков как образцовый офицер и опытный педагог 23 года отдал педагогической деятельности. Им подготовлено 25 кандидатов и 4 доктора наук. Его ученики служат в Вооруженных Силах, работают в институтах Российской академии наук, промышленности и научно-исследовательских организациях.

С 1975 г. Николай Сергеевич - сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, с 1989 по 2002 год – заведующий лабораторией синтеза и исследования сорбентов.

Н.С. Поляков ведущий ученый в области исследования фундаментальных законов адсорбции газов и паров и синтеза углеродных сорбентов, один из основных соавторов ТОЗМ. Н.С. Поляков, будучи учеником М.М. Дубинина, стал затем его ближайшим коллегой и соратником. Широко известны его работы по исследованию пористой структуры адсорбентов, их молекулярно-ситовым свойствам. Большое место занимают в трудах Н.С. Полякова исследования, посвященные адсорбции водяного пара на активных углях – явлению, которое играет большую роль в сорбционной технике, так как в подавляющем большинстве случаев присутствие в газовой фазе паров воды осложняет адсорбцию других веществ. Под его руководством были разработаны различные физические и физико-химические методы повышения гидрофобности сорбентов, синтезированы гидрофобные углеродные адсорбенты.

Наряду с фундаментальными исследованиями равновесной адсорбции и пористой структуры адсорбентов в 60-е и 70-е годы Н.С. Поляковым выполнен большой цикл работ, посвященных изучению динамики адсорбции паров тонкими слоями сорбентов в широком интервале проскоковых концентраций и совместной адсорбции паров органических веществ и воды. Были разработаны оригинальные методы исследования и получен большой экспериментальный материал по динамике адсорбции широкого круга парообразных веществ с различными физико-химическими свойствами на активных углях, отличающихся пористой структурой. Н.С. Поляковым получено уравнение для расчета времени появления проскоковых концентраций токсичных

промышленных веществ за слоем сорбента при различных условиях их адсорбции. В последний период работы этого направления получили развитие для случая динамики адсорбции паров высоколетучих веществ и процессов поглощения веществ при различной влажности воздуха в условиях равновесного увлажнения шихты.

Существенный интерес представляют исследования активированной адсорбции паров различных органических веществ, когда процесс поглощения определяется кинетикой проникания молекул адсорбируемого вещества в полости микропор. В конце 70-х годов Н.С. Поляков совместно с соратниками и учениками предпринимает исследование кинетики адсорбции паров органических веществ активными углями с различной микропористой структурой и предлагает метод расчета кинетических коэффициентов по выходным кривым динамики адсорбции.

Николай Сергеевич – автор учебников по адсорбции, более 350 статей в научных журналах, а также 30 изобретений и патентов.

С 1992 по 2002 год Н.С. Поляков был заместителем директора института физической химии РАН по научной работе.

С 1990 г. Николай Сергеевич Поляков - председатель Научного совета РАН по адсорбции, с 1999 г. по 2005 г. – председатель Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии. Трудно переоценить роль и заслуги Н.С. Полякова на посту председателя Научного совета. Своим авторитетом и высокими душевными качествами Николай Сергеевич сплачивал и объединял научную общественность, ведущих специалистов и руководителей промышленности России и стран СНГ.

ФЛУКТУАЦИИ В РАВНОВЕСНОЙ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ НА МИКРОЧАСТИЦАХ

Ю.К. Товбин

*ГНЦ РФ "Научно - исследовательский физико-химический институт им.
Л.Я Карпова", Москва, 105064, пер. Обуха 3-1/12, стр. 6; tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

Обсуждается вопрос о роли равновесных флуктуации в теории адсорбции на частицах нанометрового диапазона. Разработаны основы равновесной флуктуационной теории адсорбции молекул на микрокристаллических частицах с учетом атомарного строения неоднородных поверхностей.

Сформулированы отличия, которые необходимо ввести в флуктуационную теорию поверхностных процессов на микрочастицах, обобщающие подход Хилла к описанию термодинамических свойств малых систем.

Показана важность учета дискретного характера адсорбционных центров на поверхностях и их неоднородности при описании изотерм адсорбции. Это меняет тип математического аппарата при поиске максимального члена функции распределения в большом каноническом ансамбле: вместо дифференциальных производных необходимо использовать симметризованные разностные производные. Построено обобщение флуктуационной теории адсорбции на многокомпонентные смеси молекул. Получены уравнения изотерм адсорбции многокомпонентных смесей на однородных и неоднородных поверхностях с учетом ограниченности размера поверхности разных граней микрокристаллов и флуктуационных вкладов. Построенные уравнения учитывают влияние равновесных флуктуации на изотермы адсорбции для всех размеров частиц адсорбента от нанометрового диапазона до макроскопического.

Анализ уравнений показал, что наибольшее влияние флуктуаций проявляется при малых заполнениях для каждой грани микрокристалла. Обсуждается простейший случай учета флуктуаций при наличии вкладов от латеральных взаимодействий в приближении среднего поля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (номер проекта № 09-03-00035а).

РОЛЬ НЕАДДИТИВНОСТИ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В АДСОРБЦИИ АРГОНА УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Е.А. Устинов, Ю.А. Кукушкина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021

e-mail: eustinov@mail.wplus.net

В последнее время для характеристики нанопористых материалов широко используются молекулярные подходы (молекулярная динамика, метод Монте Карло и теория функционала плотности) для анализа изотерм равновесной адсорбции простых газов при низких температурах. Все подходы используют сравнительную систему, включающую непористый материал. Для углеродных материалов это графитированная сажа. Однако применение этих методов натолкнулось на серьезную проблему. Оказалось, что роль неаддитивности межмолекулярных взаимодействий, которой пренебрегают в анализе свойств жидкостей из-за их сравнительно небольшого вклада в уменьшение внутренней энергии (на 4-5%), возрастает до 15-20% на границе раздела фаз газ – твердое тело. Впервые это было отмечено М.П. Фримэном еще 52 года назад, но до сих пор прямой расчет вклада этого эффекта в численном эксперименте недоступен без суперкомпьютеров. Из-за этого погрешность описания низкотемпературных изотерм адсорбции аргона или азота на поверхности графитированной сажи достигает 40%, что исключает возможность надежного применения упомянутых методов для анализа микропористой структуры нанопористых материалов, где эффект неаддитивности становится еще больше.

Для решения проблемы в рамках нелокальной теории функционала плотности в нее было интегрировано трехчастичное уравнение Аксильрода-Теллера. Для того, чтобы обойти сингулярность уравнения Аксильрода-Теллера, необходимо было найти триплетные распределения плотности и их связь с радиальными функциями распределения. Для аргона при 85К радиальная функция распределения, найденная экспериментально по рассеянию нейтронов и в численном эксперименте была в точности воспроизведена средствами теории функционала плотности. Для однородной жидкости была подтверждена применимость аппроксимации Кирквуда для триплетного распределения, а затем найдено решение уже для неоднородной фазы в рамках приближения среднего поля с помощью схемы, напоминающей схему Вика-Чендлера-Андерсена для парных потенциалов. Это существенно упростило расчеты без потери их точности.

Результатом исследования явилось описание изотермы адсорбции аргона на графитированной саже при 87.3К в интервале давлений в 4 порядка с точностью 4% вместо 38% по стандартным молекулярным моделям. Дальнейшее развитие этого подхода позволит радикально повысить надежность определения пористой структуры нанопористых материалов.

Работа поддержана РФФИ (проект 09-03-12153 офи-м).

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУР СПИРТОВ, ДИОЛОВ И ВОДЫ В МИКРОПОРИСТЫХ АКТИВНЫХ УГЛЯХ И ОБЪЕМНЫХ РАСТВОРАХ

**Г.О. Хондарь^{*}, К.М. Анучин^{*}, А.В. Кучеров, А.С. Спиридонов,
А.М. Толмачев**

МГУ им. М.В. Ломоносова, ИФХЭ РАН^{}
E-mail: amtolmach@yandex.ru*

На основании молекулярно-динамических расчетов с универсальными атом-атомными потенциалами и приложений дискретной математики, а именно теории графов, впервые разработан метод и соответствующая компьютерная программа, позволяющая распознавать и запоминать все молекулярные наноструктуры, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке молекулярно-динамической траектории, усреднять данные для любого количества таких снимков, представляя таким образом «усредненные» концентрации ассоциатов (димеров, тримеров и т. д.), и затем определять концентрации и структурные характеристики (длины связей, углы и т. д.) соответствующих структур (например, цепочек, разветвленных цепочек, циклов и т. д.) в каждой группе ассоциатов. Программа использована для топологического анализа адсорбированных в щелевидных микропорах активных углей и жидких спиртов, диолов и воды. В докладе рассмотрены:

- Способы определения и задания параметров межмолекулярных связей для каждого вещества;
- Зависимости топологии молекулярных наноструктур от ширины микропор и количества молекул адсорбатов в поре;
- Сравнительные характеристики (концентрации, наборы ассоциатов) молекулярных наноструктур адсорбированных и жидких флюидов;
- Структурные характеристики каждой группы ассоциатов.

Разработанный метод позволяет проводить количественный топологический анализ молекулярных наноструктур для различных веществ и растворов в адсорбированном или жидком состоянии, что открывает перспективы для установления фундаментальной связи ассоцирование – макросвойства.

ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА В ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ

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

ГНЦ РФ "Научно - исследовательский физико-химический институт им. Л.Я Карпова", Москва, 105064, пер. Обуха 3-1/12, стр. 6; tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Переход к сверхкритическим состояниям газовой смеси связан с повышением в системе температуры и давления. Оба фактора по-разному влияют на характеристики адсорбции на открытых поверхностях и внутри пористых материалов. Известно, что повышение температуры уменьшает величину адсорбции, тогда как увеличение давления увеличивает величину адсорбции. Присутствие сверхкритического компонента само по себе всегда уменьшает адсорбцию основного компонента. Совместное влияние повышение давления и температуры в присутствии сверхкритического компонента приводит к промежуточным состояниям адсорбционной системы.

Исследовано влияние сверхкритического компонента газовой смеси на условия равновесия адсорбции молекул. Расчет изотерм адсорбции выполнен в рамках модели решеточного газа с учетом латеральных взаимодействий ближайших соседей в квазихимическом приближении. Исследованы концентрационные сечения при фиксированных значениях химических потенциалов основного и сверхкритического компонентов, а также при фиксации мольной доли сверхкритического компонента при физической адсорбции и хемосорбции.

Теоретический анализ показал, что использование сверхкритических флюидов позволяет найти условия для мягкой регулировки протекания поверхностных процессов за счет управления количеством адсорбированных молекул.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (номер проекта № 09-03-12144офи_м).

ОСНОВЫ УЧЕТА ФЛУКТУАЦИИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

В.Н. Комаров, Е.Е.Гвоздева, Ю.К. Товбин

*ГНЦ РФ "Научно - исследовательский физико-химический институт им.
Л.Я Карпова", Москва, 105064, пер. Обуха 3-1/12, стр. 6; tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

Учет взаимодействий между адсорбированными молекулами сильно влияет на адсорбционные характеристики (изотермы и теплоты адсорбции). Обсуждается вопрос о методах расчета изотерм адсорбции индивидуальных веществ на малых частицах в простейших приближениях учета латеральных взаимодействий: молекулярного поля и квазихимическом, совместно с флуктуациями плотности.

Разработана методика учета дискретного характера адсорбционных центров на поверхностях малых частиц для флуктуирующих систем в указанных приближениях. Эти приближения отличаются между собой тем, что в первом приближении изотерма адсорбции замыкается через среднюю концентрацию адсорбированных частиц, тогда как во втором приближении дополнительно необходимо значение среднего числа пар взаимодействующих частиц. Во втором случае появляются новые переменные, флуктуация которых меняет значения среднего числа адсорбированных молекул, и это усложняет описание системы.

Рассмотрен упрощенный вариант квазихимического приближения, состоящий в равновесной функциональной связи между средними числами пар и средним числом адсорбированных молекул, позволяющий привести оба приближения к одному числу флуктуирующих переменных.

Построено обобщение флуктуационной теории адсорбции молекул на микрокристаллических частицах с учетом атомарного строения неоднородных поверхностей. Получены уравнения изотерм адсорбции многокомпонентных смесей на однородных и неоднородных поверхностях с учетом ограниченности размера поверхности разных граней микрокристаллов и флуктуационных вкладов. Учет флуктуаций латерально взаимодействующих молекул приводит к увеличению флуктуационных поправок вблизи кривой спинодали независимо от размера частиц адсорбента. Анализ уравнений показал, что наибольшее влияние флуктуаций проявляется при малых заполнениях для каждой грани микрокристалла.

Оценены изменения значений параметров точки перегиба изотермы, обусловленной формированием второго монослоя, за счет флуктуаций при определении удельной поверхности материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (номер проекта № 09-03-00035а).

АПРИОРНЫЕ РАСЧЕТЫ АДСОРБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

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

*МГУ им. М.В.Ломоносова,
E-mail: amtolmach@yandex.ru*

В докладе описана процедура априорного расчета равновесных характеристик адсорбции трехкомпонентных растворов по экспериментальным данным для соответствующих двухкомпонентных растворов. Расчет основан на разработанном авторами ранее методе, позволяющем с хорошей точностью находить зависимости равновесных активностей компонентов в трехкомпонентном растворе от задаваемого состава адсорбционного раствора. Для представления результатов расчета в компьютерном банке данных по адсорбции (<http://www.adsorption.ru>, <http://www.chem.msu.ru/~Adsorption>) с целью пополнения весьма ограниченного числа экспериментальных данных, имеющихся в литературе, необходимо перейти от активностей к мольным концентрациям компонентов в растворе. Для решения этой задачи была разработана компьютерная программа, позволяющая по известным зависимостям коэффициентов активности компонентов трехкомпонентного раствора от состава и двум значениям их активности, находимым в результате априорного расчета, определять соответствующие мольные доли компонентов раствора.

На основании проведенных расчетов для включения в банк данных по адсорбции подготовлены данные по адсорбции на активном угле трехкомпонентных растворов: бензол-четырёххлористый углерод-изооктан и бензол-этанол-изооктан при 303 и 338К.

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ МЕТАНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКИХ

**Т.А.Кузнецова, А.В. Бибин, А.В. Школин, И.А. Годовиков, А.А. Прибылов,
А.А. Фомкин, А.М. Толмачев**

*МГУ им. М.В.Ломоносова, ИФХЭ РАН,
E-mail: amtolmach@yandex.ru*

В докладе подробно проанализирована возможность применения уравнения Дубинина-Радушкевича и Арановича-Толмачева для описания изотерм адсорбции метана в широком интервале температур ниже и выше критической для метана. Возможность определения стандартных давлений при $T > T_{кр.} (P_s^*)$, необходимых для расчетов по этим уравнениям, на основе линейной экстраполяции зависимости

$$\ln P_s = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

в закритическую область температур проверена независимым нахождением значений $P_s^*(T)$ как параметра уравнения Арановича-Толмачева и в численном эксперименте при расчетах изотерм метана методом молекулярной динамики.

В результате проведенного анализа установлено, что линейная экстраполяция возможна в ограниченном интервале $T > T_{кр.}$ (на 100-150 градусов превышающем $T_{кр.}$), а при более высоких температурах наблюдаются «критические явления» в системе адсорбат-адсорбент, проявляющиеся в нарушении линейной зависимости (1) и относительно резком уменьшении плотности адсорбата, что проявляется в заметном отклонении от прямолинейной зависимости

$$\ln a(T) = \ln a(T_0) - \alpha(T - T_0) \quad (2)$$

С учетом найденных закономерностей получено количественное описание изотерм адсорбции метана как в рамках метода полного содержания, так и в рамках метода избытков Гиббса (в широком интервале давлений).

СТРУКТУРА МЕТАНА В НАНОПОРАХ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА

А.В. Школин, А.А. Фомкин, Л.Г. Шеховцова, А.М. Толмачев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: shkolin@bk.ru*

Вещество, находящееся в поле адсорбционных сил микропористого адсорбента, находится в особом состоянии, отличающемся от известных состояний объемных фаз. Это подтверждается, в частности, тем, что изотермы адсорбции, начинающиеся в области пара, распространяются в область сжатого жидкого адсорбтива без видимых изменений. Помимо этого наклон изостер адсорбции при переходе из области пара в область резкой неидеальности газовой фазы сверхкритического состояния ($T > T_{cr}$) остается практически неизменным.

В работе, на примере адсорбции метана на углеродном микропористом адсорбенте из карбида кремния АУК, предпринята попытка определения структуры адсорбированного метана в нанопорах. По ТОЗМ структурно-энергетические параметры адсорбента таковы: удельный объем микропор $W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристическая энергия адсорбции $E_0 = 29.0 \text{ кДж/моль}$; эффективная полуширина микропор $x_0 = 0.41 \text{ нм}$. На основе этих параметров и представлениях о реакции образования адсорбента разработана модель пористой структуры АУК и получены эффективные усредненные размеры единичной нанопоры адсорбента (щелевидная пора с параметрами: полуширина $x = 0.41 \text{ нм}$, радиус $r = 0.64 \text{ нм}$).

Расчет системы, состоящей из заданного числа молекул метана и модельной единичной нанопоры, методом молекулярной динамики показал, что при малых величинах адсорбции (в среднем до 8 молекул на пору) молекулы метана преимущественно располагаются в один слой в центральной части нанопоры. С увеличением адсорбции (от 8 до 14 молекул на пору) происходит перераспределение молекул по всему объему поры. В области высоких величин адсорбции (более 14 молекул на пору) молекулы метана в модельной поре преимущественно локализуются в двух слоях вблизи противоположных стенок нанопор.

Анализ зависимости энтропии адсорбции системы «метан – АУК» от величины адсорбции, показал наличие корреляционных связей ее поведения с изменениями в структуре адсорбированного метана в нанопорах углеродного адсорбента.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проект № 09-03-97550-р_центр_а).

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ СМЕСИ $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ УГЛЕРОДНЫМИ МИКРОПОРИСТЫМИ АДсорбЕНТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

А.А.Шаповалова, В.В.Сизов, Е.Н.Бродская

*Санкт-Петербургский государственный университет
Химический факультет*

*198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., д. 26
E-mail: sizovvv@mail.ru*

Поглощение углекислого газа природными углями рассматривается как один из путей геосеквестрации продуктов сгорания органического топлива. Большой интерес вызывает возможность реализации этого способа утилизации CO_2 одновременно с использованием метана, содержащегося в угольных пластах. Однако разработка таких технологий в настоящее время сдерживается отсутствием надежных данных о влиянии различных факторов, в том числе – присутствия воды, на адсорбцию многокомпонентной газовой смеси. В настоящей работе предпринята попытка рассмотреть на молекулярном уровне адсорбцию смеси $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ во влажных углеродных адсорбентах, используя методы компьютерного моделирования.

Расчеты проводились методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле при температуре 298 К и давлении от 1 до 10 атм для чистых газов и для бинарных смесей с мольной долей 0.1, 0.5 и 0.9. Микропористые адсорбенты моделировались в приближении изолированных пор и отличались степенью активации поверхности; ширина поры составляла от 0.8 до 2.0 нм. Содержание воды в системе изменялось от нуля до максимально возможного для поры данной ширины. Для всех исследованных систем были рассчитаны общие (CH_4+CO_2) и парциальные (CH_4 и CO_2) адсорбционные емкости и определены коэффициенты селективности.

Показано, что при низком содержании воды может наблюдаться эффективное увеличение поверхности адсорбента за счет реализации кластерного механизма адсорбции воды. В ряде случаев этот эффект приводит к увеличению емкости по сравнению с сухим адсорбентом, что достигается в основном за счет взаимодействия молекул воды с молекулами более полярного компонента смеси – CO_2 . При увеличении содержания воды все более отчетливо проявляется тенденция к снижению адсорбционной емкости, вызванная уменьшением объема пористого пространства, доступного для молекул газа. Таким образом, емкость адсорбента по компонентам газовой смеси может немонотонно зависеть от содержания воды в модельной системе.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ БИНАРНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА МИКРОПОРИСТОМ АДСОРБЕНТЕ

А.В. Зуев, А.В. Твардовский

Тверской государственный технический университет, 170026, г. Тверь, наб.

А.Никитина, 22 e-mail: tvarдовский@tstu.tver.ru, lecobadm@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ; грант № 09-03-97550

Предложено уравнение многокомпонентной адсорбции:

$$p = z \sum_{i=1}^n \left[(RT / (V_{i,a} - V_{Fi,a})) \exp\left(1 - \frac{q_{st,i}}{RT}\right) \right],$$

где i - номер компонента, z - фактор сжимаемости газовой смеси, $V_{i,a}$ - молярный объем адсорбированного вещества, соответствующий изостерической теплоте $q_{st,i}$ для определенных T и p , $V_{Fi,a}$ - недоступный объем для движения моля молекул (компонент i) в адсорбированном веществе (эта характеристика является определенной функцией T и p). Было показано, что при определенных модельных предпосылках оно переходит в известные уравнения Генри, Лэнгмюра, Фаулера-Гуггенгейма, Темкина, БЭТ, обобщенные для многокомпонентной адсорбции.

На рисунках представлены экспериментальные результаты по многокомпонентной адсорбции и результаты моделирования адсорбции бинарной газовой смеси на основании вышеприведенного уравнения для микропористого адсорбента.

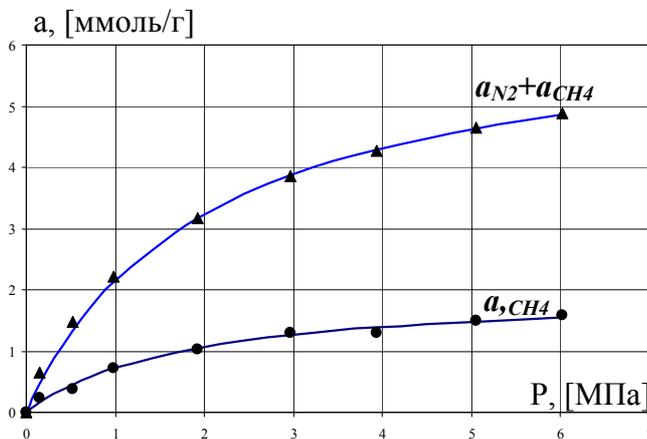


Рис. 1. Многокомпонентная адсорбция бинарной газовой смеси CH_4 и N_2 на активированном угле NORIT R1 при температуре 298K. (●, ▲ – экспериментальные данные; линии – расчет).

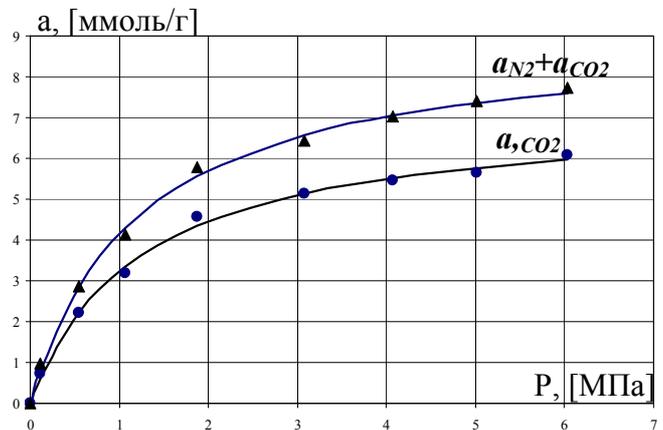


Рис. 2. Многокомпонентная адсорбция бинарной газовой смеси N_2 и CO_2 на активированном угле NORIT R1 при температуре 298K. (●, ▲ – экспериментальные данные; линии – расчет).

Следует отметить, что в газовой смеси CH_4 и N_2 (рис.1) поддерживалось постоянным соотношение 9 % к 91 % для CH_4 и N_2 соответственно, а для газовой смеси CO_2 и N_2 было постоянным соотношение концентрации 20 % для CO_2 и 80 % для N_2 (рис. 2).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В СИСТЕМАХ «УГЛЕРОДНАЯ НАНОТРУБКА – РАСТВОРИТЕЛЬ»

С.В.Буров, А.А.Шаповалова, В.В.Сизов

Санкт-Петербургский государственный университет

Химический факультет

198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., д. 26

E-mail: sizovvv@mail.ru

Изучение адсорбции и диффузии в углеродных нанотрубках представляет значительный интерес из-за необычных свойств молекулярных флюидов в наноразмерных гетерогенных системах. Установление закономерностей протекания диффузии молекулярных жидкостей в нанотрубках играет важную роль, в том числе, при разработке энергонакопительных конденсаторов. Одним из методов, находящих все более широкое применение при решении подобных задач, является компьютерное моделирование (см., например, работы [1-3]). В настоящей работе этот подход используется для изучения особенностей диффузии растворителя в модельных системах, содержащих одностенные углеродные нанотрубки различного диаметра, помещенные в растворитель (вода, ацетонитрил, метанол, диметилсульфоксид) при температуре 298 К. Изучение таких систем, являющихся модельными аналогами дисперсий нанотрубок, открывает возможность интерпретации экспериментальных данных на основании результатов молекулярно-динамических расчетов, предоставляющих информацию о структуре и диффузии растворителя на молекулярном уровне.

Для проведения расчетов методом молекулярной динамики использовался программный пакет GROMACS v. 4.0 [4], структуры углеродных нанотрубок были подготовлены с помощью программы TubeVBS [5]. Для всех исследованных систем изучено распределение растворителя в моделируемой системе и определены значения коэффициентов диффузии растворителя в объемной фазе, вблизи поверхности и во внутреннем объеме нанотрубок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-01105-а.

[1] K.Koga, G.T.Gao, H.Tanaka, X.C.Zeng. Nature 412, 802 (2001).

[2] O.Byl, et al. J.Amer.Chem.Soc. 128, 12090 (2006).

[3] O.N.Kalugin, et al. Nano Lett. 8, 2126 (2008).

[4] B.Hess, et al. J.Chem.Theory Comput. 4, 435 (2008).

[5] TubeVBS. R.G.A.Veiga, Universidade Federal de Uberlandia, Brazil, and David Tomanek, MSU, 2007.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

А.А.Фомкин

Учреждение Российской академии наук

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4, e-mail: fomkinaa@mail.ru

Адсорбция всегда сопровождается адсорбционной деформацией адсорбента. При адсорбции в микропористых адсорбентах поведение кривых адсорбционной деформации зависит от физико-химических свойств адсорбента и адсорбата. В работе рассмотрены зависимости адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК ($W_o = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_o = 29.0 \text{ кДж/моль}$, $x_o = 0.41 \text{ нм}$) при адсорбции метана (рис.1) и *n*-пентана (рис.2). Как следует из рис. 1 и 2, общим для этих систем является значительный рост адсорбционной деформации адсорбента при высоких заполнениях микропор.

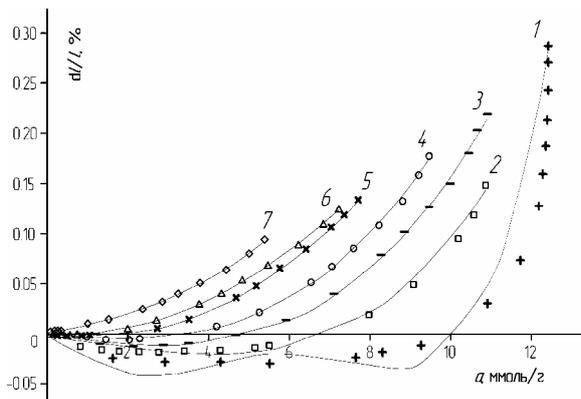


Рис.1. Зависимость относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции CH_4 при $T, \text{ К}$: 1 – 177.65; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393. Линии – расчет. Символы – экспериментальные данные.

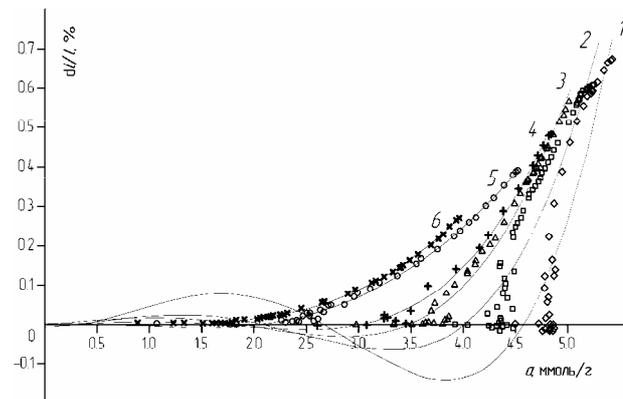


Рис.2. Зависимости относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции *n*-пентана при $T, \text{ К}$: 1 – 243.3; 2 – 273.15; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 353; 6 – 393. Линии – расчет. Символы – экспериментальные данные.

Поведение кривых адсорбционной деформации для этих систем в области малых и средних заполнений существенно различно. При адсорбции метана имеется широкая область сжатия ($T = 177.65 \text{ К}$), а при адсорбции *n*-пентана она практически отсутствует ($T = 243.3 \text{ К}$). Адсорбционная деформация АУК существенно зависит от температуры. Для описания адсорбционной деформации адсорбента АУК использовали обобщенный потенциал Букингема-Корнера. Результаты расчетов приведены на рис.1 и 2. Максимальные величины адсорбционной деформации рассчитали исходя из данных для внутреннего кинетического давления жидких метана и *n*-пентана.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, (Проект № 09-03-97550-р_центр_а).

БАНК ДАННЫХ ПО АДСОРБЦИИ.

А.М.Толмачев, И.А.Годовиков, Т.А.Кузнецова, Н.Г.Крюченкова

*Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова.
Химический факультет. E.mail: amtolmach@yandex.ru*

Банк данных по адсорбции (<http://www.adsorption.ru>, <http://www.chem.msu.ru/~Adsorption>) представляет собой интерактивную систему просмотра и поиска адсорбционных данных: изотерм адсорбции индивидуальных газов и паров и компонентов бинарных и трехкомпонентных паровых и жидких растворов на макропористых и микропористых адсорбентах, данные по углеродным адсорбентам, производящимся в Российской Федерации и за рубежом. Банк постоянно пополняется. Для удобства пользователей в банке приводятся результаты обработки экспериментальных изотерм адсорбции паров и компонентов бинарных растворов уравнениями, константы которых дают важную информацию о соответствующих адсорбционных системах. **На макропористых адсорбентах для физико-химической характеристики адсорбционных систем использовались уравнения БЭТ и Арановича*. Приводятся значения констант a_m, C , a_m^*, C^* и соответствующие графики.**

На микропористых адсорбентах использовали уравнения Дубинина-Радушкевича ($n=2$, адсорбция на углях, $p_s < 10$ атм) или Дубинина-Астахова ($n=3$, адсорбция на цеолитах, $p_s < 10$ атм) **Приводятся значения констант: предельной адсорбции при $P_s - a_0$ и характеристической энергии адсорбции - E_0 .** При значениях P_s , превышающих 10 атм., расчеты проводились только при наличии данных о летучестях адсорбтивов. Если температура превышала $T_{кр}$ адсорбтива, проводили, где это было возможно, расчет с использованием экстраполированных в закритическую область температур значений P_s^* . Также при температурах меньших и больших критических использовали численное решение системы уравнений Арановича-Толмачева. **Приводятся значения констант a_{01} , ϵ_{01}/kT , ϵ_{11}/kT .** **Изотермы избыточной адсорбции компонентов бинарных растворов на макро- и микропористых адсорбентах описывали трехпараметрической системой уравнений Арановича-Толмачева (приводятся значения констант a_{1m} , B , $\frac{\Delta}{kT} (D/kT)$) и четырехпараметрической системой уравнений Толмачева-Арановича (Приводятся значения констант a_{1m} , B , $\frac{\Delta}{kT} (\Delta/kT)$, $\frac{\bar{\Delta}}{kT} (\Delta_2/kT)$.** В этом случае параметр a_{1m} носит подгоночный характер и не соответствует значениям предельной емкости адсорбентов.

Характеристики адсорбентов соответствуют опубликованным в специализированных каталогах или технологическим данным фирм-производителей.

О ПРИМЕНИМОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА ПОР ПО ИХ РАЗМЕРАМ

О. Петухов, Т. Лупашку

*Институт Химии Академии наук Молдовы, 2028МД, ул. Академией, 3, г. Кишинэу.
Факс(37322) 73 99 54, email: lupascut@gmail.com*

В представленной работе проведен сравнительный анализ моделей, описывающих распределения объема пор по их размеру, которые основываются на уравнениях Долимора и Хила(DH), Дубинина-Астахова(DA) и теории функционала плотности (DFT). Сопоставление данных моделей было оценено из кривых распределения объема пор по радиусам, построенных из данных изотерм адсорбции азота на активированных углях CAN-7 и CAN-8. Исследуемые угли были получены путем химической(CAN-7) и парогазовой(CAN-8) активации. Изотермы адсорбции измеряли при температуре 77К, в пределах относительных давлений азота p/p_0 от $5 \cdot 10^{-6}$ до 1. Результаты расчетов представлены в табл.1:

Табл.1 Ширина пор (Å) активных углей CAN-7 и CAN-8:

	r(DH)	r(DA)	r ₁ (NLDFТ)	r ₂ (NLDFТ)	r ₃ (NLDFТ)
CAN-7	19.42	6.50	6.16	7.68	19.80
CAN-8	19.13	7.20	5.77	7.60	19.30

Каждая из этих моделей имеет определенную область применения; так уравнение Долимора-Хила может быть использована для описания мезопористых, а теория, основаная на уравнение Дубинина-Астахова – для анализа микропористых адсорбентов; модель DFT включает обе эти области, разновидности пор и может характеризовать адсорбенты, имеющие поры в интервале 0,35-40нм.

Полученные данные показывают хорошее соответствие между моделями DH и DFT для расчета мезопор, однако, это связано с фазовым переходом азота при десорбции в области относительного давления $p/p_0 \approx 0,42$ и не обусловлено присутствием пор таких размеров(19-20) . Идентичные результаты были получены для более 20 микропористых образцов.

Расхождение между моделями DA и DFT, в интервале, который соответствует микропорам, составляет меньше 10%, что можно считать хорошим соответствием.

Использование метода расчета размеров пор, основанного на DFT, всегда связана с некоторой неопределенностью в выборе конфигурации пор (щелевидные, цилиндрические, конические), которая лучше описывает структуру адсорбента. Несмотря на это DFT метод, по нашему мнению, лучше описывает реальную структуру распределения объема пор по их размерам.

АКТИВИРОВАННАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ АДСОРБИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА

Г.К. Ивахнюк¹, Н.Т. Картель²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26; e-mail: fireside@inbox.ru

²Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев
Украина, 03164, Киев, ул. Генерала Наумова, 17; e-mail: nikar@kartel.kiev.ua

Различные адсорбенты, как функциональные материалы, характеризуются развитой системой сорбционных микро- и мезопор (соответственно <2 нм и 2-50 нм по классификации IUPAC) и подпадают под определение наносистем, т.е. объекта или совокупности объектов, размеры которых хотя по одной координате находятся в интервале 0,1-100 нм. Таким образом, сорбируя вещества в пористом теле любой природы (углерод, оксиды, металлы, полимеры и пр.), мы получаем возможность получить равномерно распределенные элементарные нанообъемы этих веществ. При этом вещество, подвергнутое адсорбционному диспергированию, приобретает громадную внешнюю поверхность (до 1-2 тыс. м²/г), кардинально меняет свою реакционную способность, многие физико-химические свойства. Наночастицы (НЧ) веществ, как известно, склонны к самопроизвольной агрегации, в связи с чем актуален вопрос их стабилизации в индивидуальном состоянии. Хранить (депонировать) НЧ, полученные адсорбционным диспергированием вещества, становится возможным, используя явление активированной физической адсорбции (АФА). Это явление наблюдается при соизмеримости размеров адсорбируемых объектов (атомов, молекул, ионов, радикалов, мицелл и др.) с размерами пор или их входных каналов адсорбента.

Нами изучена АФА ряда веществ из растворов и газовой фазы на микропористых активных углях (БАУ, ДАУ) и синтетических цеолитах СаА и NaX (с диаметрами окон соответственно 0,5 и 1 нм). В качестве адсорбтивов были использованы нитрат цезия-137, смесь ПАВ (моющее средство СФ-3), фенол, триэтилбензол. Результаты проведенных экспериментов указывают на четкую тенденцию повышения в 3-7 раз коэффициента распределения и сорбционной емкости углей с ростом температуры от 20 до 50 °С при сорбции нитрата цезия из раствора. Резко увеличивается сорбция СФ-3 и фенола; максимальные значения сорбции органических веществ из растворов достигались при 50-60 °С. При этом десорбция депонированных веществ была крайне затруднительной. Опыты с АФА триэтилбензола из газовой фазы на цеолите NaX с последующим γ -облучением системы (-196 °С, ⁶⁰Со, доза 10 кГр) выявили наличие изолированных органических радикалов Ph(Et)₂C[•]₂H₄, фиксируемых методом ЭПР. Радикалы в таком состоянии стабильны при комнатной температуре, не вступают в реакции рекомбинации между собой и гибнут лишь после высокотемпературного отжига. Таким образом, АФА как метод получения и стабилизации наночастиц имеет интересные перспективы применения для депонирования медикаментов, удобрений, ингибиторов горения, атомарных и молекулярных продуктов или их кластеров с целью пролонгации их действия или усиления функциональной активности.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ МЕДИЦИНСКОГО НАНОСОРБЕНТА ФАС

Г.А. Петухова, А.А. Ревина, С.А. Бусев, Л.А. Дубинина, В.В. Гурьянов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, г.

Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп 4.

E-mail: petukhova@phychе.ac.ru

Создание эффективных углеродных сорбционных наноматериалов для управляемых медицинских технологий, в частности для очистки плазмы крови от свободного гемоглобина, представляет весьма актуальную задачу. В этом случае углеродные наноматериалы не должны выделять в кровь пылевидных частиц и обладать гладкой поверхностью, не травмирующей форменные элементы крови. Применение в таких системах эффективных противопыльных фильтров недопустимо, поскольку они задерживают и коллоидные частицы крови.

Углеродные адсорбенты ФАС медицинского назначения, полученные на основе синтетического мономера фурфурола, являются практически беззольными, характеризуются уникально высокой механической прочностью (до 99,9%) и обладают развитой структурой сорбирующих нанопор (микро- и мезопор). Развитие пористой структуры адсорбентов ФАС в процессе активирования происходит только в результате возрастания объема сорбирующих микро-, супермикро- и мезопор. Для всех адсорбентов характерно отсутствие объема макропор. Модифицирование углеродных нанопористых адсорбентов с использованием металлических наночастиц – коллоидных агрегатов металлов диаметром 2-10 нм позволяет придать им селективные, каталитические и бактерицидные свойства.

В работе изучено влияние параметров пористой структуры на кинетику адсорбции наночастиц серебра (НЧ Ag) на поверхности пор образцов ФАС. В работе использовались НЧ Ag, полученные в лаборатории ООО «ЛАНАКОМ». Радиационно-химическое восстановление проводилось облучением γ -лучами растворов $Me^{n+}/H_2O/AOT$ /изооктан при концентрации АОТ, равной 0.15 М. Пористая структура исходных образцов ФАС изменялась в широком диапазоне. Предельный объем сорбирующих нанопор для исходных образцов ФАС изменялся в диапазоне от 0.48 до 2.35 см³/г, а удельная поверхность мезопор от 40 до 220 м²/г. Параметры пористой структуры исходных и модифицированных образцов ФАС были определены из изотерм адсорбции паров бензола при 293К, измеренных на высоковакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами чувствительностью около 20 мкг при нагрузке до 0,2 г в интервале относительных давлений от 10⁻⁶ до 1,0. Спектры оптического поглощения измеряли на спектрофотометре фирмы Hitachi U-3310, и измеряли изменение содержания НЧ Ag за счет адсорбции на поверхности адсорбентов.

Показано, что пористая структура ФАС заметно влияет на кинетику адсорбции НЧ Ag.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ АРАНОВИЧА

Н.А. Окишева, Т.О. Рябухова, И.К. Шумейко

*Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ.
413100, г. Энгельс. пл свободы, 17. natalia.okisheva@gmail.com*

В продолжение исследований по предвычислению свойств адсорбционных систем адсорбент – жидкие смеси компонентов различной химической природы приведены результаты расчетов адсорбционного равновесия, основанные на использовании простых решеточных моделей Оно-Кондо-Арановича [1,2]. Уравнение приведено в ранее опубликованных работах. В него входят параметры, которые характеризуют емкость монослоя, энергию взаимодействия компонентов с адсорбентом, энергию парных взаимодействий компонентов раствора, координационное число решетки (число связей одной частицы с соседним монослоем).

Используя расчетную программу, проведен расчет оптимальных параметров уравнения на основании экспериментальных данных и проведена оценка физической достоверности найденных параметров.

В качестве экспериментальных изотерм избыточной адсорбции были выбраны изотермы полученные авторами работы [3]: бензол – этилацетат и этилацетат – циклогексан на активном угле при 303 К.

Показано, что рассчитанные значения величин избыточной адсорбции практически полностью совпадают с величинами определенными экспериментально во всем диапазоне концентраций.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности построения изотерм адсорбции бинарных растворов с использованием уравнения Арановича на основе минимальной экспериментальной информации

1. Аранович Г.Л. Адсорбция растворов в лондоновском приближении взаимодействия адсорбат-адсорбент.// Ж. физ. химии. -1987. –т. 61, №2. – С. 447 – 452.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. –М.: Изд-во иностр. лит., 1963. –С.213 – 231.
3. Minka C. and A.L. Myers, *AIChE J.*, 19, 453 (1973)

РЕАГЕНТНАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Н.Ф. Федоров, М.А. Андреев, И.В. Андреева

Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет).

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

e-mail: sorbent@lti-gti.ru

Основной процесс технологии активного угля – процесс парогазовой активации в химическом плане представляет собой высокотемпературное взаимодействие твердого углеродсодержащего вещества и водяного пара. Альтернативный вариант, называемый химической активацией, уступает во многих отношениях процессу парогазовой активации. Поэтому, оправданны различные решения, направленные на интенсификацию процесса парогазовой активации.

Ранее нами совместно с Г.К. Ивахнюком и А.О. Шевченко была показана возможность ускорения процесса парогазовой активации за счет использования слабых электрических полей, налагаемых на перерабатываемую шихту, т.е. нереагентного воздействия на нее. Настоящее исследование посвящено оценке возможности реагентного воздействия на рассматриваемый процесс за счет использования водяного пара модифицированного различными солями.

Сходным материалом служил древесный уголь-сырец Сявского лесохимического предприятия. В качестве солевых добавок вводимых в воду использовались соли ряда веществ, эффективность применения которых в технологии активного угля было выявлено другими исследователями при осуществлении химической активации или же при использовании их в качестве каталитических добавок. Были взяты хлорид цинка и фосфаты щелочных металлов. Активацию проводили в лабораторной реторте при 800 °С, время экспозиции варьировалось от 1 до 12 часов, а концентрация солей в воде составляла от 2 до 10 %масс.

Сопоставление параметров пористой структуры (W_s , V_Σ , $V_{\text{макро}}$, $V_{\text{мезо}}$, $V_{\text{микро}}$, $S_{\text{уд}}$) и свойств активированных продуктов (адсорбционная активность по бензолу, по метиленовому голубому, по мелассе, по иоду) с таковыми у активного угля, полученного с использованием парогазовой активации чистым водяным паром выявило, что усложнение состава пара либо обеспечивает лучшие характеристики активного угля при меньшем времени активации (в случае введения в воду солей щелочных фосфатов), либо получать конечные продукты с сопоставимыми свойствами при существенном сокращении времени парогазовой активации (в случае использования хлорида цинка). Это свидетельствует о целесообразности дальнейшего, более обстоятельного, исследования предлагаемого приема интенсификации процесса парогазовой активации.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА AP-B ПРИ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА

В.В. Набиулин, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин*

Тверской государственный технический университет,
170026, г.Тверь, наб. Аф.Никитина, 22, e-mail: nabiulinvv@rambler.ru

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

В работе исследована зависимость относительной линейной адсорбционной деформации (адсорбционная и десорбционные ветви) микропористого углеродного адсорбента AP-B от давления паров бензола в интервале температур 255 – 353 К и давлений 1 Па - 14 кПа.

Как следует из рисунка, с ростом равновесного давления бензола сначала имеет место сжатие гранул адсорбента AP-B, которое, однако, с ростом давления сменяется расширением. С понижением температуры область сжатия адсорбента по давлению постепенно сужается, а при 255 К - вырождается.

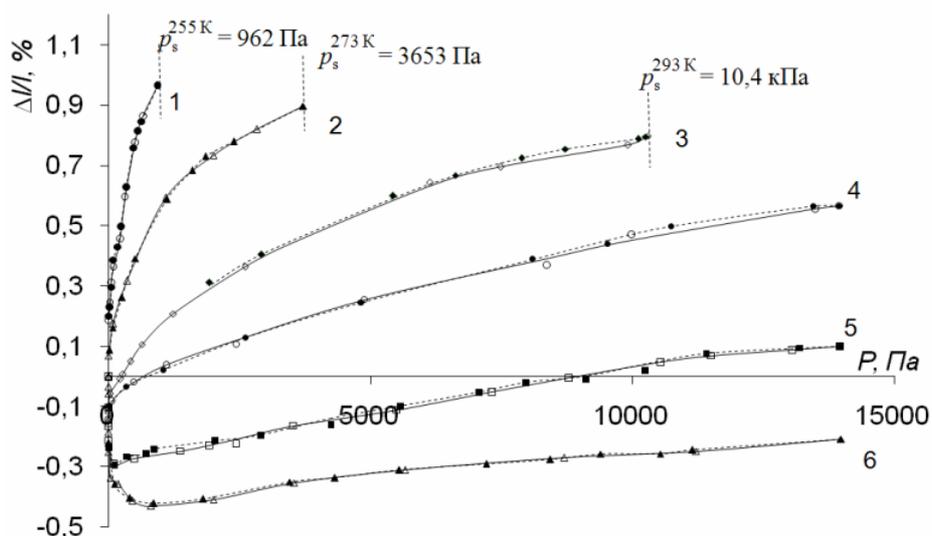


Рис. Зависимость относительной линейной адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента AP-B от давления паров бензола при температурах T , К: 1 – 255; 2 – 273, 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333; 6 – 353. Адсорбционные данные обозначены светлыми символами, десорбционные – темными. Линии - аппроксимационные кривые.

Величина максимального относительного сжатия адсорбента изменяется от 0,43 % до 0,015 % при соответствующем понижении температуры от 353 К до 273 К.

Эксперимент показал практически полное отсутствие гистерезиса адсорбционной деформации, что, по-видимому, связано с характеристиками пористой структурой адсорбента AP-B и жесткостью последнего.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 09-03-97550-р_центр_a

АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА АУК ПРИ АДСОРБЦИИ АЗОТА И КИСЛОРОДА

С.В. Потапов, А.А. Фомкин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: s_potapov@list.ru*

Адсорбционно-стимулированная деформация пористых твердых тел может оказывать существенное влияние на поведение термодинамических функций адсорбционных систем. Деформационный эффект наиболее ярко проявляется на микропористых адсорбентах, используемых в адсорбционных технологических установках. Адсорбционная деформация при высоких циклических нагрузках может способствовать разрушению адсорбента.

В работе измерена относительная адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК ($W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_0 = 29.0 \text{ кДж/моль}$; $x_0 = 0.41 \text{ нм}$) при адсорбции азота в интервале температур от 177.7 – 393 К и давлений 1 Па – 6 МПа и кислорода в интервале температур 273.1-393К и давлений 1 Па – 6 МПа для кислорода. За исключением небольшой начальной области ($p < 0.04 \text{ МПа}$) адсорбционно-стимулированная деформация АУК положительна и растет с увеличением давления во всем исследованном температурном интервале, достигая 0.25 % при 177.7 К для азота и 0,14% при 273.1 К для кислорода. В изобарных условиях деформация увеличивается с понижением температуры, при этом крутизна изотерм деформации резко возрастает. В области давлений меньших 0.05 МПа практически для всех температур имеется область сжатия, не превышающая 4% от величины максимальной деформации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 09-03-97550-р_центр_а

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ПРИ АДСОРБЦИИ КРИПТОНА И КСЕНОНА

С.В. Потапов, А.А. Фомкин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: s_potapov@list.ru*

Физико-химические свойства молекул адсорбата существенно влияют не только на термодинамические характеристики адсорбционных систем, но и на величину адсорбционной деформации адсорбента. Исследование адсорбционной деформации микропористых углеродных адсорбентов при адсорбции инертных газов открывает возможности корректной формулировки подходов к теории этого явления и разработки нанопористых селективных адсорбционных сенсоров состава газовых смесей.

В работе измерена относительная адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК ($W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_0 = 29.0 \text{ кДж/моль}$; $x_0 = 0.41 \text{ нм}$) при адсорбции криптона и ксенона в интервале температур от 177.7 – 393 К и давлений 1 Па – 6 МПа. В большей части интервала изменения равновесных давлений адсорбционная деформация АУК положительна и растет с увеличением давления. Наибольшая величина расширения достигает ~0.5 % при 177.7 К для криптона и 0,62% при 216.2 К для ксенона. С понижением температуры адсорбционная деформация увеличивается, а крутизна изотерм деформации резко возрастает. При давлениях меньше ~0.05 МПа на изотермах адсорбционной деформации обнаружена область сжатия. Максимальная величина сжатия адсорбента не превышает ~3% от величины максимальной деформации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, (Проект № 09-03-97550-р_центр_а).

ВОЛНОВАЯ СОББОСТРИКЦИЯ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА AP-B ПРИ АДСОРБЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ *n*-ГЕКСАН/*n*-НОНАН ИЗ ПОТОКА ГАЗА НОСИТЕЛЯ АЗОТА

В.В. Набиулин, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин*, А.В. Школин*, Г.А.Петухова*

*Тверской государственной технической университет,
170026, г.Тверь, наб. Аф.Никитина, 22, e-mail: nabiulinvv@rambler.ru
* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН*

При адсорбции смеси веществ из газа носителя, избирательность адсорбции компонентов и различие коэффициентов диффузии в микропорах, приводят к возникновению волн адсорбционной деформации - волновой сорбострикции (ВСС).

В работе исследована ВСС микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции смеси паров *n*-гексана и *n*-нонана из потока газа носителя азота при температуре 473К. Перед началом измерений адсорбент в виде столбика длиной 183 мм, составленного из шлифованных торцами цилиндрических гранул диаметром 3.4 мм, помещали в поток газа-носителя азота со скоростью 2 см³/с и выдерживали при температуре 523 К в течение 4 часов. Смесь *n*-гексан/*n*-нонан (50%/50%об.) готовили в жидком виде и вводили в газ носитель азот путем испарения в испарительной камере газового хроматографа ЦВЕТ-100.

На рисунке представлены зависимости величин относительной линейной адсорбционной деформации адсорбента от времени при адсорбции *n*-гексана и *n*-нонана из потока газа носителя азота. Время между регистрацией точек - одна секунда.

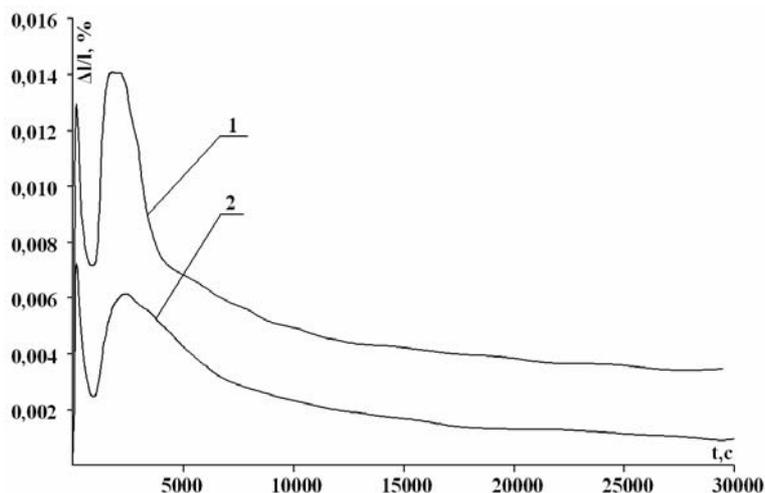


Рис. Изотермы волновой сорбострикции углеродного адсорбента AP-B при адсорбции бинарной смеси *n*-гексан/*n*-нонан (50%/50%об) из потока газа носителя азота при расходе 2 см³/с и температуре опыта 473К. Кривые соответствуют количествам вводимых жидких смесей, мл: 1-0,25; 2-0,2.

Анализ показал, что времена деформационного отклика (ВДО), соответствующие максимуму деформации, при адсорбции смеси коррелируют с ВДО индивидуальных компонентов: левый соответствует *n*-гексану, правый - *n*-нонану. Величины максимумов деформации индивидуальных веществ выше на 10-20% ,чем в смеси при одинаковых объемах вводимых веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 09-03-97550-р_центр_а

APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS TECHNIQUE IN ACTIVATED CARBON PRODUCTION AND CHARACTERIZATION

Ion Dranca, Tudor Lupascu, Oleg Petuhov

*Institute of Chemistry, Academy of Sciences
3 Academiei Str., Chisinau, Moldova MD2028
drancai@yahoo.com*

Several current research programs at the Chisinau Institute of Chemistry relate to the development of activated carbons (ACs) from peach and plum stones-based. Preparation of activated carbons involves thermal processing steps that include preoxidation, pyrolysis and activation. Reaction time, temperature and gas composition during these processing steps ultimately determine the nature of the activated carbon produced. Thermal analysis plays a significant role in developing carbons by providing fundamental and engineering data that are useful in carbon production and characterization for process development.

The TGA, DTG and DTA methods were used for the investigation of some waste agricultural products, such as grape seeds, walnut shells, plum and peach stones, which can serve as raw materials for the production of active carbons. It was demonstrated that thermo analytical methods are appropriate to study the thermal characteristics of the above wastes and the data obtained can be applied to the technological processes of active carbon preparation [1].

ACs are widely used as adsorbents for the purification of gases, drinking water, and industrial waste fluids in general. Both their adsorption capacity and selectivity for specific environmental pollutants can be tailored by modifying their pore structure and surface chemical properties. Oxidation and impregnation treatments of ACs result in sorbents with selected properties and reduced surface areas. In this work, to investigate the effects of these methods on both the porous structure and surface chemistry, activated carbons derived from peach stones were oxidized with concentrated nitric acid and then impregnated with inorganic salts of iron and copper. The thermal behavior of unmodified and chemically modified ACs was investigated by thermo gravimetric analysis (TGA). TGA/DTG studies were used to obtain information about adsorbate-adsorbent interactions of the activated carbons saturated with adsorbates with different polarities (water, *n*-butanol and *n*-heptane). The temperature domain in which desorption occurs depends on the interaction between the adsorbate molecules and the carbon surface, where this interaction is stronger for non-polar or weakly polar adsorbates than for polar adsorbates[2].

[1]. T. Lupascu, I. Dranca, V. T. Popa, M. Vass, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2001) 63, 855-863.

[2]. M. Mercedes Maroto-Valer, Ion Dranca, Tudor Lupascu, Raisa Nastas, *Carbon* 2004, 42,265

МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ КОКСОВОЙ ПЫЛИ

Андриянцева С.А*., А.В. Бондаренко*, Г.А. Петухова**

**Липецкий государственный технический университет, 398600 г. Липецк
, ул. Московская, д. 30. E-mail: antonina_vlad@lipetsk.ru ; тел: (4742)328221*

***Институт физической химии РАН (ИФХ РАН им. А.Н. Фрумкина), 119991,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31. E-mail: petukhova@phycbe.ac.ru*

Для понимания закономерностей возникновения и развития пористой при химической активации углеродных материалов необходима экспериментальная оценка морфологии поверхности. Такую информацию возможно получить при использовании метода атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В докладе представлены результаты исследований морфологии поверхности углеродных материалов, полученных термохимической обработкой коксовой пыли (КП), что позволило проследить влияние способа активации на формирование поверхности. Образцы получены выдержкой КП в концентрированной щелочи (КП-КОН), сернокислотной обработкой при различных температурах (КП- H_2SO_4 -180°C, КП- H_2SO_4 -400°C), а также выдержкой предварительно окисленного материала при 950°C (КП- H_2SO_4 -950°C) и при 750 °C с добавлением карбоната кальция (КП- $CaCO_3$ -750°C).

Микроскопические исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе модели Solver P47 PRO в полуконтактном режиме на сухих образцах. Сканирование осуществляли в двух взаимноперпендикулярных направлениях. Результаты представлены собой геометрические образцы (режим «топографии») в виде двумерных и трехмерных цифровых изображений поверхности. На АСМ изображениях проводили различные сечения, вдоль которых строился профиль поверхности.

Результатом эксперимента явилось комплексное исследование морфологии поверхности углеродных материалов, которое позволило визуализировать различия в структуре поверхности исходной и активированной коксовой пыли. На основании полученных продольных и поперечных профилей образцов были отражены параметры шероховатости поверхности углеродных материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ (ЭНЗИМОПОДОБНЫХ) СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Е.В.Глевацкая, О.Н.Бакалинская, Н.Т.Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, г. Киев-164, bakalin@isc.gov.ua*

Развитие нанотехнологий открывает новые возможности в биомедицине (биокатализ, биосенсоры, транспортирование лекарств). Среди наноматериалов лидирующее место занимают нанотрубки и графены. Благодаря своим уникальным механическим, физическим и химическим свойствам нанотрубки активно используются в качестве катализаторов, а графены, обладающие уникальными электрофизическими свойствами, могут проявлять высокую активность в окислительно-восстановительных (оксидоредуктазных) реакциях.

Целью данной работы было исследование, сравнение и количественная оценка каталитических свойств многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), их модифицированных форм (окисленные УНТ_{ок} и азотсодержащие УНТ_N), а также однослойных и многослойных оксидов графена (ОГО и МГО) в модельной реакции разложения перекиси водорода, в зависимости от рН. Выбранная реакция моделирует процессы разложения перекисных соединений в организме человека. Количественную оценку проводили с использованием законов кинетики ферментативного катализа, определяя константу Михаэлиса-Ментен.

УНТ и УНТ_{ок} проявляют сравнительно низкую активность (табл.1). Увеличение рН увеличивает активность УНТ, но уменьшает таковую УНТ_{ок}. Введение азота в УНТ на порядок повышает активность, приближая к таковой фермента каталаза, особенно в интервалах рН 4,4-7,8 и превосходя ее в слабощелочных растворах.

Каталитическая активность МГО, также как и УНТ, с ростом рН увеличивается и при рН 7,7 превышает активность последних в 5 раз. Активность ОГО высока, мало зависит от рН среды, близка к таковой азотированных нанотрубок, сопоставима с активностью фермента. Высокая активность УНТ_N и ОГО в реакции электронного типа делает их перспективными для применения в биомедицине.

Значение константы Михаэлиса-Ментен ($K_m \cdot 10^3$ моль)

Объекты	рН			
	4,4-4,8	5,3-5,8	6,6-6,8	7,6-7,8
УНТ	600	500	490	410
УНТ _{ок}	445	500	505	570
УНТ _N	75	45	40	20
ОГО	50	80	35	70
МГО	455	385	105	85
Каталаза	30	25	25	40

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА РАЗВИТИЕ МИКРОПОРИСТОСТИ

Т.И. Гуляева, О.Н. Бакланова*, В.А. Дроздов, О.А. Княжева,
Г.Г. Савельева, Н.Н. Леонтьева, А.В. Лавренев, В.А. Лихолобов****

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

** -Омский государственный технический университет,*

*** -Омский научный центр СО РАН,*

644040, Омск, Нефтезаводская, 54, E-mail: gulyaeva@ihcp.oscsbras.ru

Создание микро-мезопористых углеродных носителей для получения селективных катализаторов в жидкофазных процессах нефтехимии и тонкого органического синтеза является актуальной задачей, поскольку для достижения высокой селективности и стабильности их работы требуется эффективная микропористость, химическая чистота и высокая прочность материалов при развитой общей пористости.

В данной работе приведены результаты модифицирования исходных мезопористых углеродных систем на основе технического углерода (саж) различного строения, в том числе углерод-углеродных композитов типа «Сибунит» с целью развития области микропор.

В качестве модифицирующих компонентов выбраны фурфуроловый спирт (ФС) и его растворы в бензоле (ФС-С₆H₆) и в воде (ФС-Н₂O). Модификацию исходных углеродных мезопористых систем проводили двумя основными способами: 1) нанесение полимерного модификатора на удельную поверхность углерод-углеродного композита с последующей термообработкой в инертной и окислительной газовых средах, приводящей к формированию поверхностного микропористого углеродного слоя; 2) введение модификатора в качестве дисперсионной среды в состав пластичной композиции, содержащей технический углерод (сажа определенного размера), ее дальнейшая экструзия через фильеру ($\phi=0,6$ мм) и многостадийная термообработка в инертной, а затем в окислительной газовых средах. В данном способе модифицирования развивается удельная однородная микропористость материала.

Важным моментом в работе является обобщение имеющихся подходов к анализу микропор в микро-мезопористых объектах на основе сравнительного метода (t -, α_s - и др.), выбора стандартных изотерм на углеродных материалах (графитированные, неграфитированные сажи), теории объемного заполнения микропор, а также статистических типа НТФСП, развитых ранее в основном, для активных углей.

ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Ю.Г.Кряжев, В.А.Лихолобов

*Омский научный центр СО РАН, Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.*

E-mail: kriaghev@ihcp2.oscsbras.ru

Рассматриваются различные подходы к решению задачи синтеза углеродных адсорбентов с заданными морфогией и параметрами пористой структуры, которые могут явиться альтернативой общепринятым способам получения пористого углерода, основанных на трудно контролируемых процессах термопревращений органических прекурсоров с образованием набора углеродных структур.

Одна из моделей, описывающих взаимосвязь структуры и свойств пористых углеродных материалов (ПУМ), основана на учете размеров, конфигурации и взаиморасположения первичных графитоподобных кристаллитов, различий в характере их поверхности (базальные и боковые плоскости; поверхности, образованные ступенчатым расположением слоев), и характера дефектов в графеновых слоях и их упаковке.

Обосновывается возможность управления процессами формирования ПУМ с использованием различных приемов введения полисопряженных структур (ПСС) в полимерные или другие прекурсоры углеродных материалов. Благодаря повышенной термостабильности, ПСС способны сохранять свою морфологию при термопревращениях исходного органического сырья. Тем самым появляется возможность предопределять строение, размеры и взаимное расположение структурных элементов углеродного материала, вводя добавки ПСС или способствуя их росту на ранних стадиях формирования углеродных структур. Иллюстрацией плодотворности такого подхода является получение углеродного волокна оригинальной морфологической структуры типа "матрица-фибриллы" на основе полимерно-пековых композиций.

Развитие исследований в области разнообразных форм наноразмерного углерода открывает пути дизайна нового поколения ПУМ – углерод-углеродных композитов, свойства которых определяются природой углеродных наночастиц и пористой матрицы, в которой они распределены.

На ряде примеров показана эффективность использования указанных принципов в процессах получения углеродных материалов и возможности регулирования параметров их пористой структуры и химических свойств поверхности, включая создание селективных сорбентов и катализаторов.

STRUCTURAL PARAMETERS OF ACTIVATED CARBONS ENRICHED WITH HETEROATOMS

Marina Tcaci, Petuhov Oleg, Raisa Nastas, Tudor Lupascu

*Institute of Chemistry of Academy of Sciences of Moldova, 3, Academiei str., Chisinau,
MD-2028, Republic of Moldova (E-mail: marina.tcaci@yahoo.com)*

Active carbons gained significant interest as catalysts and catalyst supports on oxidation of hydrogen sulphide, and sulphur dioxide, decomposition of hydrogen peroxide and oxidation of some organic compounds due to their high surface area, high chemical stability and favourable price. The catalytic performance of carbons can be significantly improved by introducing foreign atoms, such as nitrogen and oxygen.

Activated carbons of nuts shells origin (CAi) were used in this study. Before modification with urea, samples of carbons were oxidized with 36% H₂O₂. To introduce nitrogen groups, the oxidized carbons (CAO) were treated with urea. The samples impregnated with urea were heated in nitrogen at 500°C (CAON5) and 800°C (CAON8).

The elemental analysis shows a significant increase in nitrogen content for oxidized samples after modification with urea. As expected, the nitrogen content is lower for samples treated at a higher temperature. The nitrogen species formed at a lower temperature such as amines, amides, nitriles are not stable at higher temperatures or are transformed into more stable species such quaternary and pyridine types. After treatment at 800°C quaternary and pyridine type nitrogen are expected to be present in the carbons.

Parameters of porous structure, calculated from nitrogen adsorption isotherms.

<i>Sample</i>	S_{BET} , m^2/g	C_{BET}	V_s , cm^3/g	V_{me} , cm^3/g	V_{mi} , cm^3/g	R_{mi} , nm	E_a , kJ/mol
CAi	1065	1027	0.709	0.434	0.27	0.618	19.26
CAO	811	2797	0.334	0.025	0.31	0.580	20.55
CAON5	847	1410	0.465	0.020	0.27	0.592	16.04
CAON8	726	2217	0.325	0.063	0.26	0.616	20.59

The applied treatments changed the porosity of the samples. Oxidation resulted in a 25% decrease of the surface area as a result of pore walls and micropores blockage by functional groups. These modified activated carbons are supposed to be used for treatment of sulphurous water.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНАМИ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ОТ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

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

Наличие ароматических углеводородов в моторных топливах, идущих на окисление, недопустимо вследствие того, что эти углеводороды, окисляясь, переходят в соединения, являющиеся ингибиторами процесса.

Деароматизация нефтяных продуктов может быть осуществлена с большей или меньшей степенью полноты различными способами, например обработкой серной кислотой, гидрогенизацией, азеотропной и экстрактивной перегонкой, экстракцией растворителями, разделением адсорбентами и другими способами. В данной работе рассматривается процесс деароматизации нефтяных продуктов адсорбционным методом. Очистке подвергалась смесь *n*-алканов C₁₀-C₁₃, с содержанием ароматических соединений 0,12 %. Проведенные исследования показали значительное преимущество сферического цеолита NaX над цеолитами других марок, активными углями и силикагелями.

В представленной работе показано, что введение фуллеренов в количестве 2-5 мкг/г в цеолит NaX позволяет значительно повысить (в 1,5-2,0 раза) адсорбционную емкость цеолитов по ароматическим соединениям из предельных углеводородов.

Исследование процесса адсорбции в проточном режиме также показывает, что нанесение фуллеренов на цеолит NaX приводит к увеличению глубины очистки предельных углеводородов и к увеличению в 2-3 раза динамической сорбционной емкости цеолита, что указывает на значительное преимущество использования модифицированных фуллеренами адсорбентов в динамических условиях. Исследование работы материала в циклах (более 10 циклов) показывает, что оптимальным способом регенерации адсорбента, позволяющим максимально сохранить его поглотительные свойства, является обработка подкисленным (рН=3,5-4,0) водяным паром.

СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ФУЛЛЕРЕНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ, УПРАВЛЯЕМЫЕ СВЕТОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

**Е.А. Спиридонова, В.В. Самонин, М.Л. Подвязников
А.Г. Голубев, И.В. Власов**

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

В работе исследуется возможность осуществления процессов сорбции, управляемых внешними воздействиями различной природы, на фуллеренсодержащих материалах. Наиболее интересным направлением в данной области можно считать управление процессами сорбции с использованием светового воздействия.

Проведение такого процесса возможно благодаря уникальным свойствам фуллереновых материалов. В настоящей работе использовали фуллерит (C_{Σ}) с содержанием фуллерена C_{60} – 78 % (масс. д.) и фуллереновые сажи, производства ЗАО «ИЛИП», г. Санкт-Петербург с содержанием C_{Σ} от 4,2 до 12% (масс. д.). Данные материалы характеризуются различной сорбционной способностью в зависимости от условий освещения, в частности от длины волны падающего на материал света и интенсивности освещения. В качестве материала сравнения использовали активный уголь, на котором эффект влияния света на сорбционную емкость не наблюдается. Величина адсорбции на фуллеритах C_{60} и C_{Σ} при освещении видимым светом увеличивается в 2,5 – 10 раз. По всей видимости, это явление связано с обратимой полимеризацией фуллеренов в фуллерите с изменением степени упорядоченности фуллеренов в кристаллической фазе фуллерита.

Для проведения управляемых процессов адсорбции созданы сорбционные устройства на базе композиционных сорбционно-активных материалов состава фуллереновая сажа – фторполимерная эмульсия, сохраняющие влияние освещения на сорбционную емкость материалов. Изучение таких процессов сорбции с использованием сорбционных устройств, включающих световоды с нанесенным на их поверхность слоем, показало, что освещение сорбирующих материалов посредством передачи излучения через торцевую часть световодов позволяет повысить сорбционную емкость композитов на основе фуллереновой сажи в 1,4 – 1,9 раза.

Подобный эффект может быть использован, в частности, в хроматографической технике при конструировании концентраторов паров органических веществ из газовых сред. Такой прием позволяет осуществлять десорбцию органических соединений из адсорбента без использования термической нагрузки, ведущей в ряде случаев к деструкции адсорбата.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА ВВЕДЕНИЕМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ

И.В. Аникеева, Ю.Г. Кряжев

*Омский научный центр СО РАН,
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.
E-mail: krieghev@ihpp.oscsbras.ru*

Наноглобулярный углерод (НГУ) является многотоннажным промышленным продуктом (технический углерод, сажа), применяемым в качестве наполнителей эластомеров и других полимеров. Перспективным новым направлением является использование НГУ для получения адсорбентов композиционной структуры. В частности, освоен опытно-промышленный выпуск адсорбентов и носителей катализаторов типа Сибунит, обладающих высокими прочностными характеристиками и своеобразной морфологией [1] и получаемых путем уплотнения НГУ пироуглеродом с последующей окислительной активацией.

Данная работа посвящена исследованию возможности реализации двух подходов к расширению ассортимента пористых материалов на основе НГУ - модификация НГУ встраиванием в его структуру гетероатомов и получение новых композиционных материалов введением НГУ в различные полимерные и углеродные матрицы.

Нами осуществлена модификация НГУ азотсодержащими добавками при термоокислительном пиролизе аэрозоля углеводородного сырья (каталитического газойля). Эксперименты проводились на лабораторной установке с трубчатым кварцевым реактором. «Стартовая» температура процесса в реакторе составляла 1200 °С. В качестве модифицирующих добавок были выбраны азотсодержащие алифатические, ароматические и гетероциклические соединения (амины, оксимы). При введении в сырье до 20% масс. указанных добавок были получены образцы НГУ с содержанием азота до 1,2 % масс. В результате модификации не наблюдалось существенного изменения структуры НГУ согласно данным спектроскопии КР и рентгенофазового анализа, размера углеродных частиц (по данным оптической микроскопии) и стандартных технологических показателей НГУ, используемых в производстве технического углерода.

Была показана возможность получения наноструктурированных углерод-углеродных композитов типа «НГУ - микропористая аморфная углеродная матрица» путем введения НГУ в углеродобrazующую полимерную матрицу с последующей термообработкой.

Список литературы:

1. Г. В. Плаксин. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития.— 2001.- № 9.- С.609-620.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН, МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Ю.В. Смирнов¹, А.Н. Васильева², Е.К. Баранова², А.А. Ревина²,
Нгуен Хунг Чан³, Э.Г. Раков³

¹Московский энергетический институт (Технический университет), студент

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, РФ, г. Москва, Ленинский пр., д.31
revina@mail333.com, ele2456@yandex.ru;

³РХТУ им. Д.И. Менделеева; rakov@rctu.ru

Быстрый рост производства и расширение областей применения и назначения функциональных углеродных наноматериалов обусловлен, прежде всего, уникальными свойствами и их полифункциональной активностью. Другая причина - принципиальная возможность создавать в массовом масштабе наноматериалы с помощью методов, давно практикуемых в фундаментальных научных исследованиях и полупромышленных установках. За последние десятилетия созданы композиты на основе промышленных углеродных наноматериалов (электропроводные композиты, композиты для защиты от электромагнитных излучений, ударопрочные композиты); электроды литий-ионных химических источников тока; электроды суперконденсаторов; электроды топливных элементов; в виде нанобумаги - фильтры для агрессивных сред; в виде коллоидных растворов - ограничители лазерного излучения, базирующихся на особых химических, тепловых, механических, электронных, оптических и других уникальных свойствах УНВ. Сегодня в мире производят сотни тонн УНВ в год, однако только некоторые зарубежные фирмы выпускают высококачественную продукцию.

В России одними из первых стали выпускать трубки и волокна на лабораторных установках в академических и учебных институтах. К ним относятся ИПХФ РАН, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева и МГУ им. М.В. Ломоносова и др. Российские ученые видят меры по сокращению существенного отставания не только в том, чтобы поднять промышленное производство наноматериалов, но больше за счет высоких технологий, приводящих к улучшению физико-механических свойств, получению модифицированных, активированных нанопродуктов с одновременным тестированием и испытанием «на линии» свойств и качества продукции.

Метод получения углеродных УНВ пиролизом метана по оригинальной технологии на непрерывно действующем лабораторном реакторе может быть масштабирован. Технология при изменении состава катализаторов и условий процесса позволяет получать УНВ диаметром 20 - 60 нм и длиной от долей микрона до нескольких микрон, содержат внутреннюю полость с перегородками, состоят из вложенных друг в друга искаженных конусов с графеновыми стенками. Плотность УНВ $\sim 2 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$, проводят электрический ток, содержат $\sim 2\%$ золы и могут быть очищены до $< 0.5 \text{ мас.}\%$.

В докладе будут представлены результаты по влиянию природы металлов наноразмерных частиц (Pt, Pd, Fe, Ag) на кинетику адсорбции на поверхности УНВ. Будет проведено сравнение влияние химического модифицирования и радиационно-химического модифицирования на адсорбционные свойства наночастиц металлов. Новые наноматериалы, состоящие из УНВ и металлических наноструктур перспективны для применения в качестве сорбентов водорода, электрокатализаторов топливных элементов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 09-08-00758

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА

Е.А. Киселева, Г.И. Раздьяконова, В.Е. Канн*

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск,
Нефтезаводская, 54. e-mail: Lacsum@ihcp2.oscsbras.ru*

**Омский филиал Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО
РАН, 644018 г. Омск, ул.5 Кордная, 29*

Целью работы являлось сравнение кристаллографической упорядоченности ряда образцов дисперсного углерода с помощью метода комбинационного рассеяния (КР). Объектами исследования служили образцы технического углерода глобулярного строения марок N121, N 220, N326 и K 354 со среднеарифметическими диаметрами глобул 18, 25, 30 и 35 нм соответственно. Исследование КР проводилось на спектрометре RFS-100/s (Bruker) при возбуждении лазером Nd:YAG с длиной волны 1,064 мкм и разрешением 3 см⁻¹. Обработка спектров КР, их сглаживание и разложение с использованием функции Лоренца [1] в диапазоне 800-1800 см⁻¹, осуществлялась с помощью программы *Analysis*.

При разложении спектров КР образцов дисперсного углерода основной компонент D-полосы определялся в области частот 1285 -1300 см⁻¹, компонент G-полосы – в области частот 1591-1594 см⁻¹. Так же в данных образцах отчётливо определяется дополнительный компонент КР (D_a) в области частот 1450-1500 см⁻¹, обусловленный наличием в структуре фрагментов микрокристаллитов [2]. По соотношению интегральных площадей пиков D-, D_a-, и G-полос, характеризующих кристаллическую (G-полоса) микрокристаллическую (D_a) и аморфную (D-полоса) фазы к их сумме, рассчитывали доли (Д) каждого компонента фаз в частицах дисперсного углерода [1,3]: $D = I_D / (I_D + I_{D_a} + I_G)$.

Оказалось, что Д зависит от диаметра глобулярных частиц дисперсного углерода и сильно различается у продуктов разного способа производства. Так в продукте K 354, получаемом в диффузионном пламени, преобладает доля аморфной фазы, характеризуемой D-полосой в спектре КР. В образцах дисперсного углерода печного способа производства структурные различия выражены значительно слабее, а в спектрах их КР возрастает доля микрокристаллического (D_a) компонента, что свидетельствует об эволюционном характере кристаллизационного процесса в глобулах.

Библиографический список

1. J.-B. Donnet, A Santini, D. Maafa, H Balard et all // Rubber Chemistry and Technology, 2006; v.79, No. 1, P. 120
2. M. Nakamizo, R. Kammereck, P.L. Walker Jr. //Carbon, 1974, v. 12, No.3, P. 259.
3. T. W. Zerda, W. Xu, A. Zerda, Y. Zhao, R. B. Von Dreele //Carbon, V. 38, No.3, 2000, P. 355.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

В.А. Домрачева, Е.Н. Вещева

*Иркутский государственный технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83
e-mail: domra@istu.edu*

Существуют различные методы для извлечения из сточных вод и техногенных образований тяжелых металлов, но наиболее перспективным является сорбционный, который позволяет утилизировать ценные компоненты, содержащиеся в отходах. Необходимо создание углеродных сорбентов (УС), обладающих развитой пористой структурой и высокими прочностными свойствами. С целью повышения сорбционной емкости УС, формирования различных сорбционных центров и регулирования соотношения транспортных и сорбирующих пор применяется химический дизайн поверхности адсорбентов. Для этого авторы использовали химическое модифицирование поверхности.

Перспективным сырьем для получения УС являются бурые угли Иркутского бассейна. Выбор исходного сырья определялся его природными и физико-химическими свойствами. УС получали по классической схеме, включающую карбонизацию и парогазовую активацию.

Модифицирование УС можно проводить разными методами: окисление азотной кислотой, серной кислотой, пероксидом водорода и др. Особое внимание заслуживает модифицирование сорбентов сульфированием. Предварительными опытами установлено, что сульфированные сорбенты, являются селективными по отношению к ионам ртути (II).

В качестве модифицирующего агента использовали олеум с концентрацией SO_3 20%. Соотношение УС и олеума, интервал температуры обработки УС олеумом, а также время в течение которого проводили модифицирование были определены экспериментально. Перед обработкой УС олеумом дополнительно осуществляли предварительную обработку его дихлорэтаном (ДХЭ). Роль ДХЭ заключалась в ослаблении межфрагментных и внутривфрагментных невалентных связей, разрыхлении структур и раскрытии пор.

Полученный УС, при сульфировании его в оптимальных условиях, обладает суммарной пористостью - $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$, активностью по йоду - 45 %, активностью по МГ - $12,8 \text{ мг}/\text{г}$, механической прочностью - 62,1 %, насыпной плотностью - $0,47 \text{ г}/\text{см}^3$. Сорбционная емкость по ионам металлов составляет, мг/г: свинца(II) – 48,4; кадмия(II) – 17,8; цинка(II) – 10,8; ртути(II) – 21,5.

В процессе обработки УС олеумом происходят реакции окисления, в результате которых образуются карбоксильные, фенольные и др. группы. Образование дополнительных кислотных групп SO_3H , COOH , OH позволяет получить модифицированный УС, обладающий высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ, СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

О.И. Рандин

*Иркутский государственный технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83*

В настоящей работе были выполнены квантово-химические расчеты электронного строения комплексных ионов серебра с использованием методов *ab initio* с учетом влияния электростатического поля растворителя в приближении SCRF, программный комплекс Gaussian-94. Учет влияния эффектов растворителя позволил достичь качественного согласия рассчитанного ряда энергии деформации координационной связи ΔE (табл.1) с экспериментально установленным рядом устойчивости комплексов серебра ($NCS \sim Cl < Br < I << CN$). Эффективные заряды на атоме серебра q_{Ag} в рассматриваемом ряду изменяются от +0,582 у цианидного до +0,230 – у тиомочевинного комплексов. Поэтому можно говорить лишь о "формальной" степени окисления серебра +1 в составе комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$. Таким образом, результаты физических методов исследования, показывающие, что серебро сорбируется в частично или полностью восстановленной форме, на самом деле подтверждают сорбцию серебра в составе комплексного иона.

Методами квантовой химии *ab initio* выполнены расчеты энергии взаимодействия сорбирующей поверхности и комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$ и оценено влияние на энергетику процесса некоторых особенностей структуры сорбента.

Для всех исследованных потенциальных энергетических поверхностей в области расстояний между кластером и комплексным ионом от 5,6 до 6,1 Å имеют место локальные стационарные состояния. Второе, более глубокое стационарное состояние располагается в области 2,6-3,2 Å характерное для водородных связей. Устойчивость этих состояний различается по энергии взаимодействия (ΔE) на 16,7-24,2 кДж/моль. Область переходного состояния находится в интервале 4,1-4,5 Å. Активационные параметры (E_a) переходов из локального в глобальное стационарное состояние изменяются от 8,0 до 15,9 кДж/моль.

Результаты согласуются с экспериментально определенными значениями изостерической теплоты сорбции (20,92 кДж/моль) и энергии активации (14,97 кДж/моль) цианидного комплекса серебра.

Экспериментально установленное различие изостерической теплоты сорбции при малых и больших степенях заполнения сорбента, объяснимо с позиций различной степени влияния на энергетику процесса сорбции двух соседних стенок, в первую очередь заполняются поры, размеры которых соизмеримы с двойным расстоянием для глобального стационарного состояния системы сорбент – комплексный ион, затем заполняются поры, для которых влияние соседних стенок менее выражено.

ФАКТОРЫ ВЛИЯЮЩИЕ НА АДСОРБЦИЮ ДИЦИАНОАУРАТНОГО АНИОНА АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ

Р.И. Ибрагимова^{1,2}, Н.В. Воробьев-Десятовский², Д.А. Пичугина³

1- Санкт-Петербургский Государственный Университет Технологии и Дизайна, 191186, СПб, ул. Большая Морская, 18. E-mail: rimta.fizchem@gmail.com.

2-ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург, e-mail: Vdesjatovsky@polymetal.spb.ru

3-Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова

Показано, что при адсорбции дицианоауратного аниона на поверхности активированного угля (АУ) первичными центрами адсорбции являются карбеноподобные структуры. Последние образуются в результате взаимодействия АУ с водой в присутствии растворенного кислорода.

Дальнейшее взаимодействие между поверхностью АУ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ происходит за счет его присоединения к карбеновым центрам при этом существуют два процесса первичного взаимодействия. Первый из них реализуется при низких концентрациях дицианоауратного аниона в растворе в этом случае более энергетически выгодным является присоединение с окислительным замещением одного из цианидных лигандов в составе линейного аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, в результате образуется центр $=\text{C}:\text{AuCN}$, являющийся первичным центром адсорбции. Второй процесс реализуется при высоких концентрациях $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и сводится к образованию соединения, которое условно можно написать в виде $\{=\text{C}:\text{Au}(\text{CN})_2\}^-$. Такие первичные взаимодействия подтверждается как квантово-механическими расчетами, так и косвенно экспериментальными методами.

Дальнейшее взаимодействие между одной из образовавшихся структур и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ происходит за счет ауروفильных взаимодействий между одним из первичных центров и, находящимися в фазе раствора, мономерами или олигомерами дицианоауратного аниона. Это приводит к образованию олигомерной структуры на поверхности АУ: $=\text{C}:\text{AuCN} + \text{Au}(\text{CN})_2^- \leftrightarrow =\text{C}:\text{AuCN}-\text{Au}(\text{CN})_2^-$ или $\{\text{C}:\text{Au}(\text{CN})_2\}^- + \text{Au}(\text{CN})_2^- \leftrightarrow \{=\text{C}:\text{Au}(\text{CN})_2\}^- - \text{Au}(\text{CN})_2^- - \text{Au}(\text{CN})_2^-$. Возможность такой схемы адсорбции подтверждается квантово-механическими расчетами и экспериментальными данными. Стабилизация олигомерной структуры анионов происходит за счет электростатических взаимодействий между отрицательно заряженными анионами олигомеров и катионами, адсорбированными на кислотных центрах АУ. С этим, по-видимому, связано увеличение сорбционной емкости АУ и улучшение кинетических характеристик угля по отношению к дицианоауратному аниону при замене однозарядного катиона Na^+ на двухзарядный катион Ca^{2+} в растворе, из которого происходит адсорбция.

Главным фактором, влияющим на адсорбцию дицианоауратного аниона активированным углем, по-видимому, является способность активированного угля к образованию карбеновых центров на поверхности адсорбента.

В докладе будут также рассмотрены влияние на адсорбцию $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$: концентрации растворенного кислорода, поверхностных «элементов-примесей», концентрация цианидного аниона и другие факторы.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАССЧИТАННЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УДЕРЖИВАНИЯ АМИНОКИСЛОТ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Кузнецова Е.С., Ульянов А.В., Буряк А.К.

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4. e-
mail:eskuznetsova8@yandex.ru*

Для успешного разделения аминокислот, пептидов и белков в сложных смесях, а также при идентификации аминокислот в различных биообъектах и определения пептидной последовательности белков необходимо изучение особенностей электронного строения и геометрической структуры отдельных аминокислот, выявление характерных для них общих структурных закономерностей, а также изучение их адсорбционных свойств и хроматографического поведения. Целью работы является определение теоретически и экспериментально термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) и хроматографического поведения аминокислот и их ассоциатов на углеродных сорбентах.

Молекулярно-статистическим методом рассчитаны ТХА на ГТС для аминокислот и их ассоциатов с трифторуксусной (ТФУ) и нонафторпентановой (НФПК) кислотами, которые часто являются компонентами элюента. Сравнительный анализ ТХА ассоциатов молекул и исходных соединений показывает, что значения константы Генри больше для ассоциатов аминокислот, чем для молекул исходных аминокислот. Показано, ТХА ассоциатов возрастают с увеличением углеродной цепи исследуемых соединений: значения константы Генри и теплоты адсорбции ассоциата глицина с НФПК больше, чем ТХА ассоциата глицина с ТФУ.

Методом ВЭЖХ проведен анализ удерживания ароматических и гетероциклических аминокислот на углеродном сорбенте Гиперкарбе в обращенно-фазовом варианте. Разделение проводили в градиентном режиме с подвижной фазой ацетонитрил/вода с добавлением ТФУ. Проведен сравнительный анализ констант Генри, рассчитанных молекулярно-статистическим методом и параметров удерживания аминокислот, определенных экспериментально в данной работе и в работе^{1,2} для аминокислот разных классов. Наблюдается удовлетворительная корреляция с теоретически рассчитанными значениями константы Генри (коэффициенты корреляции 0.96 и 0.97).

Таким образом, показано, что характеристики удерживания аминокислот на углеродном сорбенте Гиперкарбе, определенные методом ОФ ВЭЖХ, могут быть предсказаны на основе термодинамических характеристик адсорбции этих веществ на ГТС, рассчитанных молекулярно-статистическим методом.

1. HPLC Analysis of Biomolecules. Technical Guide // Thermo Electron Corporation. 2004. 47 P.
2. Chaimbault P., Petritis K., Elfakir C., Dreux M. // Journal of Chromatography A. 2000. V. 870. P. 245-254.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АССОЦИАТОВ АМИНОКИСЛОТ НА ИХ АДСОРБЦИЮ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖИ

Кузнецова Е.С., Ульянов А.В., Буряк А.К.

Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4. e-mail: eskuznetsova8@yandex.ru

Значение водородных связей для биологических систем огромно, так как они играют важную роль во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, например, при стабилизации белковых молекул. При анализе этих взаимодействий для сложных молекул пептидов и белков корректным является применение в качестве моделей небольших протон-связанных димерных молекул аминокислот. Используемый в работе метод молекулярно-статистического расчета термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) веществ для молекул разных классов, в том числе изомерных, на поверхности модельного углеродного сорбента – графитированной термической сажи (ГТС) представляет фактически единственный подход для теоретического определения констант адсорбционного равновесия димеров и ассоциатов аминокислот.

Проведен расчет ТХА для ассоциатов аминокислот с уксусной, трифторуксусной, нафтафторпентановой кислотами и формамидом на ГТС с различными значениями длин водородных связей и разной конформацией. Показано что, значения константы Генри и теплоты адсорбции больше для димерных молекул, чем для исходных соединений. Прослеживается следующая закономерность адсорбции исследуемых веществ на ГТС: константы Генри и теплоты адсорбции аминокислот и их ассоциатов возрастают с увеличением молекулярного веса этих соединений. Показано, что полученные ТХА позволяют дифференцировать ассоциаты молекул. Так, для ассоциата глицина с двумя молекулами ТФУ с водородной связью $\text{NH}\cdots\text{O}$ и $\text{OH}\cdots\text{O}$ ТХА больше, чем для ассоциата глицина с ТФУ и его ассоциата с двумя молекулами ТФУ с водородной связью $\text{NH}\cdots\text{O}$.

Сопоставлены результаты, полученные методом ОФ ВЭЖХ на сорбенте Гиперкарб, и рассчитанные молекулярно-статистическим методом ТХА для исследованных аминокислот на ГТС. Наблюдается удовлетворительная корреляция между экспериментальными и расчетными значениями. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных ТХА позволяет предположить, что образование ассоциатов исследованных аминокислот с трифторуксусной и нафтафторпентановой кислотами не изменит порядка выхода ассоциатов из колонки Гиперкарб, а только изменит абсолютные величины удерживания. Таким образом, показана возможность априорного предсказания хроматографического поведения аминокислот в обращенно-фазовой ВЭЖХ на Гиперкарбе методом молекулярно-статистического расчета констант адсорбционного равновесия.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА АДсорбЦИЮ ФЕНОЛА АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

А.Г. Дмитриенкова, Т.А. Кулькова, А.В. Ларин

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. E-mail: larin@phychе.ac.ru*

Исследована пористая структура трех промышленных образцов активных углей методом статической адсорбции фенола из водных растворов с целью выбора наилучшего адсорбента и адсорбционной способности фенола по отношению к выбранным объектам исследования.

При 328 К статическим методом измерены изотермы адсорбции фенола активированными углями в широком диапазоне изменения концентрации исследуемого вещества. Объектами исследования являлись следующие марки активированных углей: промышленный уголь на основе торфа сернисто-калиевой активации СКТ-6А, промышленный уголь парогазовой активации на каменноугольной основе АГ-5, непромышленный уголь на полимерной основе D1564. Параметры пористой структуры, определенные по изотермам низкотемпературной адсорбции паров азота, соответствуют следующим значениям: $W_0 = 0,68 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{БЕТ}} = 2070 \text{ м}^2/\text{г}$, $E_0 = 19,8 \text{ кДж/моль}$, $x_0 = 0,65 \text{ нм}$ для СКТ-6А; $W_0 = 0,28 \text{ см}^3/\text{г}$, $E_0 = 19,0 \text{ кДж/моль}$, $S_{\text{МЕ}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ для АГ-5; $W_0 = 0,51 \text{ см}^3/\text{г}$, $E_0 = 18,2 \text{ кДж/моль}$, $x_0 = 0,65 \text{ нм}$, $S_{\text{МЕ}} = 26 \text{ м}^2/\text{г}$ для D1564.

Для обработки экспериментальных данных проведены аппроксимации полученных изотерм с использованием различных адсорбционных моделей. Для исследуемых модельных систем рассмотрены условия соблюдения теории объемного заполнения микропор с различным показателем степени n . Получены предельные величины адсорбции по уравнению Дубинина–Астахова–Стекли с показателем степени $n=4$. Для образцов углей СКТ-6А и D1564 эти значения близки и составляют 4,07 и 3,75 ммоль/г соответственно. Для адсорбента АГ-5 величина предельной адсорбции имеет более низкое значение и составляет 1,86 ммоль/г.

Установлено, что степень заполнения адсорбционного пространства в интервале $C_{\text{eq}}/C = 0,006 \text{--} 0,021$ составляет $W/W_0 = 85 \%$ для СКТ-6А, 91 % - D1564, 71 % - АГ-5 от предельного объема микропор изучаемого адсорбента.

Таким образом, наибольшей степенью заполнения обладает активированный микропористый уголь на полимерной основе D1564. В исследуемом диапазоне концентраций наиболее целесообразно использовать активированные угли СКТ - 6А и D1564.

Из экспериментальных изотерм адсорбции получены основные сведения о сорбционных свойствах активированных углей и характере сорбции фенола на нем.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**В.А. Лысенко, А.А. Михалчан, Е.В. Саклакова, О.В. Асташкина,
А.А. Лысенко**

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,
191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18,
e-mail thvikm@yandex.ru, тел./факс 8 (812) 315-06-92*

Целью настоящей работы являлось выявление взаимосвязи между адсорбционной способностью углеродных материалов, их удельным электрическим сопротивлением и содержанием активных групп на поверхности. Объектами исследований являлись многослойные нанотрубки (УНТ) с диаметром 50-80 нм, технический углерод (ТУ) с размером частиц 80-100 нм и активированные углеродные волокна (АУВ) из гидратцеллюлозы. Для оценки химической структуры поверхности использован метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии; морфология сорбентов оценивалась методом электронной сканирующей микроскопии.

Установлено, что высокотемпературная обработка (ВТО) в атмосфере азота существенно снижает удельное сопротивление (ρ_v) углеродных сорбентов. Такое поведение исследуемых материалов может быть объяснено разрушением кислородосодержащих групп на поверхности сорбентов. С другой стороны - экспозиция УНТ, ТУ и АУВ на воздухе даже при комнатной температуре, приводит к снижению электропроводности, по-видимому, из-за окисления поверхности сорбентов. Еще более активно кислород реагирует с сорбентами в водной среде. Простой контакт сорбентов с водой приводит к образованию на поверхности углерода значительного количества соединений азота. Изменение химии поверхности углеродных сорбентов приводит к изменению сорбционной активности, в частности, по отношению к платиновым металлам: окисление снижает адсорбцию ионов платины и палладия, а ВТО – увеличивает. Данные по изменению при термообработках содержания кислорода (СК), удельного электрического сопротивления (ρ_v) и адсорбции палладия (А Pd) углеродными материалами приведены в таблице.

Образец		ρ_v , мОм·см	СК [O],%	А Pd, мг/г
ТУ	До ВТО	90	4	0,05
	После ВТО при 1000°С	60	1	0,25
	После выдержки на воздухе	140	4,5	0,03
УНТ	До ВТО	110	1,5	0,02
	После ВТО при 1000°С	40	0,7	0,10
	После выдержки на воздухе	110	1,1	—
АУВ	До ВТО	150	4,5	0,15
	После ВТО при 1000°С	42	0,4	0,25
	Окисленные	—	6,0	0,03

$C_i = 3 \cdot 10^{-3}$, $\tau = 3$ часа

СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

М.В. Захарова, Ю.Г. Кряжев^{*}, В.Я. Варшавский^{},
Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов^{*}**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

^{*}*Омский научный центр СО РАН,*

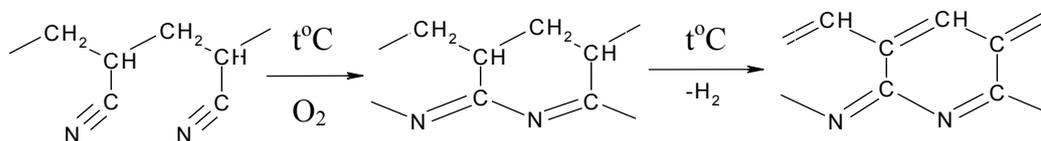
^{**}*ЗАО "ХК "Композит"*

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

E-mail: kriaghev@ihpp.oscsbras.ru

Целью данной работы является выбор условий активации получаемых углеродных волокон из полиакрилонитрила (ПАН), позволяющих формировать однородную микропористую структуру. Как правило, углеродно-волоконистые адсорбенты обычно получают окислительной активацией предварительно карбонизованных волокон. При формовании волокон из растворов ПАН достигается высокая степень ориентации макромолекул, что, в сочетании с особенностями термохимических превращений при получении углеродного волокна, обуславливает высокую плотность его структуры. Развитие пористой структуры в таких высокоупорядоченных углеродных волокнах затруднено.

В данной работе была исследована возможность получения углеродно-волоконистых сорбентов на основе ПАН-волокон, не подвергавшихся карбонизации, а прошедших лишь первую стадию формирования углеродной структуры – термоокислительную обработку до 250 °С с целью циклизации макромолекул:



Была исследована возможность синтеза нанопористого углерода путем термообработки циклизованного ПАН-волокна в различных окислительных средах (углекислый газ, воздух) в лабораторной трубчатой печи. Адсорбционные свойства полученных образцов оценивались по величине адсорбции паров бензола. Пористые характеристики рассчитывались по изотермам адсорбции азота и углекислого газа. КРПР получали с использованием классического метода ВЖ (для оценки мезопор) и численного метода нелокальной теории функционала плотности NLDFT (для оценки микро- и мезопор). Были выявлены существенные различия в достигаемых параметрах пористой структуры в зависимости от характера активирующего агента и температуры. Определены условия получения микропористых волокон, характеризующихся значениями $S_{\text{БЭТ}}$ от 600 до 1050 м²/г, $V_{\text{микро}}$ до 0,4 м³/г при ширине микропор 5-9 Å). Существенного развития мезопористости при этом не наблюдалось.

СИНТЕЗ СОРБЕНТОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ КАРБОЦЕПНЫХ ПЕРХЛОРПОЛИМЕРОВ

В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов

*Омский научный центр СО РАН,
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.
E-mail: krieghev@ihpp.oscsbras.ru*

Ранее [1] сообщалось, что дегидрохлорированием карбоцепных перхлорполимеров под действием щелочных агентов могут быть получены, соответственно, два типа сорбентов: поливинилены, обладающие характерной для полисопряженных систем склонностью к обменным взаимодействиям, и микропористый углерод, образующийся при термообработке поливиниленов. В продолжение этих исследований было изучено влияние условий химического дегидрохлорирования полимера (на примере хлорированного поливинилхлорида) на характеристики получаемых сорбентов.

Дегидрохлорирование полимера осуществляли в 1 % растворах в органических растворителях (тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, ацетон) в присутствии КОН при 20 °С. Полученные поливинилены, не имея развитой пористой структуры, характеризуются высокой сорбционной емкостью по парам бензола (300-500 мг/г), но низкой сорбционной способностью по отношению к циклогексану и н-гексану, что объясняется обменными взаимодействиями π -электронных систем ароматического цикла и системы сопряженных связей поливинилена.

Для синтеза пористых углеродных материалов была осуществлена термообработка поливиниленов в среде CO₂ в две стадии: карбонизация при 400 °С и активация при 900 °С. Текстульные характеристики полученных сорбентов определяли по изотермам адсорбции азота с использованием классического метода ВЖН и численного метода нелокальной теории функционала плотности NLDFT для оценки характеристик мезо- и микропор. Полученные результаты демонстрируют возможность управления текстурой нанопористого углерода путем изменения условий синтеза поливиниленов. Так, в зависимости от характера используемого при дегидрохлорировании растворителя были получены адсорбенты, существенно различающиеся по $S_{\text{БЭТ}}$ (730-1010 м²/г), $V_{\text{микро}}$ (0,29-0,40 см³/г), ширине микропор (5,2-5,8 Å), $V_{\text{мезо}}$ (0,2-0,8 см³/г) и диаметру мезопор по адсорбционной и десорбционной ветвям (173-300 Å и 100-215 Å соответственно).

Список литературы

1. Ю.Г.Кряжев, В.С.Солодовниченко, Н.В.Антоничева, Т.И.Гуляева, В.А.Дроздов, В.А.Лихолобов. Эволюция структуры и сорбционных свойств дегидрохлорированных хлорполимеров при их термопревращениях. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009.- № 4.- С.366-370.

О СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ И ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗМЕРОВ НАНОПОР

А.М. Волощук

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)
119991, Москва, Ленинский проспект 31, E-mail: albert-voloshchuk@rambler.ru*

Развитие науки об адсорбции, адсорбционной техники и технологии выдвигают требования к созданию нанопористых материалов, в том числе углеродных, с тонко регулируемой пористой структурой применительно к решению конкретных практических задач. Это, в свою очередь, вызывает необходимость анализа и развития методов оценки параметров пористой структуры синтезируемых материалов, таких как удельная поверхность, объем и размер пор.

В докладе кратко рассмотрены основные методы получения нанопористых углеродных адсорбентов (НУА), включая традиционные методы карбонизации и активации углеродсодержащих материалов и новые методы синтеза НУА, в том числе темплатные методы и их разновидность – методы импринтинга, исключаящие в некоторых случаях стадию активации. Рассмотрены также варианты классификация пор в НУА по их размерам, местонахождению (внутри- и межзеренные), состоянию (открытые и закрытые) и жесткости (возможности изменения их размера в процессе модифицирования НУА).

Проведен сравнительный анализ используемых в настоящее время методов определения параметров пористой структуры НУА, включая адсорбцию паров и жидкостей, физические методы исследования (электронная и оптическая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, в том числе метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, ЯМР, метод аннигиляции позитронов, ртутная порометрия и др.), а также методы численного моделирования, основанные на молекулярном подходе к анализу адсорбционных явлений.

Поскольку основная часть публикаций по анализу пористой структуры НУА материалов посвящена различным вариантам адсорбционных методов исследования, этим подходам будет уделено основное внимание. Рассмотрены основные модели, позволяющие достаточно надежно описывать экспериментальные изотермы адсорбции и определять на их основе параметры пористой структуры НУА, в том числе размер нанопор или, в более общем случае, распределение пор по размерам.

В качестве примера приведены результаты анализа пористой структуры, НУА, полученных разными методами с использованием разных источников углерода, содержащих в основном микропоры при очень незначительном содержании более крупных пор, а также НУА, содержащие в основном супермикропоры.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНОВЫХ УГЛЕЙ

**В.П. Чумаков, А.В. Григорьева*, С.Г. Киреев, В.М. Мухин*,
О.Е. Каменер, В.Н. Клушин*, С.Н. Ткаченко****

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

** РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва*

*** Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: neorg.el@mail.ru

Лигнин – сложный ароматический природный полимер, входящий в состав наземных растений, продукт биосинтеза. После целлюлозы он самый распространенный полимер на земле, играющий важную роль в природном круговороте углерода. Лигнин по своим запасам в России (десятки млн. т) сопоставим с другими видами отходов механической переработки древесины – корой, опилками и т.п. В силу своих свойств лигнин может быть исходным сырьем для получения активных углей (АУ), причем при выборе соответствующего связующего вещества возможно и экструзионное формование гранул. Нами впервые в качестве связующего был использован окисленный рисовый крахмал с вязкостью ~0,4 пз. В таблице приведены результаты, характеризующие активные лигниновые угли, приготовленные по стандартной пиролизической методике. Содержание лигнина в обр. №№ 1,2 составляло 73,5 % мас., в обр. № 3 – 84 % мас.

Образец	1	2	3
Температура карбонизации, °С	450	850	850
Насыпная плотность карбонизата, г/дм ³	668	741	653
Насыпная плотность активного угля, г/дм ³	372	424	407
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,860	0,851	0,868
Объем сорбционного пространства, см ³ /г	0,682	0,684	0,653
Активность по йоду, %	82	69	60
Активность по метиленовому голубому, мг/г	233	181	162
Содержание золы, %	30,8	18,0	22,6

Прочность карбонизованного продукта составила 92 %, активного – 83 %. Для всех образцов характерна высокая зольность, причем, в основном, это не растворимая в воде зола, после отмывки горячей водой ее содержание снижается с 22,6 % всего до 20,2 %. Несмотря на такую высокую зольность, эти АУ могут быть использованы в некоторых адсорбционных процессах, например, для ремедиации почв, загрязненных ксенобиотиками. Несомненно, полученные результаты свидетельствуют о достаточно высоком потенциале полученных нами углей, который может быть раскрыт в ходе решения задач по конкретным областям применения.

СРАВНЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

В.Я. Давыдов, Е.В. Калашникова, *А.В. Крестинин

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119992 Москва, E-mail: VYaDavydov@phys.chem.msu.ru*

** Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка,
Московская область.*

Одностенные углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных свойств и рассматриваются как возможные материалы для разработки систем хранения легких углеводородов и водорода, как носители для транспортировки биологически активных веществ и как адсорбенты.

Одностенные углеродные нанотрубки могут быть получены различными способами: в электродуговом разряде с использованием Ni / Y катализатора с последующей очисткой окислением на воздухе для удаления аморфного углерода и обработкой соляной кислотой для удаления металлических частиц (SWNTs), а можно испарением углерода с графитовой поверхности действием излучения CO₂ лазера сразу получить чистый образец углеродных одностенных нанотрубок с коническими окончаниями (SWNHs).

В первом случае углеродные нанотрубки образуют жгуты, а во втором углеродные нанотрубки образуют глобулы.

Определен вклад открытых нанотрубок в адсорбцию азота и легких углеводородов в статических условиях в агрегатах углеродных нанотрубок.

Проведено сравнение адсорбционных свойств поверхности графитированной сажи, терморасширенного графита, одностенных углеродных нанотрубок (SWNHs) и (SWNTs).

Агрегаты одностенных углеродных нанотрубок могут быть использованы как адсорбенты для разделения веществ в газовой хроматографии, но кинетические затруднения проникновения молекул в хроматографическом процессе не дает возможность использовать хроматографию для определения термодинамических характеристик адсорбции в таких системах.

Авторы выражают благодарность D.Sc. Masako Yudasaka за предоставленный образец одностенных углеродных нанотрубок (SWNHs).

РАЗРАБОТКА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

В.В.Гурьянов*, В.М.Мухин*, А.М.Баранов*, М.Ю.Чайка**

* *ОАО «ЭНПО «Неорганика», 144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д. 4, факс: (496) 575-01-27, E-mail: neorg.el@mail.ru*

** *ОАО «ВСКБ «Рикон», 394026, г. Воронеж, ул. Дружинников, д. 5, факс: (4732) 78-46-66, E-mail: chayka@ricon.ru*

Суперконденсатор представляет собой вторичный источник тока, объединяющий в едином приборе свойства аккумулятора и электролитического конденсатора. Обладая уникальным сочетанием свойств, суперконденсаторы могут находить применение в приборостроении, энергетике, автомобилестроении, машиностроении и электротехнике как перезаряжаемые источники постоянного тока.

Малогабаритные суперконденсаторы (с ёмкостью единицы-десятки фарад на элемент) предназначены для использования в портативных и бытовых электронных устройствах в качестве дублирующего питания для электронных часовых устройств, различной аудио-, видео- и бытовой электроники, для кратковременной защиты блоков памяти компьютеров и других электронных устройств.

Принцип их работы основан на создании двойного электрического слоя на поверхности электродов, покрытых тонким слоем порошкового угля с развитой мезопористой структурой и низким содержанием зольных элементов. Такие угли получены на основе блочной полимеризации фурфурола с последующим дроблением блоков, их карбонизацией при 750 °С в токе углекислого газа и активацией при 850 °С водяным паром до развития суммарной пористости более 1,0 см³/г и объёма мезопор 0,80 см³/г. Содержание золы в продукте составляло 1,2%.

Полученные гранулы активного угля размером 1-3 мм были подвергнуты измельчению на шаровой мельнице до размеров 20-50 мкм. Затем на основе порошкового угля была приготовлена клеевая масса, которая наносилась на алюминиевую фольгу, и после подсушки производилась сборка суперконденсаторов «РИКОН».

Выполненные исследования по оценке ёмкости электродных материалов суперконденсаторов показали, что она составляет 54,0 фарад/г, что находится на уровне ёмкости лучших зарубежных аналогов – углей фирм Norit (Нидерланды) и АКТ (Великобритания). Таким образом, новый отечественный сорбент может быть рекомендован для производства суперконденсаторов на основе неводного электролита.

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ В КСЕНОНОВОЙ АНЕСТЕЗИОЛОГИИ

А.В. Балыко, А.А. Фомкин*

*Управление делами Президента РФ, Клиническая больница №1 (Волынская)
Москва, ул. Староволынская, д.10, e – mail: alvika63@mail.ru*

**Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 11999 Москва, Ленинский просп., д.31*

В последние годы в клинической практике все более широкое применение в качестве анестетика находит ксенон. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам ксенон, обладая низкой токсичностью, хорошо растворяется в биологических жидкостях и клеточных мембранах, эффективно воздействует на обменные и клеточные процессы посредством физических и биофизических механизмов. Ксенон химически стабилен, не взрывоопасен, не воспламеняется, сочетается со всеми фармакологическими средствами, быстро выводится из организма в интактном виде через легкие.

Основными причинами медленного внедрения ксенона являются его высокая стоимость, дефицит ксенона и дороговизна аппаратов для низкпоточной анестезии.

Рециклинг ксенона - основной фактор снижения (в несколько раз) стоимости анестезии. В настоящее время применяется метод, основанный на низкотемпературной (криогенной) сорбции ксенона и метод, основанный на принципе адсорбции выдыхаемого ксенона при комнатной температуре. В качестве сорбентов используются активный уголь и синтетические цеолиты. Применение в качестве адсорбента активного угля обладает значительными преимуществами по сравнению с используемыми в медицинской практике цеолитами. Основным достоинством активных углей как адсорбентов ксенона является их гидрофобность, что значительно уменьшает величину адсорбции выдыхаемых паров воды, которая в случае цеолитов при комнатной температуре практически полностью заполняет объем пор. Отпадает необходимость охлаждения адсорбента до низких температур, что значительно снижает размер аппаратуры, размещаемой в операционной. Кроме того, стоимость самих активных углей значительно ниже, а механизмы адсорбции в них хорошо изучены. Коэффициент адсорбции ксенона в активном угле при комнатной температуре 984-1260 см³/г, в то время как в цеолитах он намного меньше - 66 см³/г. Задержка изотопов Xe в слое активного угля составляет от нескольких часов до десятков суток.

Угольные адсорбенты перспективны в решении проблемы создания систем рециклинга, позволяющих использовать Xe многократно и с наименьшими потерями. Направление исследований состоит в оптимальном выборе типа адсорбента, режима его работы, оптимизации масс-габаритных характеристик, создании неэнергоемких технологий регенерации адсорбента и Xe.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ δ - И γ -МЕТОДАМИ

В.В.Гурьянов*, **Г.А.Петухова****, **Л.А. Дубинина****

* ОАО «ЭНПО «Неорганика», 144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д. 4, факс: (496) 575-01-27, E-mail: neorg.el@mail.ru

** Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, тел: (495) 955-44-19, E-mail: petukhova@phychе.ac.ru

Как ранее было показано, объём микропор и удельная поверхность мезопор адсорбентов могут быть определены на основе δ -метода без привлечения данных о стандартных изотермах адсорбции. При этом рассматриваются участки изотерм за точкой В. Разность между экспериментальными величинами адсорбции a и адсорбционной в точке В a_B ($a - a_B = \delta$), отвечающая заполнением 2-го и 3-го адсорбционных слоёв, анализируется в соответствии с уравнением двухслойной адсорбции: $\delta = 2,42a_m \exp[-1,9(A/E_2)]$, в соответствии с которым адсорбционная ёмкость слоя $a_m = \delta_0/2,42$, где δ_0 – величина адсорбции, соответствующая точке пересечения линейных участков δ -графиков $\lg \delta = f(\lg(P_s/P))$ с осью $\lg \delta$, а величины предельной адсорбции в микропорах a_{mi}^0 находятся как разность: $a_{mi}^0 = a_B - a_m$. В данной работе выполнен анализ более 70 изотерм адсорбции и адсорбции паров на различных углеродных адсорбентах: графитах, сажах и активных углях с широким диапазоном изменения параметров пористой структуры.

Как видно из нижеприведённых в табл. 1 примеров обработки изотерм адсорбции различных веществ, в отличие от γ -метода определение параметров текстуры углеродных адсорбентов на основе δ -метода может быть осуществлено по адсорбтивам, для которых отсутствуют данные о «стандартных» изотермах адсорбции.

Таблица 1 – Результаты анализа изотерм адсорбции паров на углеродных адсорбентах δ - и γ -методами

Адсорбент	Адсорбтив	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{ми}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Адсорбент	Адсорбтив	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{ми}}, \text{ см}^3/\text{г}$
		δ/γ метод	δ/γ метод			δ/γ метод	δ/γ метод
АГ-5	C_6H_6	79/76	0,29/0,31	Vulkan	C_6H_6	95/100	0,01/0,004
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	78/-	0,28/-		$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	93/-	0,004/-
	CCl_4	73/-	0,24/-		CH_3OH	96/-	0,016/-
ФАС	C_6H_6	108/103	0,63/0,65	Графит G-5	N_2	235/237	0,05/0,07
	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	117/-	0,62/-		SO_2	245/-	0,03/-
СКТ-6А	C_6H_6	46/47	0,58/0,61	Графит G-1	N_2	38/38	0,001/0,002
	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	44/-	0,58/-		O_2	38/-	0,0001/-

ПОВЫШЕНИЕ СКОРОСТИ ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИИ ЗА СЧЁТ ПРИМЕНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

А.А.Курилкин, 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

Резко возросшее применение углеродных сорбентов в различных отраслях науки, техники и экологии требует увеличения выпуска активных углей (АУ). Это может быть обеспечено или введением в строй новых заводов, или существенным увеличением мощностей действующих предприятий.

В связи со сложившейся экономической ситуацией, безусловно, целесообразным является модернизация существующих производств и освоение новых интенсивных технологий (изготовления) АУ. Поскольку одной из важных стадий получения активных углей является процесс активации, занимающий ~90% общего времени технологического цикла, нами проведены исследования по повышению скорости парогазовой активации карбонизированных углей путём введением в угольно-смоляную пасту едкого калия в исследуемых количествах.

В качестве сырья для изготовления активных углей типа АГ использовались: каменноугольный полукокс и ископаемый уголь марки СС. В качестве связующего использовали смесь смол каменноугольной (КУС) и лесохимической (ЛХС) в соотношении 30% КУС: 70% ЛХС.

Активирование карбонизированных гранул проводилось во вращающейся электропечи при температуре 870 °С. В качестве активатора применялась смесь водяного пара с углекислым газом (расход водяного пара составлял 10 л/мин, расход углекислого газа - 3 л/мин). В процессе активации для каждого из образцов отбирались пробы с различной степенью активирования.

На рис. 1 представлена зависимость увеличения скорости активирования от количества добавки едкого калия, введённого в угольно-смоляную пасту. Из рис. 1 видно, что с увеличением вводимой в угольно-смоляную пасту добавки гидроксида калия скорость активации возрастает.

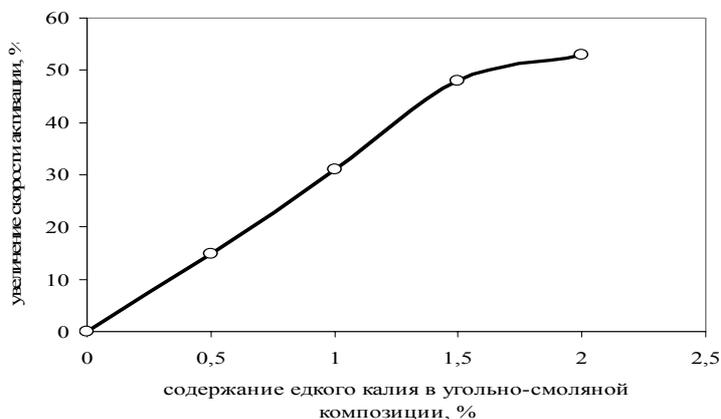


Рис. 1 Зависимость увеличения скорости активации от содержания едкого калия в угольно-смоляной композиции

ОЦЕНКА ИМПОРТИРУЕМЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПО РОССИЙСКИМ МЕТОДИКАМ

В.М.Мухин*, О.А. Глебова**

* ОАО «ЭНПО «Неорганика», 144001, г. Электросталь Московской обл., ул.
К.Маркса, д. 4, факс: (496) 575-01-27, E-mail: neorg.el@mail.ru

** ООО «Реакор», 117105, г. Москва, Нагорный пр-д, д. 7,
факс: (495) 640-34-27, E-mail: reakor1@gmail.com

В настоящее время значительно увеличилось использование активных углей (АУ) в различных областях промышленности и защите окружающей среды от токсичных соединений. Однако ввиду закрытия большинства производств АУ значительные объемы этих материалов приходится импортировать из-за рубежа. Потребители же АУ должны обеспечивать эффективную эксплуатацию своих адсорбционных технологий, что невозможно без знания какие марки АУ соответствуют ранее используемым российским аналогам.

Нами выполнены всесторонние исследования основных типов импортных АУ для этих целей по российским методикам, результаты которых приведены в табл. 1 для зеренных углей, а в табл. 2 для порошковых углей.

Таблица 1 Сравнительная характеристика зеренных АУ

Марка АУ, фирма	Прочность, %	Содержание золы, %	Объем пор, см ³ /г		Адсорбционная активность по	
			V _Σ	V _{ми}	иоду, %	метиленовому голубому, мг/г
АГ-3 «Заря» (Россия)	77,2	16,8	0,80	0,17	43	92
SCG-50 6×12 «АКТ» (Англия)	80,0	12,2	0,67	0,38	78	177
СКТ-3 «ЭХМЗ» (Россия)	72,0	18,4	0,40	0,75	80	102
ISG-50 6×12 «АКТ» (Англия)	92,5	2,4	0,35	0,67	95	194

Таблица 2 Сравнительная характеристика порошковых АУ

Марка АУ, фирма	Степень измельчения, мкм	Содержание золы, %	Адсорбционная активность по	
			иоду, %	метиленовому голубому, мг/г
УАФ «Заря» (Россия)	< 100	14,5	78	220
ОУ-А «Сорбент» (Россия)	< 100	10,0	52	225
РНО М 200 «АКТ» (Англия)	< 75	2,6	103	246

Как видно из табл. 1 и 2, импортные аналоги по основным показателям качества прочности, чистоте и адсорбционной способности значительно лучше отечественных.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

В.М. Мухин, И.Д. Зубова , И.Н. Зубова

*ОАО «Электростальское научно-производственное объединение
«Неорганика»*

144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д.4.

E-mail: neorg.el@mail.ru

Бурное развитие адсорбционных технологий предъявляет специфические требования к ассортименту и качеству углеродных адсорбентов. Одним из таких специфических и особенно важных требований является чистота получаемых активных углеродных адсорбентов, иными словами, низкое (менее 2,0%) содержание минеральных примесей – золы.

Для получения особо чистых низкозольных адсорбентов существуют два технологических направления:

- использование полимерного сырья, в принципе, не содержащего зольных элементов;
- деминерализация (обеззоливание) промышленных активных углей (АУ) с использованием различных кислот.

Нами разработана технология деминерализации промышленных АУ марки СКТ-3 (на основе торфа) с начальным содержанием золы 14,6% и марки АГ-3 (на основе каменноугольного сырья) с начальным содержанием золы 12,2%.

Существо технологии заключается в последовательной обработке углеродных адсорбентов 5-10% хлористоводородной и фтористоводородной кислотами при температуре 80-90 °С и соотношении объема частиц адсорбента и кислоты, равном 1:3.

В таблице 1 приведены качественные показатели исходных и обеззоленных углеродных адсорбентов:

Таблица 1 – Характеристики исходных и деминерализованных АУ

Углеродный адсорбент	Прочность, %	Объем микропор, см ³ /г	Массовая доля, %	
			золы общей	Fe ³⁺
СКТ-3 исход.	78,2	0,42	14,6	0,22
СКТ-3 деминер.	78,0	0,45	7,4	0,02
АГ-3 исход.	82,4	0,26	12,2	0,28
АГ-3 деминер.	81,8	0,27	6,8	0,03

Как следует из данной таблицы, кислотная деминерализация позволяет понизить общее содержание золы в 1,8-2,0 раза, а содержание железа в 9-11 раз. При этом прочностные и адсорбционные свойства остаются практически без изменения, а себестоимость продукта, полученного по разработанной технологии, на 70-75% ниже, чем при использовании полимерного сырья.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ СМЕСЕЙ КРАСИТЕЛЕЙ И ПАВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Т. Г. Лупашку, Н. И. Цымбалюк, М. М. Чобану, Г. А. Петухова

*Институт Химии Академии наук Молдовы, 2028МД, ул. Академией, 3, г. Кишинэу.
Факс(37322) 73 99 54, email: lupascut@gmail.com*

Поверхностные и сточные воды содержат ряд химических загрязнителей, главным источником которых являются различные промышленные предприятия. Степень удаления органических веществ из водных растворов на углеродистых адсорбентах зависит в общем виде от значения стандартной дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции исследуемого вещества и которая определяется разностью величин стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции компонентов раствора. Чем выше ее значение, тем сильнее взаимодействие между поверхностью адсорбента и исследуемого адсорбата и следовательно, тем полнее извлекается вещество из раствора.

В данной работе исследованы процессы адсорбции различных текстильных красителей и ПАВ из индивидуальных растворов и из их смесей на активных углях, полученных в лабораторных условиях, из отходов различных производств (CAN, CAP, CAS-23) и на промышленном активном угле АГ-5. Были исследованы текстильные красители: прямой алый, активный ярко красный, конго красный и ПАВ - додецилсульфат натрия (ДДСNa). Значение вандерваальсовской площади и адсорбционного объема исследуемых веществ были определены из известных в литературе данных длин различных связей. Установлено, что величины вандерваальсовской площади и адсорбционного объема молекул красителей и ПАВ из смеси практически равны таковым из их индивидуальных растворов.

Исследован состав реальной пробы сточных вод от текстильного предприятия АО «Стяуа». Установлены оптимальные условия процесса коагуляции данной пробы воды, определены величины адсорбции для оставшихся после коагуляции веществ на двух видах активных углей: CAS-23 (полученного из персиковых косточек) и промышленного - АГ-5 и выявлено превосходство адсорбционных свойств местного угля. На основе полученных данных предложено усовершенствовать действующую технологию очистки сточных вод предприятия АО «Стяуа» добавлением фильтра с активным углём. Это позволило бы вернуть очищенную воду вновь в производство.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА АДсорбЦИЮ КРАСИТЕЛЯ КОНГО КРАСНОГО

**О. М. Петухов, Н. И. Цымбалюк, Т. Г. Лупашку, Г.А. Петухова,
А. Н. Мафтуляк**

*Институт Химии Академии наук Молдовы, 2028МД, ул. Академией, 3, г. Кишинэу.
Факс(37322) 73 99 54, email: lupascut@gmail.com*

Использование активных углей в процессе очистки природных и сточных вод является одним из наиболее эффективных методов водоподготовки. Пористая структура адсорбента является одним из важнейших характеристик определяющих свойства активных углей.

Целью данной работы было оценка сорбционных свойств активного угля САР, полученного в лабораторных условиях путём активирования сливовых косточек парами воды в сравнении с промышленным углём БАУ и установление влияния пористой структуры данных углей на адсорбцию красителя конго красного. Для указанных адсорбентов были измерены изотермы адсорбции азота, из которых были рассчитаны адсорбционные характеристики. Также были рассчитаны распределения объёмов пор по их размерам используя метод NLDFT (нелинейная теория функционала плотности), полученные данные представлены в таблице:

	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	$V_{\text{ме}}$, см ³ /г	$d1_{\text{NLDFT}}$ нм	$d2_{\text{NLDFT}}$ нм	$d3_{\text{NLDFT}}$ нм	a , мг/г
БАУ	714	0,414	0,246	0,168	0,57	1,86	3,86	27
САР	792	0,541	0,259	0,282	0,71	1,31	-	86

$S_{\text{БЕТ}}$ – удельная поверхность угля, V_s – предельный объём сорбционного пространства, $V_{\text{ми}}$, $V_{\text{ме}}$ - объём микро- и мезопор, d – полуширина пор, a – максимальная величина адсорбции конго красного.

Как видно из представленных данных при, практически, одинаковых значениях $V_{\text{ми}}$ и незначительно отличающихся V_s и $S_{\text{БЕТ}}$, почти удвоенная величина $V_{\text{ме}}$ угля САР обеспечивает троекратную иммобилизацию красителя конго красного.

Была рассчитана степень заполнения поверхности адсорбента при адсорбции конго красного исходя из геометрического размера молекулы красителя, которая составляет 24,3% для угля САР и только 8,4% для БАУ. Полученные данные позволяют нам установить, что существенное значение в процессе адсорбции красителя имеют наличие и количество мезопор.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА

А.В. Жуков¹, А.А. Ревина², Нгуен Хунг Чан³, Э.Г. Раков

¹Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий, студент

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119991, РФ, г. Москва, Ленинский пр., д.31, revina@mail333.com

³РХТУ им. Д.И.Менделеева, rakov@rctu.ru

Открытие в конце XX века длинных, цилиндрических образований, названных в последствии нанотрубками, позволило ученым всего мира заговорить о необычайных свойствах этих материалов. Применение их весьма разнообразно: от материаловедения, нанотехнологии, нанoeлектроники, вплоть до прикладной химии и конечно медицины.

Актуальность данной проблемы велика, потому что углеродные нанотрубки и нановолокна (УНТ, УНВ), содержащие в своем составе серебро могут широко использоваться практически в любой отрасли промышленности. Во-первых, ионы серебра обладают сильным бактерицидным действием – убивают болезнетворные бактерии и патогенные микроорганизмы. Во-вторых, серебро обладает достаточно высокой электропроводностью, что также вызывает интерес. В-третьих, наночастицы серебра не только становятся эффективными катализаторами химических реакций (ускоряют их протекание), но и повышают их селективность.

В настоящее время в нашей стране стали выпускать УНТ и УНВ заданных размеров и формы. Однако многие исследователи обратили внимание, что активность таких углеродных наноматериалов зависит не только от степени очистки, особенно от следов катализатора, но и от предварительной обработки поверхности УНВ. В РХТУ им. Д.И. Менделеева сейчас проводятся исследования термoxимического модифицирования УНВ на физико-химические свойства и функциональную активность нанокomпозитов на их основе и при дополнительном внедрении наноструктурных частиц серебра.

В работе использовались углеродные нановолокна, которые были получены пиролизом метана на катализаторе Ni/MgO и очищены от катализатора раствором азотной кислоты. Технология эта уникальна и, в каком то плане, инновационна, так как модифицирование этих трубок проводилось в несколько другом температурном режиме и соотношении серной и азотной кислоты, что привело к улучшенной функционализации нанотрубок. После специальной обработки УНВ приобрели новые свойства, а именно, улучшение растворимости в воде. Диаметр этих волокон был 20-60 нм и длина до 2 мкм. Зольность составляла 1.5 мас.%

Для модифицирования нановолокон использованы стабильные наноразмерные частицы серебра, синтезированные в обратномицеллярных растворах 0.15M АОТ/изооктан методом радиационно-химического восстановления ионов серебра (ООО«Ланаком»).

В докладе будут представлены результаты по влиянию химической модификации нанотрубок на адсорбционные свойства наночастиц серебра разных размеров. Кроме того, в ходе исследований были использованы различные условия предварительной обработки дисперсии УНВ в мицеллярном растворе наночастиц серебра: центрифуга, ультразвуковая ванна, что так же внесло вклад в изменение адсорбционных свойств наночастиц серебра при нанесении их на поверхность нанотрубок.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

**В.А.Лихолобов¹, Л.Г. Пьянова^{1*}, А.И. Боронин², А.Н. Саланов²,
А.В. Веселовская¹**

*1 Сибирское отделение Российской академии наук, Институт проблем
переработки углеводородов, Омск*

*2 Сибирское отделение Российской академии наук, Институт катализа
им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

**Адрес для переписки: 644040, г. Омск – 40, ул. Нефтезаводская, 54,
тел. 8 – (3812) – 56-02 -09, факс 8 – (3812) – 56-02-11,
e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru*

В настоящее время уделяется большое внимание разработке сорбентов, избирательно поглощающих из крови токсические вещества различной природы. Особый интерес вызывают токсические вещества белковой природы, которые образуются в организме при определенных заболеваниях (онкологические, иммунные, инфекционные, аллергические и т.д.).

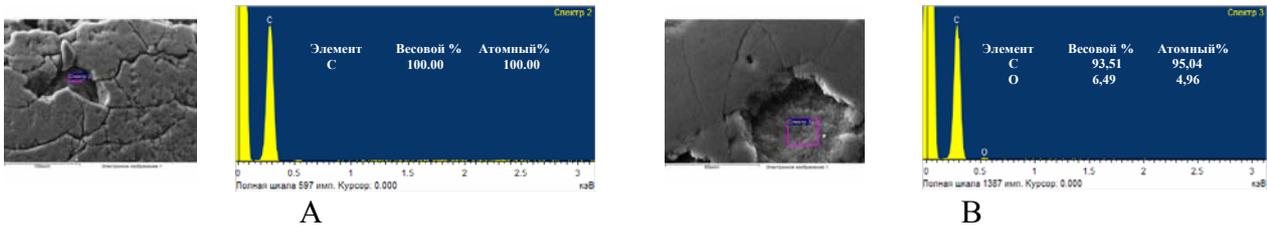
Используя способ химического модифицирования поверхности сорбента (функционализация поверхности химическими группами определенной природы химической природы) можно создать широкий спектр эффективных сорбентов, специфически связывающих токсические соединения белковой природы. В качестве матрицы для производства специфических сорбентов все большее применение получают углеродные сорбенты.

В ИППУ СО РАН разрабатывается комплекс методов химической модификации поверхности углеродных сорбентов с прочным закреплением функциональных групп с целью придания им избирательного характера сорбции токсических веществ белковой природы (интерлейкины, фактор некроза опухоли и др.). Перспективным в этом отношении является метод функционализации поверхности кислород- и азотсодержащими группами, присутствующими на поверхности белковых молекул.

Для изучения химических свойств поверхности модифицированных углеродных сорбентов широко применяются современные физико-химические методы.

Цель настоящей работы – изучение химических свойств поверхности функционализированных углеродных сорбентов, полученных модифицированием аминокaproновой кислотой различной концентрации с последующей ее поликонденсацией на поверхности различными методами (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (электронный спектрометр ES-

300 Kratos Analytical), рентгеновский микроанализ (спектрометр EDAX), методы кислотно-основного титрования по Бему и Кьельдаля) (таблица, рисунок).



Рентгеновский микроанализ поверхности исследуемых образцов углеродного сорбента

А) – исходный образец углеродного сорбента; В) – образец, модифицированный 20 % раствором аминокaproновой кислоты

Пористая структура и физико-химические свойства исследуемых образцов углеродного сорбента

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Содержание кислородсодержащих групп, мэкв/г			Содержание азота, %
		общее количество кислого характера	карбоксильные	фенольные	
исходный образец, модифицированный 5% раствором аминокaproновой кислоты	425	0,860	0,058	0,028	-
образец, модифицированный 10% раствором аминокaproновой кислоты	208	0,135	0,114	0,021	032
образец, модифицированный 20% раствором аминокaproновой кислоты	145	0,187	0,129	0,058	1,09
образец, модифицированный 20% раствором аминокaproновой кислоты	125	0,245	0,135	0,110	1,14

Установлено, что функционализация поверхности углеродного сорбента аминокaproновой кислотой различной концентрации с последующей ее поликонденсацией приводит к различной степени покрытия модификатором, изменяет состав и содержание кислород- и азотсодержащих групп на поверхности модифицированных сорбентов. Полученные модифицированные углеродные сорбенты являются перспективными материалами для целей сорбционной медицины, медицинской диагностики.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ С NaOH

Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Ю.А. Саврасова

*Архангельский Государственный технический университет
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17; lesochim@agtu.ru*

Использование гидроксидов щелочных металлов для термохимической активации технических лигнинов позволяет получить углеродные адсорбенты с регулируемой пористой структурой и высокими адсорбционными свойствами. Использование лигноцеллюлозных сырьевых материалов для синтеза подобных адсорбентов считается бесперспективным, ввиду растворения целлюлозы в щелочах при высоких температурах. По разработанному нами методу любые полисахариды можно с высоким коэффициентом превращения трансформировать в ароматические лигноподобные структуры, что позволяет в перспективе использовать для синтеза АУ любые сырьевые материалы растительного происхождения. Предобработка сырья ортофосфорной кислотой способствует ароматизации полисахаридов, а значит и благоприятно влияет на выход угля.

Целью данной работы являлось оценить влияние фосфорной кислоты и расхода NaOH на формирование пористой структуры и адсорбционных свойств активных углей при использовании в качестве исходного сырья беленной сульфатной целлюлозы, максимально освобожденной от лигнина. Пористую структуру оценивали газохроматографическим методом по адсорбции азота с расчетом полученных изотерм по уравнению БЭТ. (см. табл.)

№ п/п	Доза H ₃ PO ₄ , %	Доза NaOH, %	S _{уд.} , м ² /г	V _{о.} , см ³ /г	V _{ми.} , см ³ /г	Удельная адсорбция, г/г		
						йода	Метиленового голубого	гексана
1	0	50	1397	0,72	0,55	1,12	0,66	0,30
2	0	60	1853	0,91	0,53	1,25	0,77	0,42
3	0	70	2122	1,01	0,74	1,68	0,83	0,46
4	0	80	2421	1,17	0,77	1,93	0,86	0,51
5	0	100	2399	1,16	0,65	1,93	0,83	0,57
6	2	50	1025	0,68	0,44	1,00	0,37	0,24
7	2	60	1368	0,64	0,45	1,24	0,62	0,31
8	2	70	1646	0,78	0,50	1,37	0,72	0,35
9	2	80	2187	1,04	0,65	1,50	0,83	0,41
10	2	100	2444	1,17	0,73	2,05	0,87	0,50
11	4	50	1309	0,67	0,36	1,24	0,45	0,25
12	4	60	1540	0,72	0,52	1,50	0,66	0,34
13	4	70	2084	0,98	0,64	1,93	0,62	0,35
14	4	80	2050	0,96	0,65	1,89	0,68	0,37
15	4	100	2024	0,96	0,57	1,80	0,71	0,43

Как следует из представленных в таблице данных целлюлоза, а значит и любые лигноцеллюлозные материалы, позволяют получать АУ с развитой пористой структурой и высокими адсорбционными свойствами. Выход АУ из целлюлозы изменяется в пределах от 18 до 25 % и зависит в основном от расхода H₃PO₄.

МАССОПЕРЕНОС L-ГИСТИДИНА ПРИ АДСОРБЦИИ—ДЕСОРБЦИИ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ «АКТИЛЕН-Б»

М.А. Цветнов, Н.П. Моргун, А.П. Артемьянов, В.В. Хабалов

*Дальневосточный государственный университет, 690600, г. Владивосток,
ул. Октябрьская, 27; tsvetnov@chem.dvgu.ru*

Проведено исследование параметров массопереноса в зависимости от межфазного электрического потенциала активированного углеродного волокна «Актилен-Б» в процессах адсорбции и десорбции различных форм L-гистидина при оптимальной скорости прокачивания. Найдено, что для цвиттер-ионов гистидина адсорбционное насыщение быстрее всего достигается при стационарном потенциале, в то же время изменение потенциала от 1,0 В до -1,0 В (отн. хсэ) увеличивает время до проскока. Показано, что время элюирования не зависит от потенциала, а в ряде случаев увеличивается. Расчет коэффициентов массопереноса показал, что процесс насыщения волокна цвиттер-ионами гистидина имеет смешанный контроль, с тенденцией к преобладанию внутридиффузионного механизма. Процесс же десорбции контролируется только внутридиффузионным механизмом. Наложение потенциала приводит к уменьшению длины работающего слоя, при сохранении высокой степени использования адсорбента (98%) как при адсорбции, так и при десорбции.

Углеродное волокно насыщается молекулярной формой гистидина в катодной и анодной областях потенциалов быстрее, чем при стационарном потенциале. Время до проскока при этом сокращается. Вымывание в катодной области потенциалов протекает интенсивнее и более полно, чем в анодной. Анализ коэффициентов массопереноса показал, что насыщение углеродного волокна молекулярной формой гистидина идет по смешанному механизму.

Насыщение анионной формой гистидина происходит быстрее при анодных потенциалах, чем при катодных. При наложении потенциала время до проскока сокращается и десорбция затруднена. При адсорбции анионов гистидина во всем изученном диапазоне потенциалов процесс характеризуется внешнедиффузионным контролем. Десорбция молекулярной формы гистидина при всех изученных потенциалах идет при смешанном контроле.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ МАРГАНЦА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.П. Артемьянов, М.В. Маруневич, Н.П. Моргун

*Дальневосточный государственный университет, 690090, г. Владивосток,
ул. Октябрьская, 27, ИХПЭ ДВГУ. E-mail: apa111@mail.ru*

Одним из ценных свойств углеродных волокон является способность к модификации их поверхности, благодаря чему можно регулировать адсорбционные, каталитические свойства углеродных материалов [1-2]. В настоящей работе исследованы условия получения новых углеродных сорбентов путем формирования поверхностных наноструктур, содержащих соединения марганца. Получение проводилось методом плазменно-электролитического осаждения соединений марганца на углеродном волокне при токах поляризации 1А и 2А в гальваностатическом режиме. Рассмотрен возможный механизм процессов, заключающийся в одновременном электрохимическом и термическом разложении соединений марганца в точках искровых разрядов. Структура поверхностной фазы, на модифицированных углеродных волокнах в растворах силикатов, содержащих марганец, была оценена по снимкам поверхности, полученных методом атомно-силовой микроскопии. По снимкам был оценен размер частиц нанесенной поверхностной фазы и показано, что модифицирование токами в анодном режиме позволяет получить поверхностную фазу с диаметром частиц 160 – 260 нм. Катодная поляризация сопровождается образованием более крупных конгломератов частиц на поверхности. Элементный анализ поверхностных фаз проводился на энергодисперсионном рентгенфлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu). Были рассчитаны мольные соотношения Mn и Si в поверхностной фазе и оценен ее состав. Так, поверхностная фаза образца, модифицированного при поляризации анодным током, содержит марганец и кремний в соотношении 2:3 и состав ее может быть выражен формулой $2\text{MnO}_2:3\text{SiO}_2$. В то же время образец, модифицированный при поляризации катодным током, характеризуется соотношением Mn : Si как 1 : 3 и может быть выражен формулой $\text{MnO}_2:3\text{SiO}_2$. Таким образом, модифицирование углеродного волокна при поляризации анодным током, позволяет получить образцы с меньшим содержанием марганца в поверхностной фазе и размерами частиц покрытия, близкими к нанодисперсным.

1. Zhou Y. K. Hydrous manganese oxide/carbon nanotube composite electrodes for electrochemical capacitors / Y. K. Zhou, B. L. He, F. B. Zhang, H. L. Li // J Solid State Electrochem. - 2004. - № 8. – P. 482-487.

2. Doheim, M.M. Activity and selectivity of manganese oxides in alcohols. Conversion as influenced by gamma-irradiation / M. M. Doheim, A. S. Ahmed, H. A. El-Boohy, G. A. El-Shobaky // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. - 2002. - Vol. 254, № 3. - 583-588.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

**Н.П. Моргун, А.П. Артемьянов, Е.И. Нестерова, Л.М. Ватрогова,
М.А. Цветнов, В.В. Хабалов**

*Дальневосточный государственный университет, 690090, г. Владивосток,
ул. Октябрьская, 27, ИХПЭ ДВГУ. E-mail: apa111@mail.ru*

Химическое и электрохимическое модифицирование углеродной поверхности широко используется для придания новых свойств углеродных материалов [1-2]. Модифицирование может включать изменение химии поверхности путем образования функциональных групп или нанесения активных соединений, обладающих каталитическими свойствами в различных жидкофазных процессах.

В настоящей работе получены образцы активированного углеродного волокна Актилен-А (АУВ-А), модифицированных комбинированным способом (окисление при потенциале $E = +1,0$ В (хсэ) в растворе пероксида водорода с массовой долей (%) 4,5, 9 и 13), и изучены их электрохимические свойства методом снятия потенциодинамических кривых в области отклонений потенциалов $\pm 1,0$ В относительно стационарного потенциала.

Методом титрования определено, что все образцы содержат основные и кислотные группы, причём содержание кислотных групп примерно в 2 раза больше, чем основных групп. При комбинированном методе окисления с увеличением массовой доли пероксида водорода содержание фенольных и карбонильных групп увеличивается. В тоже время количество карбоксильных групп практически не меняется. Это свидетельствует о том, что поверхность полученных окисленных образцов носит выраженный кислотный характер и является полифункциональным катионнообменником.

Отмечено, что при циклическом снятии потенциодинамических кривых в области -250 мВ(хсэ) начинают частично восстанавливаться электрохимически активные C_x-OH группы. Большая часть ПФГ, исходных и полученных модифицированных образцов, является электрохимически стабильными.

1. Surface area and pore size distribution of microporous carbon fibers prepared by electrochemical oxidation / C. U. Pittman, Jr a, W. Jiang a, Z. R. Yue a, C. A. Leon // Carbon. - 1999. - № 37. - P. 85-96.
2. Fukunaga, A. Air-oxidation and anodization of pitch-based carbon fibers / A. Fukunaga, S. Uedab, M. Nagumob // Carbon. - 1999. - № 37. - P. 1081-1085.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Е.В. Яковлева, А.В. Яковлев, А.И. Финаенов

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского
государственного технического университета
413100, Энгельс, Саратовской области, пл. Свободы, 17. AW_71@mail.ru*

Авторами рассматривается возможность использования терморасширенного графита (ТРГ) в качестве сорбционного материала для очистки воды. ТРГ был получен по электрохимической и химической технологиям, при этом для образцов окисленного графита, по сравнению с исходным графитом отмечалось снижение в 1,5-2,5 раза насыпной плотности (0,2-0,4 г/см³ вместо 0,5-0,6 г/см³) и увеличение удельной поверхности с 1,0-1,4 м²/г до 1,7-1,8 м²/г. Полученные значения $S_{уд}$ составляют лишь десятки метров на грамм углеродного материала, в то время как активированные угли и активированные углеродные ткани имеют поверхность более 100÷1000 м²/г. Однако по сравнению с приведенными углеродными материалами, на основе ТРГ, возможно создавать компактные фильтрующие элементы с регулируемой пористостью. Авторами разработана методика изготовления самопрессованных углеродных изделий на основе ТРСГ без введения связующего компонента с регулированием текстурных и адсорбционно-ионообменных свойств.

Методом фильтрования питающей воды ТЭЦ-3 (г. Энгельс) через ТРГ была изучена возможность его применения для водоподготовки. Результаты очистки питающей воды фильтрованием через слой ТРГ сведены в таблицу. Таблица. Изменение концентрации ионов и рН при фильтровании питающей воды через ТРГ ($d_{ТРГ}=5$ г/дм³)

m _{ТРГ} , г на 1 л раствора	Cl ⁻ (C _{исх} =38 мг/л)		SO ₄ ²⁻ (C _{исх} =115 мг/л)		Общая жесткость (C _{исх} =225 мг/л)		рН
	C _к , мг/л	R [*] , %	C _к , мг/л	R [*] , %	C _к , мг/л	R [*] , %	
0,4	34,8	8,5	85,4	25,7	189	16,0	9,1
0,8	29,0	23,7	44,9	60,9	126	44,0	8,9
1,6	22,0	42,1	18,2	84,2	45,7	79,7	8,6
2,0	18,5	51,4	13,2	88,5	16,7	92,6	8,2

R^{*} - селективность.

Как следует из таблицы, пропускание питающей воды со скоростью порядка 20÷22 л/час·см² через слой ТРГ ($d_{ТРГ}=5$ г/дм³), содержащей 2,5÷3,0 г/см² обеспечивает водоподготовку до требуемой чистоты.

СОРБЦИОННО – ЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ВЫСОКОЙ ЕМКОСТИ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

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

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31,
E-mail: yuvolf40@mail.ru*

Исследованы электрохимические свойства электродов на основе активированного углерода (АУ): уголь АДГ и ткани СН-900 и ТСА с удельной поверхностью 1000 - 1500 м²/г в концентрированных растворах Н₂SO₄ в широком диапазоне потенциалов от -1 до +1 В о.в.э. Проведено сравнение циклических вольтамперных кривых, измеренных в двух областях потенциалов: в области обратимости (от 0.1 до 0.9 В) и в области глубокого заряжения (от -0.8 до 1 В). В области обратимости происходит заряжение двойного электрического слоя (ДЭС) и быстрые редокс-реакции поверхностных групп за времена порядка десятков - ста секунд с суммарным удельным зарядом ~ 200 Кл/г. В области отрицательных потенциалов (< -0,1 В) наблюдается протекание фарадеевских процессов с очень большой псевдоемкостью и с временами заряжения от сотен секунд до десятков часов с суммарным зарядом до 1300 Кл/г. При этом успевают протекать не только указанные быстрые процессы. Предполагается, что протекают также процессы хемосорбции водорода и электрохимической интеркаляции водорода в углерод. Процесс интеркаляции контролируется замедленной твердофазной диффузией водорода, что может объяснять очень высокое максимальное время заряда - до 100 часов - а также пропорциональность предельного тока корню квадратному из скорости развертки потенциала. Предельный заряд возрастает с ростом концентрации Н₂SO₄ от 30 до 60 %. Получена максимальная величина заряда 1500 Кл/г. В результате проведения аналогичной работы в концентрированной фосфорной кислоте получен максимальный заряд ~ 1000 Кл/г. Проведены импедансные исследования а также измерения активного сопротивления электродов при постоянном токе в специальной ячейке. Установлено, что в процессе глубокого катодного заряжения происходит существенное (в десятки раз) увеличение электросопротивления данных электродов, что вероятно обусловлено образованием интеркаляционного соединения типа С_nH. Возможная предельная формула - С₆H, аналогичная С₆Li.

Разработана двумерная математическая модель заряда-разряда высокодисперсного углеродного электрода, учитывающая диффузионно-миграционный ионный перенос в порах, заряжение ДЭС, адсорбцию водорода, электрохимическую интеркаляцию водорода в углерод, твердофазную диффузию и характеристики пористой структуры электрода.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ САЖАХ

Т.Д. Хохлова, Н.К. Шония, О.Б. Поповичева

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы,
д.1/стр.3, Химический факультет МГУ, 119992, Москва, Россия,
adsorption@phys.chem.msu.ru*

Аэрозоли, содержащие сажу из промышленных, транспортных и природных выбросов в атмосферу, могут быть потенциальными ядрами конденсации воды и льда. Известно, что частицы сажи, содержат много органических и неорганических примесей, в том числе углеводороды, серную кислоту и сульфаты. Для моделирования атмосферных процессов проведено модифицирование саж наложением на поверхность серной кислоты, сульфата аммония и гексадекана, а также окислением. Кинетика сорбции насыщенных паров воды на модифицированных сажах измерена в эксикаторе в течение 1 – 3-х месяцев.

На печной саже - исходной (100 м²/г) и окисленной смесью азотной и серной кислот (87 м²/г) сорбция воды увеличивается в течение всего периода измерений и через месяц составляет соответственно 50 и 200 молекул/нм². После нанесения на окисленную сажу гидрофобного модификатора - гексадекана (200 мг/г или 6,4 молекул/нм²) она в значительной мере теряет свою гидрофильность. Через сутки сорбция воды перестает расти и составляет 20 молекул/нм², то есть на порядок меньше, чем на окисленной саже. Таким образом, видно, что большая часть гидрофильных сорбционных центров поверхности экранируются молекулами углеводорода.

На ГТС (80 м²/г), содержащей на поверхности 4, 5,6 и 13,4 молекул/нм² серной кислоты предельная сорбция воды достигается через 2,5 месяцев измерений и составляет 430, 610 и 1510 молекул/нм², или 0,95, 1,45 и 3,6 см³/г, соответственно. Для всех трех образцов это соответствует примерно 100 молекулам воды на молекулу H₂SO₄. На модифицированных сульфатом аммония ГТС (4 молекул/нм²) и печной саже (10 молекул/нм²) величины сорбции воды в расчете на молекулу (NH₄)₂SO₄ близки к полученным для ГТС в расчете на молекулу серной кислоты.

Дополнительное модифицирование гексадеканом (66 мг/г или 2,2 молекул/нм²) ГТС с нанесенной на поверхность серной кислотой и печной с сульфатом аммония (200 мг/г или 5,3 молекул гексадекана/нм²) практически не влияет на сорбцию насыщенных паров воды. В этих случаях, в отличие от ситуации с окисленной сажей, гидрофобный модификатор, даже нанесенный в большом количестве, не уменьшает сорбцию воды, то есть не экранирует молекулы гигроскопических веществ, находящиеся на поверхности саж.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF - РФФИ (грант 2949 – 09-05-92506_ИК_а).

ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА

Н.С. Лукичева, А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Е.В. Саклакова

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,
191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18,
e-mail thvikm@yandex.ru, тел./факс 8 (812) 315-06-92*

Считается, что активированные углеродные материалы являются хорошими сорбентами по отношению к катионам серебра. В первую очередь такое заключение относится к активированным углям (гранульным и порошковым) и активированным углеродным волокнам.

Вместе с тем, если попытаться найти информацию об основных закономерностях адсорбции катионов серебра углем, то сделать это будет не легко. Такая информация, особенно в систематизированном виде крайне скудна. Еще в большей мере это относится к исследованиям адсорбции катионов серебра техническим углеродом, нанотрубками или терморасширенным графитом.

Нами проведены систематические исследования особенностей адсорбции ионов серебра активированными волокнами, углеродными нанотрубками, гранульным углем и терморасширенным графитом. Данные, характеризующие механизм адсорбции представлены в таблице.

Сорбент	Адсорбция (мг/г) за время сорбции, часы			
	0,5	1,0	2,0	24
Активированное углеродное волокно	190	200	250	300
Гранулированный уголь	200	216	216	236
Терморасширенный графит	210	250	260	260
Условия сорбции: концентрация иона серебра – 0,1 моль/л, температура 22°C, модуль ванны 100, объем ванны 25 мл				

Основываясь на данных рентгенофотоэлектронной спектроскопии, сделаны предположения о механизмах десорбции катионов серебра. Морфология сорбентов до и после адсорбции оценена на основании электронной сканирующей микроскопии.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КИНЕТИКУ АДсорбЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ГОПКАЛИТЕ

Н.К. Куликов, С.Г. Киреев*, А.О. Шевченко, В.М. Мухин*,
С.Н.Ткаченко**

ОАО ЭХМЗ, г. Электросталь, Московской обл.

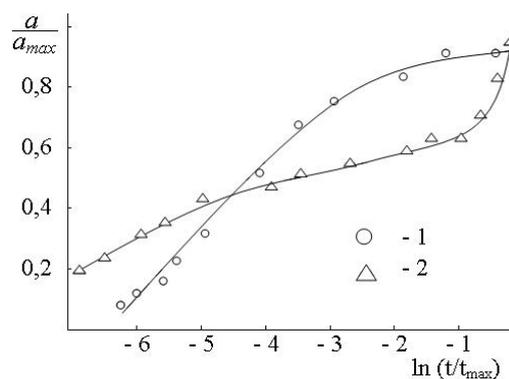
** ОАО ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь, Московской обл.*

*** МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва*

E-mail: neorg.el@mail.ru

Бентонитовая глина (БГ) в составе гопкалита ГФГ играет роль связующего вещества, способствуя скреплению частиц катализатора, снижению трения между частицами MnO_2 и CuO и более плотной их упаковке в процессе экструзионного формования. Вместе с тем, БГ при термической обработке формованных гранул может формировать и свою собственную структуру, заполняющую промежутки между частицами каталитической основы, оказывая влияние на определяющие, в целом, поверхностные свойства твердого тела структуру каталитического контакта. Например, ранее было показано, что увеличение температуры прокалики с 300 до 500 °С приводит к снижению начальной скорости адсорбции паров воды на гопкалите ГФГ с 6,77 до 3,48 мг/г·мин. Этот эффект обусловлен изменением характера поверхности твердого тела: фазовый переход $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$; уменьшение удельной поверхности со 156 до 68 м²/г связанное, вероятно, со спеканием. С другой стороны, с использованием при формовании модифицированной БГ наблюдается несколько иная картина: увеличение температуры прокалики приводит не к снижению, а к повышению начальной скорости адсорбции с 8,15 до 8,74 мг/г·мин. Если при исходном связующем термообработка при 500 °С заметно подавляет сорбционную способность, то при модифицированном – наоборот.

Рис. Кинетика адсорбции паров воды на модифицированном ГФГ, прокаленном при 300 (1) и 500 (2) °С.



Наиболее наглядно различие между кинетическими адсорбционными характеристиками проявляется при рассмотрении представленной на рисунке зависимости. В то время как для исходного ГФГ кинетические кривые симбатны, то для модифицированного ГФГ можно констатировать гораздо более сложный характер адсорбционного процесса, что подтверждает факт непосредственного участия БГ в формировании пористой структуры, обуславливающей активность адсорбционных центров.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, ОКИСЛЕННОГО КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

М.Г. Исмаилова

*Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт,
г.Ташкент- 100125, ул. Дурмен йули,40
e-mail: mokhisha@rambler.ru*

Одним из путей повышения эффективности сорбционной детоксикации является возможность целенаправленно влиять на ход протекающих процессов за счет модификации углеродных сорбентов, основным видом которой является окисление с образованием поверхностных кислородсодержащих группировок. В данной работе приводятся результаты исследований угля активированного АУ-Л и АУ-К, окисленных кислородом воздуха.

Как показали проведенные исследования, в ИК спектрах образцов исходного активированного угля АУ-Л выраженные полосы поглощения не наблюдаются. А в ИК спектрах образцов окисленного угля наблюдается набор полос поглощения в интервале $3530-500\text{ см}^{-1}$, из которых: в области $3500-3280\text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания связи О-Н в спиртах, фенолах, карбоновых кислотах; при 1710 см^{-1} - С=О связи в составе альдегидов и кислот; при 1580 см^{-1} - О-Н воды.

В ходе исследований по определению полной статической обменной емкости (СОЭ) выявлено, что СОЭ образца АУ-Л, окисленного при температуре 260°C составляет $2,3\text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$, в то время как у исходного образца этот показатель составляет $0,85\text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$.

Таким образом, доказано, что поверхность АУ-Л, окисленного кислородом воздуха содержит кислородсодержащие группы различного характера, что способствует увеличению сорбционной емкости сорбента к конкретным веществам.

Работа выполнена при поддержке ГНТП, грант № БФ-Ф3-019.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ

Е.М. Стриженов, А.А. Жердев, Ю.В. Никифоров, А.А. Фомкин*

*Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана,
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д.5, bauman@bmstu.ru, Strizhenov@list.ru;*

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, tsiv@phycha.ac.ru.*

С развитием технологий использования природного газа, в том числе в качестве топлива, возникает проблема его хранения. Известно несколько способов хранения природного газа: например, в сжатом состоянии при давлении 20-32 МПа или сжиженном состоянии. Высокое давление сжатого газа и испарение сжиженного газа предъявляют повышенные требования безопасности при эксплуатации.

В работе в качестве системы хранения рассматривается возможность использования микропористого углеродного адсорбента AR-1 для аккумуляции метана. На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции метана на AR-1, рассчитанные с использованием уравнения Дубинина-Радускевича и условия линейности изостер. Кривым соответствуют температуры: «1» - (-65)°С, «2» - (-20)°С, «3» - (+25)°С, «4» - (+70)°С.

На рис. 2 показана теоретическая зависимость удельного количества запасаемого метана от давления и температуры. Кривая 1 – сжатый газ при температуре (+25)°С. Кривые 2, 3, 4 – адсорбционные системы при температурах: «2»- (+25)°С, «3»- (-20)°С, «4»- (-65)°С.

Из рис. 2 (кривые 1 и 2) следует, что в области давлений до 25 МПа и температуре +25°С адсорбционная система позволяет аккумулировать большее количество метана, чем система сжатого газа. Понижение температуры увеличивает емкость хранения метана. При высоких давлениях и низкой температуре проявляются неидеальные свойства метана («перегибы» на кривой 4 рис. 2), находящегося в межгранульном пространстве объема баллона.

Проведенный анализ показывает, что адсорбционный метод позволяет создать эффективные и относительно пожаро- и взрывобезопасные аккумуляторы метана благодаря его «связанному» состоянию.

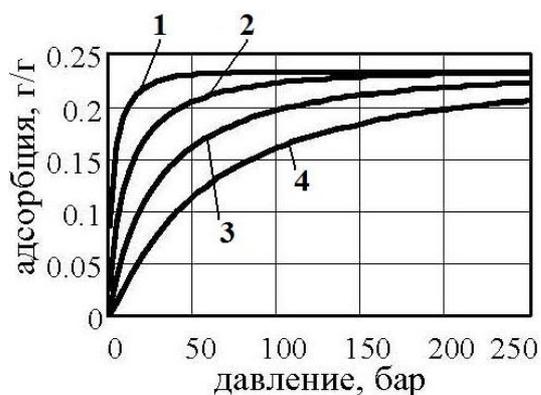


Рис. 1.

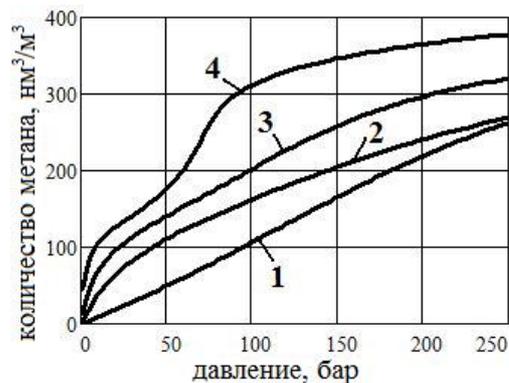


Рис. 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ, МЕТОДОМ РАВНОВЕСНОЙ СУШКИ

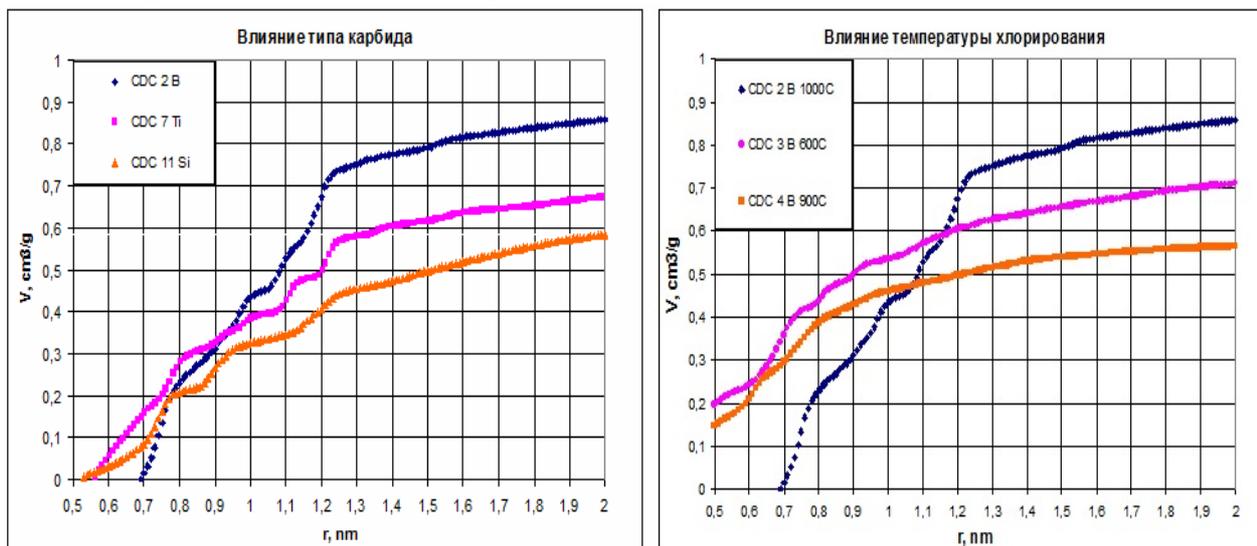
Д.Е. Виткина^{1,2}, Е.И. Школьников²

¹Московский физико-технический институт (ГУ)

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

В работе изучалась пористая структура углей, полученных из карбидов бора, титана и кремния (CDC – carbide derived carbons) путем хлорирования при высоких температурах. Основным методом исследования - метод равновесной сушки [1]. В качестве адсорбата использовался бензол. Метод основан на анализе кинетики сушки образца в квазиравновесных условиях. Измеряемой зависимостью является изменение массы образца от времени. Полученные изотермы десорбции обрабатывались по классическому уравнению Кельвина с учетом толщины адсорбционной пленки на поверхности пор и по уравнениям Брукгофа - де Бура в рамках щелевидной модели. Кумулятивные распределения пор по радиусам представлены на рисунках.

Образцы углей получены из карбидов металлов при различных температурах хлорирования (600–1200°C). Было обнаружено, что структура углей зависит от типа карбида (TiC, SiC, B₄C). При увеличении температуры хлорирования увеличивается минимальный радиус пор (для образца CDC 2 он составляет 0,7 нм, CDC 7 – 0,56 нм, CDC 11 – 0,53 нм), объем микропор и объем пор в области нижней границы мезопор.



Авторы выражают особую благодарность Соколову В.В. (ФТИ им. Иоффе) за предоставленные образцы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ АЗОТА

Е.И. Кнерельман, Г.И. Зверева, М.Б. Кислов, Г.И. Давыдова, А.В. Крестинин

*Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская область,
Ногинский район, г. Черноголовка, проспект Академика Семёнова, д.1.
e-mail: kge@icp.ac.ru*

Продукты на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) - ОСУНТ-порошок и ОСУНТ-бумага - представляют собой микропористый материал, дополнительно обладающий большой внешней удельной поверхностью (поверхностью мезопор). Объем микропор определяет доступный внутренний объем одностенных нанотрубок, а их внешняя удельная поверхность характеризует степень дисперсности нанотрубок в ОСУНТ-продукте. Обе эти величины определяют эффективность применения ОСУНТ-продукта в основных приложениях и, следовательно, эти параметры должны относиться к базовым характеристикам ОСУНТ как рыночного товара и исходного материала для приложений.

В данной работе рассмотрены особенности применения метода адсорбции азота для характеристики микропористой структуры ОСУНТ-продуктов. Измерения проводились статическим объёмометрическим методом на приборе Autosorb-1C (Quantachrome, США).

Были получены изотермы адсорбции-десорбции для ряда ОСУНТ-продуктов, а также для непористых образцов ОСУНТ, прошедших химическую обработку фтором и кислотами. Метод БЭТ, наиболее распространённый для расчёта удельной поверхности, неприменим в случае микропористых ОСУНТ. Поэтому для расчёта величин внешней удельной поверхности и доступного объёма микропор был использован достаточно простой t -метод (где t - статистическая толщина адсорбционной пленки). Для проверки корректности использования t -метода были выбраны α_s -метод и метод Дубинина-Радушкевича, основанный на теории объемного заполнения микропор.

Предложен новый эталон для α_s -метода - образец чистых ОСУНТ без микропор. Показано, что t -метод и α_s -метод дают хорошо совпадающие результаты и могут успешно применяться для определения величин объёма микропор и внешней удельной поверхности в ОСУНТ-продуктах. В отличие от них, метод Дубинина-Радушкевича дает систематически завышенное значение объёма микропор и существенно заниженное значение внешней удельной поверхности ОСУНТ, что может объясняться вкладом мезопор. Кроме того, возможная причина этого состоит в сильной энергетической неоднородности поверхности тяжёлой ОСУНТ, значительная часть которой представляет собой клиновидные поры, образованные лежащими бок о бок нанотрубками.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОДОБИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

В.П. Колганов

*Российский Государственный Аграрный Университет - МСХА, Калужский филиал,
E-mail kfmsxa @ kaluga.ru*

Известно, что определение коэффициента подобия β , для расчета изотерм сорбции по ТОЗМ, связано с определенными трудностями. В основном его определяют из отношения парاخоров молекул адсорбата и стандартного вещества. Однако, для некоторых веществ имеются существенные расхождения между значениями, рассчитанными из парاخоров и определенными на основе изотерм из уравнения Дубинина-Радушкевича.

Согласно потенциальной теории Поляни коэффициент подобия β можно представить как отношение потенциалов взаимодействия молекул адсорбата и стандартного вещества на расстоянии r от атома углерода; т.е. $\beta = \varphi(r)/\varphi_0(r)$. Поскольку адсорбция молекул адсорбата на активных углях происходит под действием дисперсионных сил, то это отношение будет иметь вид:

$$\beta = \frac{E_A \cdot \alpha_A (E_O + E_C)}{E_O \cdot \alpha_O (E_A + E_C)}$$

где E_A, E_O и E_C – потенциалы ионизации молекул адсорбата, стандартного вещества и атома углерода. α_A, α_O – анизотропные поляризуемости молекул адсорбата и стандартного вещества;

В качестве стандартных веществ использовались C_6H_6 , $n-C_6H_{14}$, $n-C_5H_{12}$, $n-C_4H_{10}$, C_3H_8 , C_2H_6 , C_2H_4 , $CHCl_3$, CCl_4 , а в качестве адсорбатов – Ar, Kr, Xe, H_2 , O_2 , N_2 , CO, CO_2 , SO_2 , H_2S , CS_2 , NH_3 , HCN, CH_3CN , углеводороды, хлорпроизводные углеводородов, спирты, ацетон, этилацетат.

Анизотропных поляризуемости молекул определялись по инкрементам анизотропных поляризуемостей атомов, групп атомов и связей.

Рассчитанные значения коэффициента подобия имеют удовлетворительное соответствие с величинами, определенными на основе опытных данных [1].

Следует отметить, что подобный метод расчета коэффициентов подобия был использован при расчете коэффициента подобия характеристических кривых адсорбции веществ на цеолитах [2], при этом результаты расчетов имели также удовлетворительное соответствие с опытными величинами.

Литература

1. Wood G. O. Carbon. V.39. 2001. P.343.
2. Колганов В.П. // Журн. физ. химии. 2008. №12. С.2376.

**ВЛИЯНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ
АДСОРБЦИОННЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН,
ИСПОЛЬЗУЮЩИХ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНУЮ ТЕПЛОТУ**

Б.Н. Окунев

*Московский Государственный Университет, химический факультет,
119992, Ленинские горы. E-mail: okunev@tech.chem.msu.ru*

Разработана математическая модель адсорбционной холодильной установки, использующей теплоту жидкого теплоносителя, которая учитывает теплопередачу от жидкости к металлу, от металла к слою сорбента, теплопроводность внутри слоя, явления переконденсации как внутри отдельной ячейки, так и между отдельными элементарными ячейками.

Проведен поиск оптимального режима работы холодильной установки. Изучено влияние длительности полуцикла на оптимальный режим работы установки. Установлены причины снижения термодинамической эффективности и производительности при малых и больших временах переключений со стадии адсорбции на стадию регенерации.

Изучено влияние термических сопротивлений, геометрических параметров теплообменника, теплоёмкости теплоносителя и его температуры на стадии нагрева на термодинамические показатели цикла.

Рассчитано производство энтропии в различных модулях установки с замкнутым контуром теплоносителя и выявлены основные источники генерации энтропии, что позволило предложить усовершенствованную схему адсорбционного холодильного цикла с включением на входе и выходе из адсорберов регенеративных теплообменников. Обоснована возможность значительного повышения коэффициента термодинамической эффективности в такой системе.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА МСМ-41

**О.К. Красильникова, Т.Ю. Гранкина, Н.В. Серебрякова,
И.И. Бардышев, А.М. Волощук**

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)
Москва 119991, Ленинский проспект д. 31, стр. 4,
e-mail:krasilnikovaok@inbox.ru*

Углеродные мезопористые адсорбенты, обладающие узким распределением пор по размерам, представляют значительный интерес как для использования в качестве носителей катализаторов, так и для адсорбции крупных молекул, в частности, белков, красителей и различных полимеров. Такие адсорбенты могут быть получены темплатным синтезом или нанорепликацией структуры мезопористых кремнеземных материалов, в частности, типа МСМ-41. С этой целью поры специально синтезированных мезопористых кремнеземов, имеющих гексагональную структуру, заполняют полимерным прекурсором углерода, в частности, фурфуроловым спиртом или сахарозой, после чего проводят пиролиз полученного композита. Затем кремнеземную матрицу удаляют растворением в плавиковой кислоте.

При подобном синтезе особенно важным является полное заполнение полимером внутреннего объема пор кремнеземной матрицы. Поэтому процесс заполнения пор контролировали методом позитронной аннигиляционной спектроскопии, обладающей уникальной чувствительностью к наличию в структуре вещества нанопор – ловушек позитрония. Процесс поглощения прекурсора углерода кремнеземной матрицей и его полимеризацию в нанопорах матрицы проводили до полного заполнения пор прекурсором.

Параметры пористой структуры определены из измеренных на установке ASAP 2020-MP фирмы Micromeritics (USA) изотерм низкотемпературной адсорбции паров азота и проведено сравнение полученных результатов с данными РФА и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии получены электронно-микроскопические снимки синтезированных образцов. Измерены изотермы адсорбции паров воды на полученных образцах и определено количество первичных адсорбционных центров. Структура и химическое состояние поверхности полученных углеродных материалов были исследованы также спектральными методами.

ОБРАТНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА РАЗЛИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

Н.С. Казбанов, А.В. Матвеева, О.К. Красильникова

*Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии наук, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31
E-mail: n_kazbanov@mail.ru*

Проведено исследование адсорбции фенола из водных растворов активированными углями типа ФАС, ПАУ и углеродным войлоком при температурах 293, 313 и 343К в интервале концентраций 5 – 250 ммоль/л. Серию образцов последовательно активированного угля ФАС, отличающегося узким распределением пор по размерам, получали карбонизацией полимеров на основе фурфурола. ПАУ – это микропористый полимерный активированный уголь. Углеродный войлок представляет собой волокнистый материал на основе гидратцеллюлозных волокон. Параметры пористой структуры адсорбентов определяли по изотермам адсорбции паров азота при 77К (ASAP-2020, Micromeritics, USA). Исследования адсорбции растворов проводили ампульным методом в термостате. Отобранные пробы анализировали методом спектрофотометрии.

Анализ полученных изотерм жидкофазной адсорбции был проведен с помощью теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) по уравнению Дубинина-Радушкевича (ДР).

Влияние температуры на сорбцию из жидких растворов неоднозначно. С одной стороны, для микропористых адсорбентов проникновение молекул в поры, сравнимые по размеру с этими молекулами, зависит от кинетической энергии и, соответственно, увеличивается с температурой. С другой стороны, физическая адсорбция представляет собой экзотермический процесс, и адсорбция уменьшается с температурой. Соотношением этих факторов для каждой системы и определяется ход температурной зависимости адсорбции.

Уникальность системы адсорбент – фенол состоит в том, что она имеет обратную температурную зависимость изотерм адсорбции т.к. при увеличении температуры от 293 до 313К предельная величина адсорбции растёт, что по-видимому связано с молекулярно-ситовым эффектом: с увеличением температуры молекулы фенола способны проникать в более узкие поры углеродных материалов [1]. Адсорбция происходит в основном в микропорах, поскольку адсорбенты обладают небольшим количеством мезопор. По мере увеличения размера микропор величины предельной адсорбции значительно увеличиваются, достигая 2,9 ммоль/г для ПАУ, 8,5 ммоль/г для ФАС и 12,7 ммоль/г для войлока. Полученные изотермы адсорбции хорошо описываются уравнением ДР с показателем степени, равным 2.

1. О.К. Красильникова, Н.С. Казбанов, В.В. Гурьянов. Влияние температуры на адсорбцию фенола микропористыми активированными углями типа ФАС / Физикохимия поверхности и защита материалов, том 45, № 5, Сентябрь-Октябрь 2009, С. 467-473.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Б.В. Спицын, С.А. Денисов

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31. E mail: spitsyn@phycr.ac.ru*

Детонационный наноалмаз (ДНА) - один из немногих порошковых наноматериалов, производимых в России и СНГ в промышленных масштабах, которые могут достигать нескольких тонн в год. Однако исходный ДНА, частично очищенный от неалмазного углерода и неуглеродных примесей, имеет полифункциональный поверхностный состав. Поэтому для придания ему более определенных поверхностных физико-химических свойств может быть использована, наряду с хорошо известными вертикальными стратегиями: «снизу-вверх» и «сверху-вниз», также и стратегия которая может быть названа горизонтальной или фланговой [1]. Для этой цели особенно широкие возможности открывает высокотемпературный нагрев порошков ДНА в температурной интервале 400-1000 °С в газовых средах различного состава: инертных, окислительных, гидрирующих, хлорирующих, амминирующих и др. После подобной обработки исходный ДНА, имеющий полифункциональный поверхностный состав, может быть приближен к монофункциональному состоянию его поверхности. Высокая химическая, термическая и радиационная стойкость алмаза открывает перспективу для ДНА, в частности, при разработке нового поколения адсорбентов для газовой и жидкостной хроматографии [2, 3]. В докладе будут рассмотрены возможности придания поверхности порошков ДНА.

1. Спицын Б.В., Денисов С.А. и др. Функциализация наночастиц детонационного алмаза //Современный проблемы физической химии наноматериалов, Москва, 2008.
2. Исследование поверхностных свойств ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии. Л.Д. Беякова, А.Н. Кудинова, А.О. Ларионова, О.Г. Ларионов, Б.В. Спицын//ЖФХ.82 (2008) 503.
3. B.V. Spitsyn , S.A. Denisov, N.A. Skorik, A.G. Chopurova, S.A. Parkaeva, L.D. Belyakova and O.G. Larionov The physical–chemical study of detonation nanodiamond application in adsorption and chromatography//Diamond and Related Materials, Vol. 19, Issues 2-3, February-March 2010, P. 123-127.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДсорбЦИОННОГО ОБЪЕМА ПОРИСТЫХ АДсорбЕНТОВ В ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

А.А. Прибылов, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119991, Москва, Ленинский просп. 31,
E-mail: pribylov_34@mail.ru*

Предложен феноменологический подход к определению адсорбционного объема пористых адсорбентов, в котором используются экспериментальные данные по адсорбции веществ при температурах как ниже, так и выше $T_{кр}$. Адсорбционный объем для исследуемой системы, по существу, есть максимальный объем адсорбированного вещества W^0 с некоторой плотностью $\rho_{ад}$, отличной от плотности газовой фазы, которая достигается в случае адсорбции паров при давлении, равном P_s . В предлагаемом подходе используется предположение о постоянстве плотности адсорбата вдоль изотермы адсорбции. В предлагаемом методе, также как и в известной теории объемного заполнения микропор, разработанной М.М.Дубининым, используется способ нахождения аналога давления насыщенных паров « P_s » при температурах $T > T_{кр}$ и плотности адсорбата по уравнению Дубинина - Николаева.

Предложенный подход апробирован на 7-ми различных адсорбционных системах, измеренных нами ранее, а также определены границы его применимости. Исследованы следующие системы: CO_2 – натриевый монтмориллонит NaMt, супермикропористый уголь АУ71, микропористые угли CMS и ПАУ, SF_6 – угли АУ71, CMS и ПАУ. Сравнение значений предельных адсорбционных объемов адсорбентов, рассчитанных по предлагаемой модели, с результатами, полученными другими известными методами, показало хорошую согласованность результатов.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА

С.Н. Ланин, Т.А. Стрепетова

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д.1/стр.3, Химический факультет МГУ, 119992, Москва,
SNLanin@phys.chem.msu.ru*

В настоящее время одним из перспективных направлений в области алмазного материаловедения является синтез композитов и поликристаллов на основе ультрадисперсных алмазов (УДА). Области использования таких материалов расширяются за счет высокой дисперсности исходного сырья. Благодаря высокоразвитой поверхности порошки наноалмаза обладают большой сорбционной емкостью. Изменить свойства наноалмаза можно модифицированием его поверхности.

Для понимания механизмов реакций, протекающих на иммобилизованных наночастицах золота, необходима информация о силе и природе их сорбционных взаимодействия с реагентами. Поэтому большой интерес представляют данные об адсорбции тестовых молекул различных классов.

Методом обращенной газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства ультрадисперсного алмаза (УДА) и УДА модифицированного золотом, с содержанием иммобилизованных на его поверхности 0,5 % наночастиц золота. Наночастицы золота наносили на ультрадисперсный алмаз методом пропитки из раствора золота в «царской водке» с последующим восстановлением аммиаком.

В качестве тестовых адсорбатов использовали: *n*-алканы (C₆-C₉), *n*-алкены (C₆-C₈), C₆H₆ и ряд полярных соединений. Для каждого адсорбата измеряли удельные удерживаемые объемы (V_g, мл/г), при малых заполнениях поверхности сорбента. Из зависимости lnV_g от 1/T для каждого адсорбата рассчитали теплоты адсорбции.

Теплоты адсорбции *n*-алканов увеличиваются при нанесении на поверхность адсорбента 0,5 % наночастиц золота по сравнению с теплотами адсорбции на чистом носителе на ~2-3 кДж/моль, а для *n*-алкенов уменьшаются на 6 кДж/моль.

Из газохроматографических данных удерживания по методу Гутмана определены электронодонорные (K_D) и электроноакцепторные (K_A) характеристики поверхности (табл). С нанесением золота на поверхность ультрадисперсного алмаза, электроноакцепторные характеристики практически не меняются, а электронодонорные заметно уменьшаются.

<i>Сорбент</i>	<i>K_A</i>	<i>K_D, кДж/моль</i>	<i>K_D/K_A</i>
УДА	0,24	1,41	5,88
Au/УДА	0,25	0,49	1,96

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00824).

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА

Л. Д. Белякова*, С.А. Паркаева*, А.А. Ревина*, Л.Н. Коломиец,
О.Г. Ларионов*, А. О. Ларионова*, Г.Г. Муттик**

**Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991 Москва, Ленинский пр., д. 31, E-mail: lubabelakova@mail.ru
** Химический фак-т МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Прогресс в фундаментальных исследованиях и практическом применении адсорбционных и хроматографических процессов во многом определяется результатами изучения химии поверхности и пористой структуры используемых адсорбентов. Предъявляемые требования к этим материалам (механическая, химическая и радиационная стойкость, стабильный химический состав и величина поверхности) отвечают порошки детонационного наноалмаза (ДНА).

Адсорбционные и физико-химические свойства ультрадисперсных алмазов изучены недостаточно. В работе начаты исследования адсорбционных свойств ДНА методом газовой хроматографии. Хроматография позволяет чувствовать малейшие изменения поверхностных свойств адсорбентов, практически недоступные большинству других методов. Важным преимуществом хроматографического метода является возможность работать в области практически бесконечного разбавления. Это особенно важно при исследовании межмолекулярных взаимодействий, когда необходимо получить данные по взаимодействию молекул данного вещества с реакционными центрами поверхности адсорбента.

Газохроматографическим методом изучены образцы ультрадисперсных порошков алмаза: исходный ДНА, полученный детонационным синтезом, и образцы ДНА, облученные на установке РХМ-γ-20 (источник ^{60}Co) в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Мощность поглощенной дозы облучения $P = 0.22$ Гр/с. Доза менялась от 1.5 кГр до 9.7 кГр. Облучение образцов проводилось на воздухе и в вакууме. Определение времен удерживания тестовых соединений различной природы при разных температурах позволило рассчитать удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ и термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) изученных соединений. Показано, что радиационное облучение на воздухе при дозе 9.7 кГр приводит к заметному уменьшению $V_{g,1}$ как неполярных, так и полярных молекул, в то время как облучение в вакууме уменьшает этот эффект.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА ИХ ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ

С.А. Паркаева, О.К. Красильникова, Л.Д. Белякова, О.Г. Ларионов

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, E-mail: lubabelakova@mail.ru

Перспективным для фундаментальной науки, а также с практической точки зрения представляется направленный синтез объектов в нанодисперсном состоянии. Наноматериалы находят широкое применение в биологии, медицине, химии, физике, электронике и материаловедении. Наноалмазы являются перспективными адсорбентами в хроматографии. Для синтеза таких адсорбентов с нужными свойствами необходимо знать их пористую структуру и адсорбционные свойства по отношению к веществам разной природы. В работе исследована пористая структура модифицированных ультрадисперсных алмазов (УДА) (табл.) [1]. Изотермы адсорбции азота при 77 К для исследованных образцов измерены на высоковакуумной адсорбционной объемной установке ASAP 2020 MP (производство Micromeritics, USA). Удельная поверхность S , общий объем пор V и размер пор d рассчитаны с применением различных уравнений (БЕТ, ВЖН, по уравнениям Horvath-Kawazoe, Dubinin-Astakhov)

Таблица. Характеристики пористой структуры УДА (по БЭТ)

Адсорбент	Обработка	S , м ² /г	V , см ³ /г	d , нм
УДА-СП, исходный	детонационный взрыв, перегретая HNO ₃	300	0.8	12
УДА-СП-H ₂	H ₂ , 850°C, 1 час	286	0.8	12
УДА-СП-CCl ₄	CCl ₄ , 500°C, 1 час, [Ar]	246	-	-
УДА-СП-Cl ₂ -NH ₃	Cl ₂ , 600°C, 1 час, NH ₃ , 400°C, 1 час	289	0.7	10

Как видно из таблицы, при модифицировании исходного УДА водородом (образец 2) и хлором-аммиаком (образец 4) пористость практически не изменяется, при модифицировании CCl₄ (образец 3) происходит заметное уменьшение удельной поверхности. По газохроматографическим данным модифицированные образцы по адсорбционным свойствам значительно отличаются от исходного УДА-СП [2]. Образцы по пористой структуре близки к крупнопористому силикагелю КСК-2 [3].

1. Спицын Б.В., Алексенко А.Е., Денисов С.А., Чопурова А.Г. и др. Функционализация частиц детонационного наноалмаза // Сб. Современные проблемы физической химии наноматериалов. М.: "Граница". 2008. С. 178-185.

2. Белякова Л.Д., Буланова А.В., Ларионов О.Г., Паркаева С.А. Спицын Б.В. Исследование химии поверхности ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8 Вып. 1. С. 66-74.

3. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев.: Наукова думка, 1982. 215 с.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН П.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ю.М. Вольфович, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31,
E-mail: yuvolf40@mail.ru*

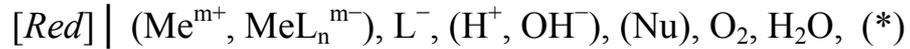
Каталитические слои топливного элемента с протонообменной мембраной, содержащие катализаторы платиновой группы, осажденные на частицы углеродных носителей, и частицы перфторированного сульфокислотного иономера, представляют собой композитную пористую систему гидрофильных и гидрофобных пор разных размеров. Структура этих слоев влияет на эффективность всего топливного элемента в целом. Для повышения этой эффективности и для моделирования процессов необходимо знание свойств каталитических слоев. В данной работе с использованием метода эталонной контактной порометрии были исследованы структура и гидрофильно- гидрофобные свойства этой системы. Этот метод, в отличие от широко известного метода ртутной порометрии, позволяет исследовать не только структуру мягких и хрупких материалов, но также и их гидрофильно-гидрофобные свойства. Исследования 10 различных дисперсных углеродных носителей (УН) катализаторов показали, что радиусы внутригрануловых пор, образующих основную часть полного объема пор, находятся в диапазоне от 1 до 50 нм. После добавления иономера полная пористость возрастает за счет межгрануловой структуры. В то же время внутригрануловая пористость уменьшается. Это происходит вследствие блокировки устьев мелких пор в диапазоне от 1 до 10^3 нм без проникновения в них иономера. «Заклейка» этих пор есть результат адгезии. Степень блокировки различна для разных УН и вероятно зависит от природы поверхностных групп на углеродной поверхности. Для большинства исследованных УН степень гидрофобности увеличивается после нанесения иономера. Это может быть объяснено ориентацией сульфогрупп, расположенных у наружной поверхности иономера, в направлении, противоположном поверхности УН, в результате чего гидрофобные полимерные группы ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) оказываются снаружи частиц иономера. В этом случае возрастает скорость доставки H_2 и O_2 к катализаторам. Для других УН иономер наоборот увеличивает гидрофильность. Это означает, что на этих материалах сульфогруппы ориентируются в противоположном направлении вероятно вследствие различной природы углеродных поверхностных групп. Таким образом в данной работе было обнаружено явление ориентационной инверсии ионогенных групп по отношению к полимерной цепи.

ТРИГГЕРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ «ВОСТАНОВИТЕЛЬНЫЙ СОРБЕНТ – КОМПЛЕКС БЛАГОРОДНОГО МЕТАЛЛА»

Ю.А. Тарасенко, А.А. Каленюк, В.Е. Клименко, В.С. Куць

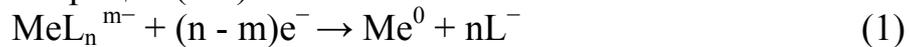
*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164*

Восстановительные сорбенты, например, активированные активные угли (АУ) и полимерные гидриды кремния – полигидридсилоксаны (ПГС), являются эффективными поглотителями благородных металлов (БМ) из растворов. При исследовании закономерностей взаимодействия восстановительных сорбентов с растворами соединений БМ мы столкнулись с необычным поведением таких систем, связанным с возможностью протекания в них различных окислительно-восстановительных процессов [1]. В докладе рассмотрены сорбционные системы:



где $[Red]$ – восстановительный сорбент – АУ ($[C(O)]$) или ПГС ($[≡Si-H]$), Me^{m+} , MeL_n^{m-} – простые или комплексные ионы БМ, L^{m-} – анионы (комплексообразователи), Nu – нуклеофильный агент, O_2 – растворенный в электролите кислород.

В системах (*) протекание реакций восстановления ионов БМ – восстановительная сорбция (ВС):



термодинамически возможно, поскольку потенциалы поверхности АУ и ПГС расположены отрицательнее потенциалов БМ в водных растворах ($\Delta\varphi = \varphi_{Me} - \varphi_{ПГС, АУ} > 0$). Источником электронов для реакции (1) служат процессы окисления (коррозии) углеродной матрицы и гидролитического отщепления от ПГС гидрид-иона под действием нуклеофила (например, F^-):

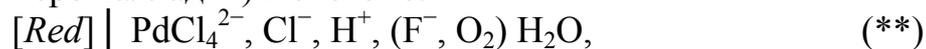


Кроме того, БМ в присутствии комплексообразователя, сильной кислоты/щелочи, а также кислорода могут окисляться и переходить в раствор в виде комплексных соединений:

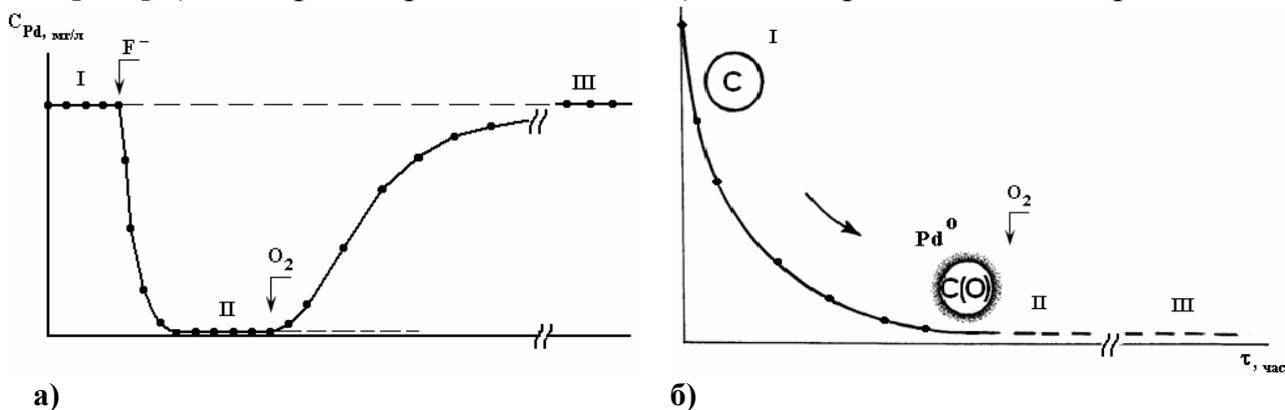


Следует учитывать, что ПГС является гидрофобным материалом и использование его в качестве сорбента требует предварительной лиофилизации, а также для активирования Si-H-связи необходимо введение в раствор нуклеофила. Поскольку ПГС является диэлектриком, а АУ – полупроводником, поэтому процессы в системах «ПГС – раствор соли БМ» имеют химическую, а в системах «АУ – раствор соли БМ» – электрохимическую природу [2]. Кроме того, АУ в растворах ведет себя как материал с распределенными параметрами, где кислород принимает непосредственное участие в окислительно-восстановительных процессах.

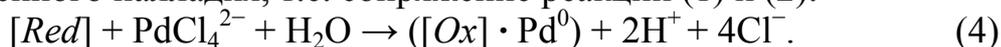
На рисунке (а, б) представлено изменение во времени концентрации ионов БМ (на примере палладия) в системе:



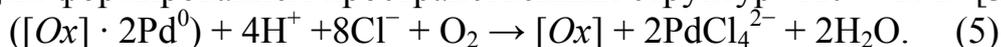
где $[Red]$ а) – лиофилизированный ПГС, б) – активированный АУ марки СКН.



В начальной стадии процесса ВС (участок I) концентрация $PdCl_4^{2-}$ в растворе уменьшается и на поверхности сорбента происходит фиксирование восстановленного палладия, т.е. сопряжение реакций (1) и (2):



Когда процесс (4) заканчивается, наступает устойчивое состояние системы (участок II). При контакте палладированного сорбента с азрированной средой, палладий практически полностью переходит в раствор по реакции (3) (в случае ПГС) а в осадке ($[Ox]$) остается высокодисперсный кремнезем. В системе с АУ происходит растворение палладия и диффузия его ионов внутрь гранул с последующим формированием пространственных структур «АУ – БМ» [3]:



Так, реакция (5) приводит к итоговому устойчивому состоянию (участок III).

В результате рассматриваемые системы работают как своеобразные адсорбционные триггеры: а) – химические, б) – электрохимические. Регулятором устойчивых состояний систем является наличие или отсутствие Nu (F^-) и растворенного в электролите кислорода. Нуклеофильный агент работает как “запускающий фактор”, а растворенный кислород – как “переключатель” устойчивых состояний.

Реализующийся таким образом процесс ВС является основой глубокого и селективного извлечения БМ из растворов применительно к задачам гидрометаллургии БМ, получения нанесенных катализаторов, приготовления высокодисперсных порошков (черней) БМ, формирования наноструктур БМ на развитой поверхности кремнеземистых и углеродных матриц.

1. Tarasenko Yu.A., Bagreev A.A. Intern. Sci. Conf. “Precious metals” (Kosice, Slovakia – 1995), P. 240 – 244.
2. Тарасенко Ю.А. и др. Поверхность. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 87 – 107.
3. Тарасенко Ю.А. и др. Вісник Харківського національного університету – 2009. – № 870. – Хімія. – Вип. 17 (40). – С. 226 – 239.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТОВ ТИПА X ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

А.О. Байкова, М.Б. Алехина

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., дом 9; shum@muctr.ru*

Исследован процесс активации промышленных цеолитов типа X, предназначенных для разделения воздуха методом PSA.

Разделение воздуха на цеолитах основано на различии в адсорбируемости азота и кислорода, которое связано с тем, что кроме обычного дисперсионного взаимодействия при адсорбции азота проявляется дополнительный вклад взаимодействия квадруполя азота с катионами цеолита.

Азот и кислород являются слабо адсорбируемыми веществами и их чувствительность к содержанию воды в цеолитах очень велика. Как показали исследования, адсорбционные свойства цеолитов по азоту и кислороду непостоянны и определяются условиями предварительной активации и хранения адсорбентов.

Целенаправленный выбор условий активации цеолитов позволит найти оптимальные условия проведения процесса подготовки цеолитовых адсорбентов перед их загрузкой в адсорберы установки разделения воздуха.

При создании новой технологии приходится производить сложный перебор комбинаций множества качественных и количественных факторов. Одним из способов решения задачи оптимизации перебора является использование сложных несимметричных планов, в которых качественные и количественные факторы варьируются на разном числе уровней. Для оценки влияния на коэффициент разделения смеси азот-кислород таких факторов как температура, скорость и продолжительность нагревания, а также остаточного влагосодержания цеолитов использован сложный план — полный факторный эксперимент 2^4 , совмещенный с одним латинским квадратом [1].

Рассматривалось влияние на равновесную адсорбционную емкость цеолитов по азоту и кислороду и остаточное влагосодержание цеолитов после нагревной регенерации пяти факторов, из которых четыре количественных фактора — температура, скорость нагревания, состав продувочного газа, а также продолжительность выдержки адсорбентов при определенной температуре — варьировались в эксперименте на двух уровнях, а один качественный — различный катионный состав образцов цеолитов типа X — варьировался на четырех уровнях.

Предложенная методика определения оптимальных условий может быть использована для широко класса физико-химических процессов с недостаточной априорной информацией о механизме.

Литература

1. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химии и химической технологии.// М.: Высшая школа, 1985. — 326 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТИТАНОСИЛИКАТНОГО ЦЕОЛИТА

Н.П. Козлова⁽¹⁾, В.Н. Шубина⁽¹⁾, Ю.С. Груздева⁽²⁾, Н.Ц. Гагапова⁽²⁾

(1) – ОАО «Корпорация «РОСХИМЗАЩИТА»

(2) - ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Кафедра «Химическая инженерия»

В настоящее время изучается возможность использования синтетических цеолитов в качестве адсорбентов вредных примесей в системах жизнеобеспечения взамен активных углей, поскольку известно, что угли могут быть взрывоопасны при контакте с кислородом воздуха. Хорошей альтернативой активным углям могут служить цеолиты с гидрофобными свойствами. Отличительной особенностью гидрофобных цеолитов является их способность поглощать вредные примеси из влажной газовой среды. К таким цеолитам можно отнести титаносиликатные цеолиты (TS-цеолиты).

Гидрофобные цеолиты на основе титаносиликатных цеолитов способны сорбировать нежелательные запахи и летучие органические соединения, а также могут применяться в фильтрующих системах длительной очистки воздуха с термической регенерацией сорбента.

В ОАО «Корпорация «РОСХИМЗАЩИТА» разрабатывается способ получения титаносиликатных цеолитов с гидрофобными свойствами. В ходе проведения экспериментов по данным рентгеноструктурного анализа было установлено, что данный цеолит может синтезироваться в двух видах: цеолит, в структуре которого титан имеет тетраэдрическую координацию с размерами пор 4\AA и цеолит с октаэдрически связанным титаном в кристаллической решетке. Такой цеолит имеет размер пор $8-10\text{\AA}$. Также возможно присутствие тех или иных фаз в виде примесей. Титаносиликат с тетраэдрической координацией титана находит применение в качестве катализаторов в процессах органического синтеза, другой тип TS-цеолита является хорошим адсорбентом вредных примесей. На процесс образования того или иного типа цеолитов оказывает влияние мольное соотношение кремния к титану в исходном растворе, порядок смешения реагентов реакционной смеси и использование кристаллических затравок для создания центров кристаллизации. В качестве затравок могут быть использованы ранее полученные TS-цеолиты с определенной координацией титана в кристаллической решетке цеолита. Таким образом, найден способ управления возможностью получения TS-цеолитов с заданными свойствами.

НОВЫЕ СИНТЕЗЫ ИЗ КАОЛИНА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Б.И. Кутепов, О.С. Травкина, М.Л. Павлов

*Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимии и катализа РАН
450075, г. Уфа, проспект Октября, 141, ink@anrb.ru*

Гранулированные цеолиты используют в качестве адсорбентов для глубокой осушки и очистки от сернистых соединений, а также от углекислого газа различных по составу газовых и жидких сред; адсорбционного разделения смесей углеводородов.

В литературе описаны варианты синтеза гранулированных цеолитсодержащих материалов с использованием в качестве источников Al и Si только природного алюмосиликата – каолина. Нами показано, что для получаемых из каолина цеолитсодержащих продуктов характерны следующие недостатки: степень кристалличности не превышает 80%мас., присутствует примесь фазы цеолита типа содалита до 5,0% мас., адсорбционные свойства находятся на уровне адсорбентов со связующими веществами.

Учитывая, что цеолитные адсорбенты, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов цеолита А или X с высокими значениями адсорбционной ёмкости и катионообменной способности, не удастся синтезировать из каолина без использования кристаллической добавки, нами выдвинута идея о использовании каолина в качестве основного источника алюминия и кремния при синтезе этой добавки.

Исследована кристаллизация порошкообразных метакаолинов, приготовленных термообработкой при 650°C в атмосфере воздуха в течение 4ч каолинов Просяновского и Кыштымского месторождений, в высокодисперсные цеолиты А и X. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что из этих метакаолинов можно синтезировать указанные цеолиты. Последние по своим характеристикам, практически, не уступают продуктам, кристаллизующимся из растворов алюмината и силиката натрия.

В дальнейшем разработаны способы синтеза гранулированных цеолитов NaA и NaX без связующего, которые по своим свойствам не уступают адсорбентам из синтетического сырья. Способы включают стадии смешения природного алюмосиликата каолинитовой структуры, кристаллических (синтезированных из метакаолина высодисперсные NaA или NaX) и порообразующих добавок, формовки и прокалики гранул при 600-650°C 4-6ч в токе воздуха и последующей кристаллизации при 60 - 100°C в водных растворах, содержащих катионы натрия и алюминия или кремния.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ ФОРМ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ X БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

И.Н. Павлова, Р.С. Илибаев, О.С. Травкина

*Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимии и катализа РАН;
450075, РБ, г.Уфа, Пр.Октября, 141, ink@anrb.ru*

Работа посвящена изучению влияния природы и содержания обменных катионов на адсорбционные свойства цеолитов X гранулированных без связующих веществ.

Цеолиты NaX диаметром 1,6мм, гранулированных без связующих веществ, синтезировали по разработанным в лаборатории приготовления катализаторов ИНК РАН методикам. По данным РФА степень кристалличности образцов близка к 95,0 %.

Ca, Mg, K и NH₄ - формы цеолитов X получали из его Na-формы ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. Эксперименты по ионному обмену проводили при 70⁰С, исходной концентрации соли в растворе 70 г/л в изотермическом реакторе периодического действия. Цеолит HNaX получали из NH₄NaX термообработкой после последнего обмена при 450⁰С в течение 4ч на воздухе.

Обнаружено, что максимальные значения степени обмена на катионы Mg²⁺, H⁺, Ca²⁺ и K⁺ равны 0,50; 0,62; 0,78 и 0,81, соответственно. Несовпадение значений обусловлено различием собственных размеров и энергий гидратации указанных выше ионов.

Адсорбционные емкости по H₂O, n-C₇H₁₆, C₆H₆ и CO₂ синтезированных образцов исследовали в динамическом режиме (D, мг/см³) при атмосферном давлении, температуре 20-25⁰С и объеме загруженного адсорбента 150 см³. Скорость паровоздушного потока для n-C₇H₁₆ и C₆H₆ равна 4,0±0,25 дм³/мин при концентрации паров 12-15 мг/дм³; для H₂O и CO₂ равна 1,0±0,25 дм³/мин при концентрации паров 13-15 мг/дм³ и 200 мг/дм³ соответственно.

В результате проведенных исследований, было установлено, что влияние замены катионов Na⁺ на другие катионы в цеолитах X гранулированных без связующих веществ начинает проявляться при степени обмена более 35,0%. Для каждого адсорбата в работе получены свои ряды значений адсорбционных емкостей в зависимости от природы и содержания обменного катиона.

(D_B): HNaX<MgNaX<KNaX<CaNaX<NaX(109;138;139;143;159 соответственно);

(D_Б): HNaX<MgNaX<KNaX<CaNaX<NaX (62; 78; 81; 83; 88 соответственно);

(D_Г): HNaX<MgNaX<KNaX<CaNaX<NaX (65; 81; 84; 85; 90 соответственно);

(D_{CO2}): HNaX<MgNaX<CaNaX<KNaX<NaX (14; 24; 27; 50; 55 соответственно).

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Л.А. Зайцева, С.Б. Путин, С.И. Симаненков

ОАО "Корпорация "Росхимзащита", 392680, г. Тамбов,
Моршанское шоссе 19 (1); mail@roshimzachita.ru;

Для очистки воздуха, воды, спирта и других веществ от нежелательных примесей наряду с активными углями в настоящее время применяются цеолиты. В отличие от активных углей цеолиты не горючи и термостойки. Применение обычных (гидрофильных) цеолитов в качестве поглотителей вредных примесей требует предварительной глубокой осушки воздуха.

За рубежом в последние 30 лет синтезированы высококремнистые цеолиты, по своим гидрофобным и сорбционным свойствам не уступающие активным углям [например, патенты США 4061724 и 4073865 американской фирмы Юнион Карбайд, 1978 г.; патент России 2213055 американской фирмы Пи Кью Холдинг, 2003 г.].

Таковыми гидрофобными сорбентами являются высококремнистые цеолиты ZSM-5, Y, BEA и ряд других с модулем $Si/Al \geq 20$ и с минимальным содержанием катионов. Гидрофобные высококремнистые цеолиты не токсичны, не горючи, термически стабильны вплоть до $800^{\circ}C$, обладают развитой регулярной микро и супермикропористой структурой.

Отечественные нефтехимические заводы производят высококремнистые цеолиты и используют их в качестве катализаторов при переработке нефтепродуктов. При этом гидрофобные и сорбционные свойства этих цеолитов применительно задач очистки воздуха практически не исследованы.

Нами произведена оценка гидрофобности высококремнистых цеолитов в сравнении с углями-катализаторами, применяемыми в фильтрующих противогазах. Цеолиты со структурой пентасилов и модулем $Si/Al \geq 50$ являются даже более гидрофобными, чем угли-катализаторы, применяемые в отечественных противогазах. Нами было экспериментально установлено, что предварительное насыщение гидрофобного цеолита ZSM-5 парами воды при $P/P_s = 0,5$ практически не уменьшает поглощение им толуола. Причем, цеолит ZSM-5 сохраняет гидрофобность в циклах сорбция-десорбция и достаточно полно регенерируется по воде и толуолу при $150^{\circ}C$ на воздухе.

Высококремнистые цеолиты, выпускаемые Российской промышленностью, имеют модуль Si/Al менее 50 и практически не гидрофобны.

Высоко гидрофобные цеолиты ZSM-5 и Y можно получить из менее гидрофобных отечественных цеолитов-предшественников, увеличив их силикатный модуль. Создание нового класса сорбентов на основе гидрофобных цеолитов позволит не только создать реальную альтернативу активным углям, но и существенно расширить области практического применения адсорбционных установок с регенерируемыми сорбентами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЦЕОЛИТОВ В МЕЗОПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ МАТРИЦАХ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА И АДсорБЦИИ

**В.А. Дроздов*, Н.Н. Леонтьева, Т.И. Гуляева, Г.Г. Савельева,
Л.А. Белая, В.П. Доронин**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

**-Омский научный центр СО РАН, ОмЦКП СО РАН*

644040. г. Омск, Нефтезаводская, 54, E-mail: drozdov@ihcp.oscsbras.ru

В данной работе предложен методический подход с применением рентгенофазового анализа (РФА) и метода адсорбции (МА) к оценке относительной кристалличности цеолитов разного типа (NaY, ZSM-5, KBaL, Bea (ZE86) и др.) как в виде индивидуальных фаз, так и в качестве компонентов мезопористых оксидных и алюмосиликатных матриц, которые применяются в качестве катализаторов глубокого крекинга тяжелого углеводородного сырья. В качестве базового был выбран метод РФА. Определение относительной степени кристалличности заключалось в расчете площадей под дифракционными максимумами в определенном угловом интервале. Измерения проводились на порошковом дифрактометре D8 Advance, “Bruker” в области углов 2θ $5\div 60^\circ$ с шагом $\sim 0,02^\circ$ и временем интегрирования сигнала 20 сек.

По методу адсорбции основным критерием относительной кристалличности цеолита является рассчитываемый из изотерм адсорбции стандартных газов (N_2 при 77К и CO_2 при 273К) удельный объем микропор, наличие которого связано только с количеством кристаллического цеолита в исследуемой системе. В этом методе важен выбор различных адсорбционных методик расчета удельного объема микропор (сравнительные методы, метод ТОЗМ и др.), учет возможного влияния пористости матрицы, эффекта блокировки внутрикристаллического пространства цеолита и т.д.

Сопоставление результатов РФА и МА показало хорошее согласование для индивидуальных цеолитов и удовлетворительное описание для цеолитсодержащих композиций, прошедших серию ультрастабилизации на воздухе и в воздушно-паровой среде в области температур 500-800 °С.

Возможности адсорбционного метода представляются эффективными при изучении подобных цеолитсодержащих систем, так как из анализа одной экспериментальной изотермы адсорбции можно получать полную информацию о величинах удельной поверхности и пористости каталитических композиций и проводить оценку структурного параметра активной фазы цеолита - степени кристалличности. Важно подчеркнуть, что при этом необходимо использовать в качестве образцов сравнения хорошо охарактеризованные методом РФА образцы близкого химического и фазового состава или соответствующие разработанные стандарты.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ CO₂ В ЦЕОЛИТЕ NaX

Г.У. Рахматкариев, О.К. Эргашев

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана
100170 Ташкент, ул. Мирзо Улугбек 77-а, E-mail: gairat@chem.ccc.uz*

Механизм адсорбции воды в фажазитах, особенно, в синтетических цеолитах X и Y является предметом интенсивных исследований молекула/цеолит взаимодействий. Элементарная ячейка этих двуполостных цеолитов содержит восемь β -полостей диаметром 0,8 нм и восемь суперполостей диаметром 1,2 нм. Усовершенствование микрокалориметра и высоковакуумной адсорбционной установки, а также методики эксперимента позволили более чем вдвое прежних данных увеличить число ступенек на кривой дифференциальных теплот адсорбции H₂O в NaX и тем самым выявить новые, ранее неизвестные, тонкие детали сорбционного процесса в NaX. Небольшая молекула H₂O способна проникать не только в суперполости, но и в β -полости цеолита NaX и поэтому получаемая информация создает определенные трудности при интерпретации хозяин/гость взаимодействий в цеолитовой матрице. Поэтому использование более крупной молекулы для тестирования центров адсорбции исключительно в суперполостях NaX представляет большой интерес. К тому же, довольно слабое ион-квадрупольное взаимодействие не в состоянии извлечь катионы из β -полостей.

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) CO₂ в NaX в интервале 70-51,2 кДж/моль при малых заполнениях (до 0,53 CO₂/1/8 эя) обусловлены адсорбцией CO₂ на протонах H⁺, локализованных в суперполостях цеолита. Затем, начиная с адсорбции $a = 0,53$ CO₂/1/8 эя и теплоты $Q_d = 51,2$ кДж/моль, кривая ступенеобразно снижается до теплоты, несколько превышающей теплоту конденсации (27кДж/моль) при $a = 9,1$ CO₂/1/8 эя. В завершающей стадии адсорбционного процесса еще 2 молекулы CO₂/1/8 эя адсорбируются с теплотой близкой к теплоте конденсации CO₂. Всего при температуре 303К в суперполостях цеолита адсорбируется по 11,1 молекул диоксида углерода. Начиная с $a = 0,53$ CO₂/1/8 эя, на кривой Q_d можно выделить 5 ступеней протяженностью в 2; 2; 2,55; 2; и 2 CO₂/1/8 эя. Первая и вторая ступени на уровне ~ 48 и ~ 43 кДж/моль соответствуют адсорбции CO₂ на катионах Na⁺, расположенных в позиции SIII'. Третья ступень на уровне $\sim 38,74$ кДж/моль соответствует адсорбции третьей молекулы CO₂ на том же центре, а также второй молекулы CO₂ на H⁺. Четвертая и пятая ступени обусловлены адсорбцией CO₂ на катионах в позиции SII, причем в первом случае реализуется двуцентровой механизм адсорбции с катионами Na⁺ в позиции SIII'. Мольная интегральная энтропия адсорбции указывает на повышенную подвижность CO₂ в суперполостях NaX.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ CO₂ В ЦЕОЛИТЕ LiZSM-5

Г.У. Рахматкариев, З.З. Жумабаева

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана
100170 Ташкент, ул. Мирзо Улугбек 77-а, E-mail:gairat@chem.anc.uz*

Диоксид углерода является стратегическим газом во многих промышленных процессах. Он является продуктом горения и парниковым газом, его выделение для повторного использования является главной проблемой, с которой сталкивается сегодня наше общество. Одним из путей его регенерации – использование адсорбционного процесса. Потенциальным материалом для селективной адсорбции и разделения диоксида углерода является хорошо организованная микропористая система цеолитов. Эти материалы представляют большой интерес, благодаря возможности менять их свойства как текстурные, так и химические, которые, в конечном счете, влияют на адсорбционные свойства цеолитов.

Проблема локализации и распределения внеклеточных катионов в цеолитовых системах является важной, поскольку она влияет на распределение электронной плотности в структуре, следовательно и на взаимодействие с адсорбированными молекулами, приводящее к возможным изменениям в адсорбционных и разделительных свойствах.

В работе исследована адсорбция (*a*) CO₂ на почти бездефектном цеолите LiZSM-5 при температуре 303 К. Дифференциальные теплоты адсорбции (*Q_d*) измеряли при помощи калориметра Тиана - Кальве компенсационным методом (эффект Пельтье). Образец синтезирован во фторидной среде (Милюз, Франция). В соответствии со ступеньчатой кривой дифференциальных теплот адсорбции CO₂ на цеолите LiZSM-5 её можно разбить на 4 одинаковых секций по 0,33 CO₂/Li⁺. Первая секция на уровне ~ 60 кДж/моль простирается до *a* = 0,33 CO₂/Li⁺, вторая секция на уровне ~ 46 кДж/моль простирается до 0,66 CO₂/Li⁺, третья секция - от 0,66 до 1 CO₂/Li⁺ с теплотой адсорбции в среднем ~36 кДж/моль и четвертая – от 1 до 1,38 CO₂/Li⁺ с теплотой ~ 30,4 кДж/моль. Далее адсорбция протекает до 2,42 CO₂/Li⁺ с теплотой близкой к теплоте конденсации (27,8 – 27,1 кДж/моль). Согласно химическому анализу в состав цеолита входит 1,5H⁺ и 2,9Li⁺. Протяженность секций хорошо коррелирует с числом протонов H⁺. Отсюда следует, что 4 молекулы CO₂ последовательно адсорбируются на H⁺. Время установления адсорбционного равновесия при образовании 4CO₂/H⁺ комплексов сильно замедленное. Остальные молекулы взаимодействуют с катионами лития с теплотой, близкой к теплоте конденсации CO₂. Катионы лития благодаря своим малым размерам располагаются в побочных каналах и, поэтому, не в состоянии образовывать полноценную связь с молекулами диоксида углерода.

MODIFIED CARBONACEOUS AND MINERAL ADSORBENTS

Raisa Nastas, Vasile Rusu, Tudor Lupascu

*Institute of Chemistry of Academy of Sciences of Moldova, 3, Academiei str.,
Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova (E-mail: nastasraisa@yahoo.com)*

The objectives of this paper were to modify carbonaceous and mineral adsorbents, and testing their abilities to eliminate/oxidize the species of hydrogen sulfide from solutions. A broad spectrum of chemical and physical-chemical methods has been applied to modify mineral adsorbents (montmorillonite and diatomite), including pillaring of montmorillonite with polymer of aluminium species, impregnation of adsorbents with manganese ions. Surface chemistry of carbonaceous adsorbents (synthesized from peach stones by the physical-chemical activation method) has been modified by oxidation following impregnation with heavy metals. Structural parameters of adsorbents have been determined from nitrogen sorption isotherms. Surface chemistry has been investigated using electrometric titration techniques, in order to establish the acid-basic properties of adsorbents, and spectral methods using UV-VIS spectra and the Fourier transform infrared spectra (FTIR) to detail the chemistry of functional groups. Testing of mineral and carbonaceous adsorbents for the elimination of hydrogen sulfide from model solutions was performed in static and dynamic conditions.

Acknowledgements. *This work is supported by the project 09.832.08.12A within the framework of the State Program “Scientific researches concerning water quality management”.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНАМИ, В БИНАРНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРАХ

И.В. Глазунова*, Ю.Я. Филоненко*, Г.А. Петухова, В.Ю. Филоненко*****

**Липецкий государственный технический университет,
398600, г. Липецк, ул. Московская, 30, E-mail: glazunova-iv@yandex.ru*
*** Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31*

****Липецкий эколого-гуманитарный институт,
398002, г. Липецк, ул. Нижняя Логовая, 2*

Углеводороды высокой степени чистоты требуются как исходное сырье для получения различных синтетических материалов и в качестве топлива. В связи с этим большое значение приобретают методы разделения углеводородных смесей на индивидуальные компоненты, методы их очистки и аналитического контроля за чистотой выделяемых компонентов. К числу чистых индивидуальных компонентов, имеющих промышленное значение, относятся предельные углеводороды, ароматические углеводороды и другие.

Исследована разделительная способность алюмосиликатов, модифицированных органосилоксанами, в бинарных углеводородных растворах. В рассматриваемых углеводородных растворах преимущественно адсорбируемыми компонентами является ароматические углеводороды (бензол, толуол). Причина селективной адсорбции заключается в специфическом взаимодействии модифицированных образцов с молекулами с локально сосредоточенной электронной плотностью в ароматическом ядре и участвующими в образовании π -электронных связей.

Получены изотермы адсорбции. При обработке изотерм адсорбции использовали метод Эверетта. Определены коэффициенты разделения бинарных углеводородных растворов (47,8 - 83,5), емкость мономолекулярного слоя навески сорбента по отношению к преимущественно адсорбируемому компоненту (2,4 – 6,5 ммоль/г в зависимости от поглощаемого компонента)

Установлена корреляция между свойствами адсорбентов и коэффициентом разделения углеводородных смесей: коэффициент разделения находится в тесной прямопропорциональной зависимости от таких свойств адсорбентов как плотность прививки модификаторов, удельной поверхности и суммарного объема пор образцов. При этом в большей степени коэффициент разделения связан с величиной удельной поверхности рассматриваемых адсорбентов (340 – 445 м²/г по толуолу). Коэффициент корреляции составляет 0,95, коэффициент детерминации 90,3 %.

Подтверждена перспективность применения предлагаемых адсорбентов в методах разделения углеводородных смесей и методах очистки углеводородных растворов от нежелательных примесей.

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ СПИРТОВ В СИЛИКАЛИТЕ

Г.У. Рахматкариев, С.Д. Курбанов, Ф.Г. Усманова

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана
100170 Ташкент, ул. Мирзо Улугбек 77-а, E-mail: gairat@chem.ccc.uz*

После прямого синтеза высококремнистых цеолитов при помощи четвертичных аммониевых оснований (серия цеолитов ZSM), синтеза чистого кремнеземного аналога ZSM – силикалита, осуществления каталитического превращения низших спиртов в высокооктановый бензин на цеолите ZSM-5, резко повысился интерес к изучению их адсорбционных и каталитических свойств. Представляет интерес, в частности, выяснение причины проявления гидрофобности высококремнистых цеолитов.

Нами была поставлена цель – зондировать строение адсорбирующих полостей почти бездефектного силикалита, синтезированного во фторидной среде (Милюз, Франция) при помощи бифункционально (гидрофобно-гидрофильно) взаимодействующих молекул метанола и этанола. Ранее проведенные исследования на силикалите, синтезированного при помощи четвертичного аммониевого основания, показали, что реальные кристаллы силикалита имеют дефекты (~0,4 ммоль/г) в виде гидроксильных групп, которые химически взаимодействуют со спиртами с образованием поверхностных алкоксильных групп. В случае бездефектного силикалита на кривой дифференциальных теплот адсорбции (Q_d) отсутствует область высоких теплот, обусловленная адсорбцией на дефектах решетки. Дифференциальные теплоты адсорбции метанола и этанола линейно растут с заполнением и при заполнениях 2,7 и 2,15 ммоль/г проходят через максимум 55 и 64,5 кДж/моль и падают до теплоты конденсации соответствующих спиртов. Адсорбирующие каналы силикалита представляют собой однородную нанопористую систему, в которой ярко проявляются коллективные взаимодействия адсорбат-адсорбат. Метанол и этанол заполняют 0,76% объема полостей, что на 7% больше, чем на дефектном силикалите. Теплота адсорбции метанола и этанола при нулевом заполнении, равна 33,4 и 42,9 кДж/моль соответственно. Эти значения для дефектного силикалита были на 10 кДж/моль больше. Отсюда следует, что структурные дефекты существенно влияют на теплоту адсорбции в целом и метод экстраполяции к нулевым заполнениям может приводить к существенным ошибкам при определении теплоты адсорбции, приходящейся на одну молекулу. Инкремент теплоты на CH_2 -группу, составляет 9,5 кДж/моль. Теплота адсорбции воды в силикалите по аддитивной схеме: $Q_{\text{H}_2\text{O}} = Q_{\text{CH}_3\text{OH}} - Q_{\text{CH}_2} = 33,4 - 9,5 = 23,9$ кДж/моль. Прямые калориметрические измерения подтвердили это значение, которое почти вдвое ниже теплоты конденсации. Этот результат объясняет причину исключительной гидрофобности силикалита. М.М. Дубинин, Г.У. Рахматкариев. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. №9. С. 2117.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СОРБЦИЮ ПАРОВ ВОДЫ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ

В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, А.А. Тарасова

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, E-mail: samonin@lti-gti.ru*

В работе изучалось воздействие электромагнитного поля (ЭМП) соленоида на процесс сорбции паров воды из воздуха силикагелями и цеолитом в широком диапазоне значений влажности (от 1 до 80 % отн.). В качестве объектов для исследования выбраны промышленный цеолит NaA, крупнопористый и мелкопористый силикагели марок КСКГ и КСМГ.

Для различных влажностей воздуха было рассчитано изменение сорбционной емкости сорбентов при использовании поля по сравнению с контрольными опытами. Экспериментальные данные, полученные для мелкопористого силикагеля в настоящей работе, были дополнены ранее полученными результатами. В итоге была установлена сходимость результатов и расширена зависимость изменения сорбционной емкости под действием поля.

Показано, что воздействие переменного ЭМП на сорбцию паров воды мелкопористым силикагелем КСМГ приводит к увеличению сорбционной емкости в диапазоне влажностей 1 – 35 %. При этом зависимость изменения емкости под влиянием поля носит экстремальный характер с максимумом равным 27 % увеличения емкости при относительной влажности воздуха 17 %.

Для крупнопористого силикагеля наблюдается аналогичная экстремальная зависимость в том же диапазоне влажностей. Однако в области малых влажностей воздуха положительный эффект воздействия ЭМП менее выражен.

Для синтетического цеолита NaA наблюдается снижение сорбционной емкости под влиянием ЭМП при различных влажностях входящего потока воздуха.

Полученные зависимости изменения сорбционной емкости под действием переменного поля позволяют предположить, что наиболее перспективным является применение мелкопористого силикагеля в области невысоких значений влажности осушаемого газа.

Анализ влияния электромагнитного поля на кинетику поглощения паров воды показал увеличение эффективного коэффициента диффузии под действием поля на силикагелях при изменении влажности воздуха от 25 до 80 % отн.

АКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕНТОНИТА

Н.Ф. Федоров, О.В. Черникова, М.О. Пунгас

*Санкт-Петербургский Государственный технологический институт
(технический университет).*

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

e-mail: sorbent@lti-gti.ru

Органомодифицированные глины уже более полувека активно используются в сорбционной и других областях науки и техники. В последнее время органоглины нашли многообещающую сферу применения для получения нанокompозитов на основе полимеров. Можно полагать, что применение органоглин окажется эффективным и в приложении к неорганическим полимерам, к которым относятся силикатные цементы.

В развитии указанного направления отработаны параметры технологии модифицирования монтмориллонитовой глины и исследованы влияние такой глины на твердение портландцемента. В качестве модификатора использована глина, обработанная тетраэтиламмоний йодистым и тетрабутиламмоний бромистым. Содержание органического модификатора варьировалось от 0%мас до 5%мас. Введение модификатора осуществлялось в глиняную суспензию, подвергаемую интенсивному механохимическому воздействию в виброкавитационной установке в течение 1-5 мин. Было выявлено, что использование виброкавитатора резко сокращает необходимое время обработки глины.

Изучение полученных образцов осуществлялось путем химического анализа, адсорбционных методик и методами инструментального анализа (дериватография, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия). Было установлено наличие изменений в составе ионообменного комплекса за счет замены щелочно-земельных катионов алкиламмониевыми и структуры образцов, в основном их некоторой аморфизации по сравнению с исходными.

Введение сухой порошкообразной модифицированной глины в твердеющую цементную пасту, равным образом, как и применение механохимически обработанных глиняных суспензий для затворения цементов вместо воды, выявило, что и то и другое позитивным образом влияет, как на скорость твердения цементов так и на абсолютную прочность, достигаемую в марочном возрасте.

Лучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве модификатора тетраэтиламмоний йодистого. В 3 дневный срок прочность увеличивается в 2 раза, в 7 дневный срок в 1,8 раза, в 28 дневный срок в 1,4 раза.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН

А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева, С.В. Королькова

*Белгородский государственный университет, vesentsev@bsu.edu.ru,
volovicheva1984@mail.ru*

Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 09-03-97545

Работа выполнена в рамках АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы", проект № 2.2.2.3/9009 и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России", госконтракт № П2070

Повышения качества природных сорбционно активных глинистых материалов можно добиться путем различной обработки химическими реагентами: растворами минеральных кислот, солей, оснований. Ранее было показано, что эффективно комплексное кислотно-солевое модифицирование глин. При использовании способа кислотно-солевой активации глинистого сырья нами были получены Zn-, Fe- и Mg-замещенные формы монтмориллонита, позволяющие производить селективную сорбционную очистку водных сред от ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} в 2 – 7 раз эффективнее, по сравнению с природными формами глин.

Настоящая работа направлена на изучение коллоидно-химических, в том числе сорбционных свойств монтмориллонит содержащих глин, подвергнутых комплексному кислотно-гидроксидному модифицированию. В качестве активирующего агента нами использован гидроксид лития.

Выявлено, что в процессе комплексного модифицирования, включающего обогащение, сернокислотную обработку и активацию гидроксидом лития монтмориллонит содержащих глин месторождений Белгородской области происходит увеличение их поглотительной способности по отношению к ионам Fe^{3+} и Cu^{2+} в 10,3 – 14,3 и в 24,5 – 25,7 раз соответственно, по сравнению с нативными формами. Активация обогащенной кислотообработанной глины растворами гидроксида лития способствует замещению катионов обменного комплекса глин на ионы Li^+ и возрастанию ζ -потенциала по абсолютной величине, что в свою очередь ведет к увеличению скорости и эффективности очистки водных растворов от ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Установлено, что десорбция как катионов Fe^{3+} , так и катионов Cu^{2+} составляет менее 0,5%, что свидетельствует о практически необратимом характере адсорбции (хемосорбции). Согласно Алесковскому В.Б. это может быть обусловлено эпитаксиально-деструкционными процессами, заключающимися в образовании труднорастворимых силикатов на поверхности сорбента.

Модифицированные Li-замещенные глинистые сорбенты успешно прошли апробацию в производственных условиях. Эффективность очистки сточных вод модифицированными сорбентами достигает 98 % и позволяет снизить концентрацию ионов Fe^{3+} до требуемых санитарных норм при начальной концентрации, превышающей предельно допустимую в 7 – 12 раз. При этом использование нативной глины при аналогичном расходе сорбента позволяет осуществлять очистку сточных вод лишь на 75 %.

ЭФФЕКТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛАХ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИМПУЛЬСНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Л.И. Бельчинская¹, Л.А. Битюцкая²

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

²Воронежский государственный университет
394001, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1. e-mail: me144@phys.vsu.ru

Наночастицы глинистых минералов проявляют способность к самоорганизации, что способствует улучшению адсорбционных свойств. Для природных минералов, в частности, глинистого слоистого минерала монтмориллонита и цеолита клиноптилолита характерны природные механизмы самоорганизации при изоморфизме. В данной работе рассматривается влияние на процесс наноразмерной самоорганизации структуры минералов таких механизмов как слабые электромагнитные микросекундные импульсы и термообработка. Минералы облучали импульсными магнитными полями (ИМП) в интервале от 0,2 до 0,011 Тл. В результате процесс адсорбции паров формальдегида при 0,011 Тл значительно возрастает (~ на порядок) при отсутствии десорбции молекул формальдегида с поверхности и из объема минералов. Термообработка в большей степени влияет на адсорбционное поведение клиноптилолита. Влияние импульсного магнитного поля более проявляется на процессе сорбции формальдегида монтмориллонитом. Проводили также облучение минералов в ИМП с последующей термообработкой. При воздействии ИМП наблюдались длинновременные релаксационные процессы при адсорбции. Отличительной особенностью этих процессов явилось наличие экстремума на кинетической кривой через 72 часа после облучения. При этом наблюдается скачок адсорбционной емкости на порядок. Возрастание адсорбционной емкости приводит к качественному изменению адсорбента, которое проявляется в необратимости процесса – отсутствии десорбции. При сочетании воздействия ИМП и термообработки эффект усиливается. Наблюдаемые скачкообразные возрастания адсорбционной емкости зависят от структурного типа исследуемых природных минералов. В наибольшей степени они наблюдаются для монтмориллонита, обладающего большим количеством гидроксильных групп.

Полученные результаты интерпретируются с позиции неравновесной термодинамики. Импульсное магнитное поле индуцирует неравновесное состояние с резонансным возбуждением дополнительных активных центров, обладающих высокой адсорбционной и химической активностью с образованием устойчивых самоорганизованных наноструктур.

ИНГИБИРОВАНИЕ ДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРИРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Н.А. Ходосова¹, Л.И. Бельчинская¹, Л.А. Битюцкая²

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

² – Воронежский государственный университет,
394000, Россия, г. Воронеж, Университетская пл, 1. e-mail: me144@phys.vsu.ru

Изучено влияние импульсного магнитного поля на десорбционные процессы, протекающие на минеральных наноразмерных природных и предварительно термически обработанных сорбентах. С этой целью проведен анализ адсорбционно-десорбционного поведения минерала с жесткой каркасной структурой – клиноптилолита и монтмориллонита – слоистого силиката с расширяющейся структурной ячейкой. В качестве адсорбата использовали формальдегид, полученный нагреванием параформа при 353 К. Температура предварительной активации сорбентов составила 473 К, напряженность импульсного магнитного поля 0,12 и 0,011 Тл.

Установлено преимущественное протекание десорбционных процессов на природных сорбентах: с поверхности сорбентов удаляется около ~ 50 % от ранее поглощенного формальдегида. На основании ИК-спектров установлено, что сорбция формальдегида монтмориллонитом реализуется за счет полярных групп формальдегида, ОН-групп молекул воды и поверхностно-активных центров монтмориллонита. Сорбция формальдегида клиноптилолитом осуществляется за счет проникновения молекул формальдегида в цеолитные каналы и связывание их активными центрами минерала по донорно-акцепторному механизму. При термообработке десорбционные процессы снижаются и составляют примерно ~ 30 %. Совместное воздействие импульсного магнитного поля и термообработки в значительной мере способствует нарушению адсорбционно-десорбционного равновесия и значительному повышению процесса адсорбции. Максимум воздействия импульсного магнитного поля происходит через 48 часов. Комплексное воздействие импульсного магнитного поля с амплитудой магнитной индукции $B = 0,12$ Тл и термообработки при 453 К ингибируют десорбционные процессы: величина десорбции значительно уменьшается и составляет 11 % на монтмориллоните и 14 % на клиноптилолите. Использование в комплексной обработке импульсного магнитного поля с $B = 0,011$ Тл полностью ингибирует десорбционные процессы на минеральных сорбентах. Влияние импульсного магнитного поля определяется наличием спинового разупорядочивания, за счет которого образуются дополнительные активные центры, при этом энергия взаимодействия с адсорбатом выше, чем с традиционными активными центрами минералов, что обусловлено повышением степеней свободы за счет активации спиновых состояний; в результате изменяется механизм адсорбции.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА НАНОЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ НА АДСОРБЦИЮ ПАРА ВОДЫ

Г.А. Петухова*, Л.А. Дубинина*, Л.Д. Белякова*, С.А. Паркаева*

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991 Москва, Ленинский пр., д. 31, E-mail: lubabelakova@mail.ru*

В настоящее время наноматериалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Исследование адсорбции пара воды на нанокompозитах, содержащих наночастицы металлов, крайне важно, так как позволяет оптимизировать важные при их применении пористую структуру и адсорбционные свойства.

В качестве подложки выбран кремнезем, а именно силохром С-120 (удельная поверхность по азоту $S=150 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор $d=20 \text{ нм}$). Силохром модифицирован наночастицами палладия (НЧ Pd), которые синтезированы радиационно-химическим методом в мицеллярных растворах поверхностно-активного вещества АОТ ((синтез в ООО Ланаком) при степени гидратации $\omega_0=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]=5.0$ ($S=82 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=32 \text{ нм}$). Предварительно силохром прогреет при 200°C . Определенные газохроматографическим методом (ГХ) константы Генри $K_{1,c}$ полярных соединений разной природы на модифицированном НЧ Pd силохроме увеличиваются по сравнению с исходным С-120.

В данной работе изучены изотермы адсорбции пара воды при 293 К на исходном С-120 и модифицированном НЧ Pd ($\omega_0=5.0$). Изотермы адсорбции в расчете на м^2 значительно отличаются. В начальной области p/p_s изотерма адсорбции на модифицированном образце идет значительно выше, чем на исходном, что согласуется с данными по ГХ. Это объясняется появлением на поверхности силохрома, содержащей силонольные и силоксановые группы, после модифицирования силохрома новых адсорбционных центров (НЧ Pd и функциональные группы АОТ). При $p/p_s > 0.2$ для исходного С-120 наблюдается большой размытый гистерезис, что объясняется дополнительной гидратацией частично дегидроксилированной поверхности силохрома. Для модифицированного образца наблюдается очень узкая волнообразная адсорбционно-десорбционная ветвь. Адсорбция при $p/p_s \sim 0.9$ на $16\text{-}17 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ больше, чем на исходном С-120.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 09-08-00566-а и 09-08-00758-а).

ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

О.Ю. Стрельникова¹, Л.И. Бельчинская¹, Г.А. Петухова²

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

² – Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фrumкина
Россия, Москва, Ленинский пр-т, 31 e-mail: petukhova@phycha.ac.ru

Структура минеральных сорбентов обуславливает их адсорбционные, молекулярно-ситовые и ионообменные свойства. Нами установлено, что адсорбционно-структурные характеристики сорбентов существенно изменяются при проведении предварительной реагентной обработки растворами кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄), оснований (NH₄OH, NaOH), солей (Na₂SO₄, FeCl₃), органосилоксанов (полиметилсилоксаны - ПМС и полиэтилсилоксаны – ПЭС). Знание химического состава и структуры поверхности дает возможность оценить технологические свойства минералов.

В данной работе проведены исследования элементного состава и структуры поверхности образцов природных сорбентов: 1) слоистый минерал с 95 % монтмориллонита (M₉₅); 2) жестко - каркасный цеолит с 95 % клиноптилолита (K₉₅); 3) образец, содержащий 45 % монтмориллонита и 20 % клиноптилолита (M₄₅K₂₀), и модифицированных 17% серной кислотой, ПМС и ПЭС образцов.

Изменения морфологии поверхности сорбентов при их модификации определены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6380 LV.

Установлено изменение структуры сорбентов в результате модификации органосилоксанами, заключающееся в уменьшении дисперсности образцов за счет укрупнения частиц. При модификации алюмосиликатов серной кислотой, напротив, наблюдается увеличение размеров пор образцов.

На основании изучения элементного состава образцов установлено, что при обработке сорбентов кислотой происходит их декатионирование и деалюминирование. Имобилизация органосилоксанов на поверхности алюмосиликатов приводит к увеличению содержания углерода и кремния в образце, в то время как количества катионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ практически не изменяются.

Изменение структуры исследуемых сорбентов существенно улучшает их адсорбционные характеристики по отношению к формальдегиду в двухкомпонентной системе формальдегид – вода. Импрегнирование глинистых минералов растворами олигоорганосилоксанов приводит к образованию однородной гидрофобной поверхности и увеличению селективности адсорбции формальдегида. Большая сорбция формальдегида на минералах, модифицированных серной кислотой, связана для алюмосиликатных сорбентов с увеличением площади поверхности, снижением количества микропор и повышением количества и размеров мезопор, увеличением количества адсорбционных центров.

СИНТЕЗ МИКРО-МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА С НЕЙТРАЛЬНЫМ ТЕМПЛАТОМ

Т.Ф. Кузнецова, А.И. Ратько, С.И. Еременко

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

9/1, ул. Сурганова, Минск, 220072, РБ

kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено формирование микро-мезопористой структуры кремнезема, осажденного из водного раствора силиката натрия в присутствии лиотропной фазы полиэтиленгликоля с различными значениями молекулярных масс 1500, 12000, 20000 и 35000. Методами БЭТ и Ленгмюра определена удельная поверхность пор, методом t -графика – площадь поверхности микропор, методом Барретта-Джойнер-Халенды – площадь поверхности и объем пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм, а также распределение мезопор по диаметрам и средний диаметр пор образцов.

№ п/п	Молекулярная масса ПЭГ	Массовая доля ПЭГ, %	$A_{ВЭТ}$, м ² /г	A_L , м ² /г	A_{micro} , м ² /г	A_{ext} , м ² /г	$A_{ВЛН}$, м ² /г	V_{micro} , см ³ /г	$V_{ВЛН}$, см ³ /г	$D_{ВЛН}$, нм
1		0	423	593	128	466	376	–	0,3190	3,4
2	1500	1	575	793	269	524	323	0,0171	0,2544	3,2
3	20000	1	684	943	320	623	543	0,0205	0,5017	3,7
4	20000	3	829	1146	425	721	402	0,0399	0,3680	3,7
5	20000	5	732	1011	396	615	403	0,0473	0,3440	3,4
6	35000	1	996	1375	500	875	430	0,0430	0,4992	4,6

Показано, что в полученном кремнеземе образуется система взаимосвязанных пор с чередующимися сужениями и расширениями полостей преимущественно на микро- и мезоуровне, что подтверждается наличием петель гистерезиса типа H2 на изотермах типа IV низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Увеличение площади поверхности и объема микропор с ростом молекулярной массы и концентрации полиэтиленгликоля свидетельствует об увеличении доли микропор и о формировании менее однородной структуры мезопор кремнезема.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL CHANGES OF GEORGIAN NATURAL LAUMONTITE

V.G. Tsitsishvili, G.P. Tsintskaladze, S.L. Urotadze, N.A. Osipova, T.K. Kvernadze, N.O. Burkiashvili

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry Jikia 5, 0186, Tbilisi, Georgia, e-mail: physorgchem@pochta.ru

The objects of our study were some Georgian deposits. The analysis of literature data of IR spectra of laumontites shows that they are less studied. Structural changes of laumontite, both its original samples and samples treated with acids of different concentrations, have been investigated.

It should be marked that the studied IR spectra of Georgian laumontites coincide well with the data of those ones studied earlier from the deposits which testify high content of zeolite phase in our samples. The observed absorption bands can be referred to two types of oscillations: oscillations inside tetrahedron being structural unites (these oscillations don't reflect peculiarities of zeolite structure) and oscillations on external bonds of tetrahedron. The second type depends on the structure of zeolite.

The results of the experiment show that the content of zeolite phase is high in the studied laumontites. It is pointed by clearly expressed and rather high intensity of inter-tetrahedral bands of both valent and deformational oscillations.

It should be noted that the band of crested form of anti-symmetric valent oscillations unlike the spectra of other zeolites is characteristic only for laumontites.

From the literature sources it is known that some natural laumontites in aggressive medium and especially at hydrothermal treatment are unstable. In our case while treating laumontite sample with 1N solution of ammonium chloride the crystal lattice is practically unchanged which is testified by invariability of inter-tetrahedron oscillations in IR spectra.

As a result of treatment of the laumontite sample with hydrochloric acid even of low concentration a slight change of the structure is noted which is expressed in IR spectra by weakening or disappearance of the bands of inter-tetrahedron assymmetric valent oscillations. In this respect the bands of inter-tetrahedron anti-symmetric valent oscillations at 960, 930, 1040, 1080, and 1165 cm^{-1} appeared sensitive.

Investigation of water vapor adsorption on these samples showed that in case of treatment of the samples with low concentration hydrochloric acid or with the solution of ammonium chloride, water vapor adsorption almost hasn't changed. Increase of the solution concentration significantly worsens adsorption properties that points to the structural decomposition.

Thus, investigation of the samples showed that IR spectra data completely coincide with the water vapor adsorption results.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА (АСКАНГЕЛЯ) ГРУЗИИ

С.Л. Уротадзе, Л.К. Джапаридзе, Ц.С. Габелиа, Э.Ш. Салуквадзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили,
Грузия, 0186 Тбилиси, ул. Джикиа 5; E-mail: physorgchem@pochta.ru*

Для расширения сферы и эффективности практического применения природных ресурсов Грузии – бентонитовых глин, цеолитов, диатомита и др., разработаны методы получения различных гидрофильных и органопродных модификаций этих минералов. Изучались вопросы, связанные с механизмом процессов, протекающих в указанных минералах под воздействием различных неорганических и органических веществ. Путем регулирования взаимодействий частиц дисперсной фазы между собой и с дисперсионной средой с помощью электролитов, представляется возможным выделить из разбавленной полидисперсной суспензии аскангеля высокодисперсной фракции в виде пасты–коагулята. На базе обогащенного аскангеля получены монокатионные формы. Высокие катионообменные и пролонгирующие свойства этих форм обеспечивают перспективу их использования в медицине для пополнения организма человека нужными микроэлементами. Лечебные препараты на основе аскангеля оказались эффективными для нормализации состояния желудочно–кишечного тракта. Из органофильных модификаций аскангеля и других минералов большой интерес заслуживают их карбонизированные формы. Установлено, что при термической обработке минералов с нефтепродуктами, вследствие сложных химических процессов дегидрогенизации, циклизации и полимеризации, поверхность минералов покрывается смолоподобными, частично коксообразными веществами. Процесс карбонизации происходит при сравнительно низких температурах, вследствие каталитического воздействия самих минералов. В результате рентгенографического и электронографического исследования установлено, что при карбонизации аскангеля не наблюдается изменения внутри кристаллической решетки.

В соответствии с полученными данными, карбонизированный аскангель, а также и клиноптилолит, относятся к полуактивным наполнителям. Целесообразно их использовать в производстве резины, взамен углеводородной сажи, в результате чего улучшается экология производства и повышается эластичность резины при сохранении её механических свойств. Некоторые формы карбонизированного аскангеля оказались эффективными адсорбентами при уремиической детоксикации.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОР НАНОПОРОШКОВ КРЕМНЕЗЕМА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В.В. Потапов¹, А.А. Сердан², Д.Г. Кузнецов³, Л.М. Антипин³

1- НИГТЦ ДВО РАН, 2 – МГУ им. М.В. Ломоносова,

3 – ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина

Образцы нанодисперсного кремнезема выделены из природных гидротермальных растворов по двухстадийной технологической схеме. На первой стадии в гидротермальных растворах проводили поликонденсацию ортокремниевой кислоты с образованием наночастиц кремнезема, затем мембранным концентрированием получали водные золи с содержанием SiO_2 10-62,2 масс.%. На второй стадии в установке для криохимической сушки в жидком азоте из золь получили криогранулы, содержащие наночастицы кремнезема. Сублимацией под вакуумом удаляли твердый растворитель и криогранулы переводили в слабоагрегированные порошки. Методом низкотемпературной адсорбции азота (поромер ASAP-2010N Micromeritics) изучены характеристики пор порошков, выделенных из золь кремнезема: диаметры, площади поверхности, объемы пор. В различных сериях испытаний удалось получить порошки с высокой удельной площадью поверхности от 110-170 до 300-400 $\text{м}^2/\text{г}$, удельным объемом пор 0,2-0,3 $\text{см}^3/\text{г}$. Насыпная плотность порошков была 0,035-0,010 $\text{г}/\text{см}^3$. Показатель рН, при котором проводили старение исходного гидротермального раствора и последующее мембранное концентрирование золя, является одним из основных факторов, влияющих на характеристики порошка. Снижение рН приводило к увеличению размеров частиц в золе перед криохимической сушкой. Формировались более крупные пористые частицы с развитой внутренней структурой, таким образом, что после криохимической сушки золя удельная поверхность порошка становилась больше. Снижение рН приводило также к уменьшению среднего диаметра пор порошка. При пониженном значении рН менялся тип изотермы адсорбции-десорбции и петли гистерезиса. Средние диаметры пор были в пределах от 3,0 до 7,1 нм. Наименьшее значение среднего диаметра пор порошков, полученных сушкой золь кремнезема, имевших рН=4-5, было около 2,7 нм. Наибольшее значение среднего диаметра пор – 9,6 нм было достигнуто при сушке золя, имевшего рН=9,0-9,2. При снижении рН проявлялась тенденция к изменению типа петли гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции: II-ой тип переходил в IV-ый. По результатам измерений установлено влияние технологических параметров на характеристики порошков и намечены направления их использования. Полученные порошки имеют перспективы промышленного использования в производствах сорбентов, катализаторов, полимерных композиционных материалов, резинотехнических изделий, лаков и красок.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ КРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕМЕНТНЫХ ОБРАЗЦОВ

В.В. Потапов¹, Е.С. Шитиков², Л.М. Антипин³, Д.Г. Кузнецов³

¹НИГТЦ ДВО РАН, ²МГУИЭ, ³ИФХЭ РАН

Проведены эксперименты по изучению влияния нанопорошков кремнезема на характеристики систем типа цемент-песок-вода. Наночастицы кремнезема выделяли из природных гидротермальных растворов по двухстадийной технологической схеме: мембранное концентрирование и криохимическая вакуум-сублимационная сушка золь кремнезема и получение нанопорошков. Нанопорошки кремнезема с размерами частиц 10-100 нм, удельной поверхностью 100-400 м²/г, дзета-потенциалом поверхности частиц (-30 - -45) мВ, средним диаметром пор 2,7-10 нм вводили в систему цемент-песок-вода в количестве от 0,001 до 0,2 масс.% по цементу. Нанопорошки вводили в водную фазу, предназначенную для приготовления цементного раствора, добивались равномерного распределения частиц порошка по объему воды и объединяли воду со смесью цемента и песка. Характеристики твердых образцов измеряли в разном возрасте от 3 до 28 суток. Установлено, что ввод нанопорошков в систему цемент-песок-вода приводит к повышению прочности на сжатие твердых образцов при массовом проценте нанодобавки, начиная со значений порядка тысячных долей процента по отношению к цементу. Приращение прочности твердых образцов в 28 дневном возрасте составляло от 18 до 40 %. Зависимость повышения прочности от массового процента нанодобавки носит немонотонный характер, имеет максимумы и минимумы. Скорость набора прочности на сжатие также повышается при вводе нанодобавки: образцы, содержащие нанодобавку, набирают прочность быстрее, чем контрольные образцы без нанодобавок. В отличии от традиционных модификаторов кривая прочность-массовый процент нанодобавки имеет максимумы и минимумы. Плотность твердых цементных образцов меняется в зависимости от массового процента нанодисперсного кремнезема немонотонным образом, в основном следуя за кривой повышения прочности на сжатие. При определенных массовых процентах нанодобавки плотность повышается, либо понижается по сравнению с контрольными образцами без добавки. Полученные результаты могут быть использованы в строительных технологиях для структурирования материалов и улучшения таких характеристик, как прочность, плотность, водонепроницаемость, морозостойкость, и др.

СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ СО СТРУКТУРОЙ ПРИВИТЫХ ОКТИЛЬНЫХ СЛОЕВ НА КРЕМНЕЗЕМЕ

Т.М. Рощина, Н.К. Шоня, О.Я. Таякина

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: 2474747@mail.ru

Синтезу, исследованию и применению алкилсилильных покрытий посвящено множество публикаций. Несмотря на это возможности газовой хроматографии (ГХ), которая относится к самым чувствительным методам исследования малейших изменений в химии поверхности твердых тел, почти не использованы для решения вопросов о влиянии структуры привитого слоя, монослойной или полимерного типа, и дополнительной силанизации на адсорбционные свойства модифицированных материалов.

В нашей работе термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) органических молекул, способных к различным типам межмолекулярных взаимодействий, определены методом ГХ на кремнеземах с октилсилильным покрытием, а также получены данные по статической адсорбции воды.

Исследованы образцы кремнезёмов, модифицированные октилтрихлорсиланом с образованием олигомерного привитого слоя ($C_8(O)$) и с дополнительной силанизацией ($C_8(O, e. c.)$). Концентрация привитых групп C на $C_8(O)$ и $C_8(O, e. c.)$ равна 4.4 нм^{-2} . Показано, что модифицирование сопровождается снижением величин адсорбции большинства исследованных соединений. К исключениям относятся *n*-алканы, для которых ТХА на образце $C_8(O)$ достигают значений, наблюдаемых на исходном носителе. Это может быть обусловлено высокой энергией дисперсионных взаимодействий с дополнительными силанольными группами у якорного атома кремния, образующимися при модифицировании поверхности трихлорсиланом. Дополнительная силанизация приводит к получению покрытия на $C_8(O, e. c.)$, адсорбционные свойства которого по отношению ко многим соединениям, способным с сильным специфическим взаимодействиям, приближаются к свойствам октилкремнезема с плотнейшим монослойным привитым слоем ($C = 3 \text{ нм}^{-2}$).

Показано, что при комнатной температуре и $p/p_s \rightarrow 1$ адсорбция воды на всех октилкремнеземах в 30-60 раз меньше, чем на исходном носителе, и ниже 4 мкмоль/м^2 . Это говорит о высокой гидрофобности исследованных модифицированных поверхностей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00929а)

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА НАБУХАЮЩИХ МОНТМОРИЛЛОНИТАХ РАЗЛИЧНЫХ ИОНООБМЕННЫХ ФОРМ

**А.А. Прибылов, С.З. Муминов*, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова,
О.К. Красильникова, Н.С. Казбанов.**

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119991, Москва, Ленинский просп. 31, E-mail: pribylov_34@mail.ru

**Институт общей и неорганической химии АН РУз., 700170 г. Ташкент, ул. Х.Абдуллаева, 77-а, E-mail: igic@uzsci.net*

Проведены исследования равновесной адсорбции диоксида углерода и аргона на набухающих монтмориллонитах ионообменных форм – натриевой (NaMt), пиридиниевой (PyMt) и водородной (K10). Исследования проводились при температурах 303, 343, 373, 400 К и в диапазонах давлений: 0.1 ÷ 6 МПа для CO₂ и 0.1÷60 МПа для аргона. Результаты исследований показали, что при давлениях, превышающих ~20 МПа для PyMt и ~10 МПа для K10, наблюдается обратная температурная зависимость адсорбции аргона от равновесного давления – повышение температуры вызывает рост адсорбции. Параметры пористой структуры исследованных образцов предварительно были определены из изотерм адсорбции паров азота при 77К (ASAP-2020). В отличие от аргона при адсорбции диоксида углерода не наблюдается нарушения температурной зависимости адсорбции. Сравнение полученных результатов приводит к выводу, что высокие давления вызывают структурные обратимые изменения монтмориллонитов, которые сопровождаются изменением адсорбционного объема. Как показали результаты исследований, наибольшей адсорбционной емкостью по аргону и диоксида углерода обладает водородная форма монтмориллонита (K10).

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ МОРСКИМИ И РЕЧНЫМИ ДОННЫМИ ОСАДКАМИ И НЕКОТОРЫМИ ГЛИНИСТЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

**С.С. Ставицкая^{а)}, В.М. Викарчук^{а)}, Х. Буждакова^{б)}, Ю. Буждак^{б)},
Т.П. Петренко^{а)}, Н.В. Сыч^{а)}**

*^{а)}Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13, Киев 03164, Украина; e-mail: stav.@ispe.ldc.net*

*^{б)}Университет Коменюса,
Млынська долина В-2, 842 15 Братислава, Словакия
E mail: bujdakova@fns.uniba.sk*

Одним из приоритетных направлений развития современной экологии является создание и внедрение методов оздоровления, основанных на выведении из организма человека ядовитых, балластных и потенциально вредных стойких органических загрязнителей экзо- и эндогенной природы с помощью сорбционных методов. В последнее время рынок аппликационных лечебных материалов, косметических средств вырос за счет использования для этих целей новых минеральных ресурсов Черного и Азовского морей – биологически активных дисперсных минералов и других составляющих донных отложений.

Цель данной работы состояла в исследовании сорбционных свойств различных глинистых минералов, отобранных со дна Черного моря, по отношению к органическим загрязнителям экзо- и эндогенной природы. Проведено тестирование селективности морских отложений, а также палыгорскита и вермикулита по отношению к органическим красителям различной молекулярной массой в пределах 100-700 а.е.м. Исследована эффективность поглощения красителей при различных концентрациях. Установлено, что величина сорбции органических веществ падает с увеличением микропористости и уменьшением удельной поверхности сорбента. Найдено, что выбранные донные осадки и природные минеральные сорбенты проявляют высокую сорбционную эффективность в области низких и ультранизких концентраций сорбируемых веществ ($1 \cdot 10^{-2}$ мг/л). Рассчитаны коэффициенты распределения для разных красителей, которые достигают нескольких сотен тысяч. Целесообразным следует считать комбинированное (например, с активным углем) использование исследованных материалов в качестве адсорбентов, аппликационных материалов, косметических средств, для ускорения заживления раневой поверхности, болезней суставов, переломов и др. Такое использование возможно только после проведения соответствующих медицинских испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Украины.

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ МЕТИЛОВОГО СПИРТА НА МИКРОПОРИСТОМ ГЛИНИСТОМ АДСОРБЕНТЕ

С.З. Муминов, Д.А. Хандамов

*Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
ул. Мирзо Улугбека 77а, Ташкент 100170, E-mail: subx39@rambler.ru.*

Полигидроксиалюминиевые катионы (ПГАК) при внедрении в обменные позиции монтмориллонита раздвигают слои по оси c создавая адсорбенты со щелевидной микропористостью. Дегидратирование таких адсорбентов при высоких температурах сопровождается переводом ПГАК в оксидные кластеры. Изучена адсорбция и теплота адсорбции паров метилового спирта микропористым полигидроксиалюминиевым монтмориллонитом (ПГАМ), термообработанным при температурах ниже и выше температуры перехода ПГАК в алюмооксидные кластеры.

ПГАМ готовили на основе навбахорского щелочного бентонита (Узбекистан), переведенного в Na-форму. Адсорбцию изучали на вакуумированных при температурах 423 и 773К ПГАМ. При 423К структура ПГАК сохраняется, а при 773К переходит в алюмооксидные кластеры. Эти образцы обозначали соответственно I и II.

Изотермы адсорбции CH_3OH на образцах I и II при 293К необратимы и характеризуются петлями гистерезиса, появление которых обусловлено, во-первых, образованием алкоксисоединения при хемосорбции метилового спирта на OH- группах и координацией их с ПГАК, во-вторых, деформацией адсорбента при адсорбции CH_3OH , в-третьих, адсорбцией в мезопорах по механизму капиллярной конденсации. Адсорбция CH_3OH на образце I во всем интервале P/P_s намного больше, чем на образце II. Объемы микропор соответственно составили 0.140 и $0.062 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$. Значительное уменьшение адсорбционной способности ПГАМ при термообработке в пределах 423-773К дает основание утверждать, что структура первого образца более деформируема, чем второго.

Тепловые данные определяли по семействам изостер адсорбции на образцах I и II. Изостеры в координатах $\text{Lg}P\text{-}T^{-1}$ выражались прямыми линиями. По изменению тангенса угла наклона изостерических прямых рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции Q паров CH_3OH на ПГАМ.

Установлено, что зависимость теплоты адсорбции CH_3OH на образце I от заполнения имеет двуступенчатую форму, характеризуется резким начальным уменьшением значений Q вплоть до $a=1.90$ моль/кг и становится равной $\sim 50 \text{ кДж/моль}$, при адсорбции 1.90-2.40 моль/кг она практически не меняется. При более высоких значениях адсорбции теплота довольно резко уменьшается (с 50 до 47 кДж/моль) и остается равной 47 кДж/моль. Далее Q уменьшается приближаясь к теплоте конденсации объемного CH_3OH ($\lambda=38.5 \text{ кДж/моль}$).

Зависимость $Q=f(a)$ на образце II имеет волнообразную форму. Сопоставление Q CH_3OH на двух образцах показало, что первый обладает большей гетерогенностью адсорбционного потенциала, чем второй.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И АДСОРБЦИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОРБЕНТА ИЗ САПРОПЕЛЯ

Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева

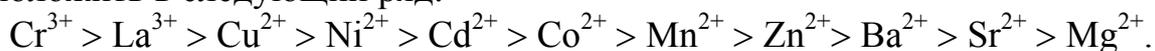
*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644077, г. Омск, проспект Мира, 55 А
E-mail: takovalenko@gmail.com*

В настоящее время актуальным является поиск и создание материалов, обладающих одновременной сорбционной активностью по отношению, как к органическим веществам, так и ионам тяжелых металлов. В данной работе исследованы состав, пористая структура и адсорбционная селективность углеродминерального сорбента, полученного из сапропеля (озерного ила) одного из месторождений Омской области. Сапропель, служивший сырьем для синтеза содержит 36 % масс. органического вещества и относится к кремнеземистому типу. Сорбент получен карбонизацией сырья в среде азота при температуре 700°C.

Методами химического, рентгено-фазового, термического, CHN-анализа, рентгено-флуоресцентной спектроскопии установлено, что в состав сорбента, кроме углерода, входят аморфный кремнезем, алюмосиликаты, в том числе глины. Методом ИК – спектроскопии на поверхности сорбента идентифицированы функциональные кислородсодержащие группы: силанольные, гидроксильные, карбоксильные, лактонные.

По данным ртутной порометрии и низкотемпературной адсорбции азота установлены текстурные характеристики сорбента: $S_{уд} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$, $V = 0,25 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{мезо}} : V_{\text{макро}} = 2:3$, V микропор менее $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, средний радиус пор 100 нм. Следовательно, полученный сорбент является мезо-макропористым углеродминеральным материалом. Наличие углеродной поверхности и минеральных компонентов, обладающих адсорбционной активностью обеспечивает высокую адсорбционную активность по отношению к широкому кругу веществ. Экспериментально определенные величины статической емкости (мг/г) при извлечении веществ из индивидуальных водных растворов составили для: метиленового голубого – 20,4; йода – 37,6; растворенных нефтепродуктов – 45,1; фенола – 4,5; додецилсульфата натрия – 31,0; ионов меди (II) – 24,0; никеля – 20,0; хрома (III) – 34,0.

Исследована адсорбционная селективность при извлечении ионов металлов, органических веществ из водных растворов. Например, по способности поглощаться углеродминеральным сапропелевым сорбентом катионы металлов согласно значениям коэффициентов распределения можно расположить в следующий ряд:



Показана эффективность применения бифункционального сапропелевого сорбента при комплексной очистке сточных вод промышленного предприятия.

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ И 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ ИЗ ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КРЕМНЕЗЕМНОМ АДСОРБЕНТЕ

Б.Р. Сайфутдинов, С.В. Курбатова

*ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1. E-mail: sayf_br@mail.ru*

Изучение механизма межфазных взаимодействий в гетерогенных системах с участием ароматических гетероциклов остается одной из актуальных проблем современной физической химии поверхности в связи с особой ролью таких взаимодействий при транспорте веществ в живых организмах. Исследование термодинамики сорбции ароматических гетероциклов из растворов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), на наш взгляд, является весьма перспективным подходом к изучению механизма межфазных взаимодействий в таких системах.

Цель работы – изучение термодинамики сорбции некоторых производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина из водно-ацетонитрильных растворов разного состава на модифицированном неполярном кремнеземе методом ВЭЖХ.

Эксперимент выполнен на жидкостном хроматографе “Цвет-Яуза” с УФ-спектрофотометрическим детектором. Сорбаты детектировали при длине волны 254 и 313 нм. Сорбентом служил коммерческий кремнезем Диасфер-110-С₁₈; размер частиц 5 мкм, удельная поверхность 360 м²/г, масса адсорбента в колонке 1.13 г. Размеры колонки: 4.0 × 150 мм. Температуру колонки T варьировали в интервале от 298.15 до 348.15 К с шагом 10.0 К. В качестве подвижных фаз использовали смеси ацетонитрил–вода с содержанием ацетонитрила от 40 до 80% (по объему). Элюирование проводили в изократическом режиме; расход подвижной фазы составлял 500 мкл/мин.

В работе проанализированы зависимости стандартного молярного изменения энтальпии при переходе сорбата из объемного раствора в поверхностный слой и энтропийного члена зависимости $\ln K_{1,c} - 1/T$ ($K_{1,c}$ – константа Генри адсорбции) от мольной доли ацетонитрила в растворе (x_m) для изученных соединений. Установлено, что зависимости эффективных энтальпийных и энтропийных параметров сорбции от мольной доли ацетонитрила в растворе для исследованных сорбатов в жидкостной хроматографии имеют экстремальный характер с минимумом при $x_m = 0.444$, по-видимому, обусловленный изменением механизма сорбции при увеличении содержания ацетонитрила в растворе до $x_m = 0.578$ вследствие изменения строения поверхностного слоя. Показано влияние строения молекул сорбатов на термодинамические характеристики квазихимических реакций их сорбции и сольватации. Установлено наличие компенсационных закономерностей в процессах сорбции и сольватации исследованных гетероциклических соединений.

Работа выполнена в рамках проекта № 02.740.11.0650 ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 гг.

АНАЛИЗ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ – ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЯМР РЕЛАКСАЦИИ

Л.Ю. Грунин

*Марийский государственный технический университет
424000 Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3
E-mail: mobilenmr@hotmail.com*

На сегодняшний день ЯМР релаксация оказывается одним из ведущих методов анализа пористых систем. За исключением методов, основанных на использовании импульсного градиента магнитного поля для изучения диффузии, принципиально существует несколько подходов к ее применению, наиболее распространенными из которых являются два:

- насыщение образца, как правило, низкомолекулярным адсорбатом с последующим анализом характера спин-спиновой и спин-решеточной ЯМР релаксации резонирующих ядер сорбата, при этом распределение времен релаксации определенным способом отражает распределение пор по их объему или поверхности;

- последовательный анализ состояния адсорбата в процессе его сорбции и сопоставления данных ЯМР эксперимента с изотермами сорбции.

Оба упомянутых подхода имеют свои недостатки и преимущества, применительно к разным по происхождению пористым системам.

Для подтверждения предложенных в работе моделей зависимости ЯМР релаксационных характеристик от параметров пористых систем использовался современный широкополосный ЯМР релаксометр “Spin Track”, позволяющий с повышенной чувствительностью измерять параметры спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, а также ЯМР спектры при задании импульсных последовательностей практически любого вида.

Особенно важным является измерение спадов спин-спиновой релаксации при низких значениях частоты резонанса (как правило, менее 2-4 МГц), что позволяет исключать артефакты, связанные с присутствием так называемых внутренних градиентов, вызванных неоднородностью магнитной восприимчивости решетки адсорбента. Однако при этом в десятки раз снижается чувствительность самого метода ЯМР. Для ее повышения была сконструирована специализированная эхо-последовательность, основанная на модификации известного эксперимента Карра – Парселла – Мейбуума – Гилла.

АДСОРБЦИОННОЕ ЗАКРЕПЛЕНИЕ ВИТАМИНА Е НА КЛИНОПТИЛОЛИТОВОМ ТУФЕ

С.Ю. Васильева, Е.В. Бородина, Д.Л. Котова

*Воронежский государственный университет, химический факультет
394012, Воронеж, Университетская площадь, 1
sv_vasileva@mail.ru, evborodina@gmail.com*

Цеолитсодержащие туфы – наиболее важные представители природных ионообменников. Общим для всех минералов из группы цеолитов является наличие трехмерного алюмокремнекислородного каркаса, образующего системы полостей и каналов, в которых расположены щелочные, щелочноземельные катионы и молекулы воды. Одним из цеолитсодержащих туфов является клиноптилолитовый туф, который может быть применен в качестве носителя лекарственного вещества при энтеральном приеме в виде порошков или таблеток. Он предотвращает преждевременное выведение лекарственного препарата и увеличивает его длительность действия. Одним из лекарственных препаратов, представляющих интерес, благодаря его действию на организм, является витамин Е (α -токоферол), который улучшает циркуляцию крови, укрепляет стенки капилляров. В качестве антиоксиданта защищает клетки от повреждения, замедляя окисление липидов (жиров) и формирование свободных радикалов. Целью исследования явилось изучение кинетики сорбции витамина Е на клиноптилолитовом туфе.

Кинетику сорбции витамина Е на модифицированном клиноптилолитовом туфе исследовали методом ограниченного объема. Контроль за изменением концентрации раствора осуществляли спектрофотометрическим методом. Выявлено, что сорбция витамина Е на клиноптилолитовом туфе фракции 0,02-0,06 мм незначительна. Для увеличения сорбционного параметра проводили модификацию клиноптилолитового туфа 0,5 М соляной кислотой. Согласно полученным данным, равновесие в системе клиноптилолитовый туф-раствор витамина Е ($c = 0,6$ мг/мл) достигается в течение 52 часов. Количество сорбированного витамина Е в состоянии равновесия составляет 9,3 мг/г (0,155 ммоль/г) клиноптилолитового туфа.

Для подтверждения присутствия витамина Е в сорбенте, были сняты ИК-спектры образцов модифицированного клиноптилолитового туфа до и после сорбции препарата. Анализ спектрограмм исходного клиноптилолитового туфа и содержащего α -токоферол указывает на появление дополнительных полос поглощения в области $3300-3850\text{ см}^{-1}$, связанных с валентными колебаниями спиртовых ОН-группы и фенольного гидроксила хроманового кольца α -токоферола. Валентные и асимметричные деформационные колебания связей С-СН₃ и С-СН₂ характеризуются полосами поглощения при $2928, 2857\text{ см}^{-1}$ и при 1410 см^{-1} соответственно. Деформационные колебания ароматических СН-групп появляются при длинах волн 799 см^{-1} , а валентные колебания связей С=С ароматического ядра при 1550 см^{-1} .

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ПОР АДСОРБЕНТА НА СОРБЦИЮ МАКРОМОЛЕКУЛ БЕЛКОВ

А. Ю. Эльтеков, А. К. Буряк

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и
электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский просп., 31,
E-mail: eltanton@yandex.ru*

Исследование взаимодействий макромолекул белков с поверхностями пористых и высокодисперсных твердых тел является актуальным не только для развития теории, но необходимо для разработки промышленных процессов в медицине и биохимии. Например, в медицине актуальным является предотвращение адсорбции на внутренних стенках кровеносных сосудов «вредных» белков крови, отложения которых приводят к закупорке кровеносных сосудов. Один из методов борьбы с этим явлением включает процесс активной преимущественной адсорбции макромолекул альбумина, способствующих вытеснению (десорбции) с внутренней поверхности сосудов макромолекул «вредных» белков – гамма-глобулина и фибриногена.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения адсорбция макромолекул глобулярных белков – альбумина сыворотки быка и гамма-глобулина из водных растворов при 293 К нанопористыми кремнеземными адсорбентами. Получены зависимости максимальной величины адсорбции альбумина и гамма-глобулина из водных растворов от размера нанопор кремнеземного адсорбента. На основе этих зависимостей определены размеры макромолекулярных белковых структур, формирующихся в процессе адсорбции. При оценке толщины адсорбционного слоя были сделаны предположения, что максимальная величина адсорбции белка соответствует образованию монослоя адсорбированных белковых макромолекул, и, что монослой практически не содержит молекул воды. В поле адсорбционных сил происходит развертывание белковых макромолекул и переход от глобулярной структуры к шайбоподобной. Рассчитанная с учетом вышеприведенных допущений толщина адсорбционного монослоя белка может считаться минимальной и составляет, приблизительно, 1.2 - 1.5 нм. Обсуждены особенности поведения макромолекул глобулярных белков в нанопорах кремнеземов.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА МСМ-41 СИЛИЛИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕНИЛСИЛАНА

С.И. Карпов¹, Ф. Рёсснер², Ф. Адриан², В.Ф. Селеменев¹

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия¹

Университет им. Карла ф. Оссиетски, Институт Общей и Прикладной Химии, Ольденбург, Германия²

e-mail: karsiv@pochta.ru

Мезопористые материалы, такие как МСМ-41 SBA-15, могут представлять отличные адсорбционные свойства с большой адсорбционной емкостью из-за их развитой поверхности. Поверхностная модификация органосиланами обеспечивает уникальную возможность спроектировать граничные свойства твердых оснований, сохраняя их основную геометрию и механическую прочность. Введение функциональных органических групп в мезопористый силикат, используя реакцию силилирования, является наиболее удобным вариантом дизайна органо-неорганических гибридных материалов. Силаны с различными функциональными группами могут рассматриваться как агенты, регулирующие степень гидрофобности материала.

Исходными образцами в настоящей работе являлись мезопористый материал МСМ-41, предоставленный Sud-Chemie (Germany). Силилирующими агентами являлись хлородиметилфенилсилан (ХДМФС) и дихлорометилфенилсилан (ДХМФС). Используя данные ИК спектроскопии, было определено количество свободных силанольных групп, приходящихся на единицу массы материала, не участвующих в образовании водородных связей. Модификация органосиланами проведена в мольных соотношениях 2:1 (2 ОН:1 модификатор) - МDC21, 1:1 – МDC11, 1:2- МDC12. Изменение пористость материала, площади поверхности, объема пор, проводили по изотермам ВЕТ. Распределение пор по размеру определено используя данные адсорбции/десорбции азота при 77 К [1]. При увеличении количества модификатора происходит изменение площади поверхности от 750 для МDC21 до 515 и 590 м²/г для МDC11 и МDC12 соответственно. Полный объем пор уменьшается от 0.6977 см³/г для МDC21 до 0.4625 (МDC11) и мало отличается для МDC12 (0,4736 см³/г). В то же время, максимум распределения пор по размеру уменьшается от 19,01 Å для МСМ-41, модифицированного ХДМФС до 18,00, 16.63, 16.60 Å при модификации ДХМФС в соотношениях 2:1 (МDC21), 1:1 (МDC11) и 1:2 (МDC12) соответственно. Аналогичная закономерность наблюдается и при модификации ХДМФС, однако степень силилирования значительно ниже. Можно полагать, что наибольшее снижение поверхностных характеристик и более полное модифицирование наблюдается при соотношении 1:1 ДХМФС к свободным силанольным группам.

Регистрация ИК-спектров в условиях *in situ* нагревания образцов до 523 К, модифицированных ХДМФС и ДХМФС подтверждает более полное силилирование поверхности МСМ-41 при соотношении 1:1. Вместе с этим относительная интенсивность полос при 3665 см⁻¹ выше, чем для соотношений 2:1 и при модифицировании ХДМФС. Можно полагать, что гидрофобные ароматические кольца в значительной мере экранируют ОН-группы, образующие водородные связи с соседними силанольными группами.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Германской службы академических обменов (DAAD) и Министерства образования и науки РФ (РНП.2.2.2.3.9621).

Список литературы

1. Barrett E.P. The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 373.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЕНТОВ-ОСУШИТЕЛЕЙ ДЛЯ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ БЕЗНАГРЕВНОЙ АДСОРБЦИИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К БОРТОВЫМ КИСЛОРОДОДОБЫВАЮЩИМ УСТАНОВКАМ

А.С. Сергунин^{1,2}, С.И. Симаненков¹, Н.Ц. Гатапова²

¹ОАО "Корпорация "Росхимзащита", 392680, г. Тамбов,
Моршанское шоссе 19 (1); mail@roshimzachita.ru;

²Тамбовский Государственный Технический Университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская 106 (2); topt@topt.tstu.ru

Бортовая кислорододобывающая установка (БКДУ-130) предназначена для обеспечения лётчиков воздухом, обогащённым кислородом. Она работает по принципу короткоцикловой безнагревной адсорбции (КБА). На стадии адсорбции поглощаются пары воды и азот при повышенном давлении, а на стадии десорбции выделяются пары воды и азот при пониженном давлении воздуха. Одной из причин падения парциального давления кислорода в продуцируемой дыхательной смеси является накопление влаги сорбентом. Поэтому перед цеолитом устанавливают слой осушителя.

В качестве регенерируемых осушителей рекомендуются цеолиты, активный оксид алюминия и силикагель. Нами была определена динамическая активность по парам воды микросферического активного оксида алюминия АОК-63-11 и цеолита NaX-B-1Г в режимах адсорбции и десорбции в изотермических условиях. По результатам исследований, в процессах КБА целесообразно использовать алюминия оксид микросферический, так как коэффициент массопередачи по парам воды в режиме адсорбции у него в 2,5-5 раз, а в режиме десорбции в 2-4 раза выше, чем у цеолита NaX. Испытания адсорберов БКДУ, снаряженных АОК-63-11, показали, что в режиме КБА при давлении сорбции 1,5 атм скорость накопления влаги меньше, чем в адсорберах со штатным осушителем NaX-B-1Г.

Нами была изучена работа адсорберов БКДУ в условиях повышенной влажности для выявления оптимальных значений основных характеристик процесса: давления сорбции и длительности полуцикла адсорбции и десорбции. Установлено, что наиболее стабильные режимы функционирования без снижения парциального давления кислорода в продуцируемой дыхательной смеси и без накопления влаги в адсорберах реализуются при давлении адсорбции 3 атм, длительности полуцикла 10 с и использовании в качестве осушителя активного оксида алюминия. Также была предложена технологическая схема БКДУ для эксплуатации в условиях многократных операций пуска-останова с размещением слоёв осушки и разделения воздуха в отдельных адсорберах для ликвидации явления перераспределения влаги между слоями адсорбентов.

В соответствии с вышеизложенными результатами, рекомендуется приступить к разработке систем БКДУ второго поколения с повышенной надёжностью функционирования в условиях повышенной влажности воздуха.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА

Н.Н. Почеховская, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов

*ГОУВПО «Московский государственный текстильный университет
им. А. Н. Косыгина», г. Москва*

К основным свойствам полиэфирного волокна относят повышенную плотность надмолекулярной упаковки, ограниченное количество активных центров сорбции и, как следствие, низкую гидрофильность, относительно высокую термостойкость. Имеется и ряд преимуществ, к которым относят хорошие физико-механические показатели, в первую очередь, с точки зрения потребителя (высокую устойчивость к смятию и истиранию, способность сохранять свою упругость при низких температурах, хороший внешний вид). Благодаря таким свойствам полиэфирное волокно находит широкое применение в различных областях деятельности человека.

Вместе с тем перечисленные свойства полиэтилентерефталатного волокна сводятся к тому, что оно обладает низкими сорбционными показателями по отношению к красителю в процессах крашения. Существует несколько технологий крашений, которые можно разделить на следующие основные направления:

1. применение специального оборудования, например, автоклавов, позволяющего снизить температуру крашения с помощью повышения давления или термокамер, в которых крашение проводится в среде горячего воздуха;
2. изменение структуры волокна с помощью пластифицирования или введения органических растворителей: происходит разрыхление структуры волокна, появляются пустоты для введения молекулы красителя.

Перечисленные способы имеют ряд недостатков, в первую очередь экологические (органические растворители и ряд пластификаторов), экономико-технологические (использование специального оборудования).

В данной работе предлагается другой подход с целью поиска и разработки оптимальных технологий крашения гидрофобных полиэфирных материалов – с помощью введения комплексообразующих соединений (катионов переходных d-металлов и их систем с органическими соединениями ароматического характера – пластификаторами).

Дисперсные красители – единственная группа красителей, пригодных для окрашивания полиэфирных волокон. Основным в теории фиксации дисперсных красителей является то, что в процессе крашения молекулы дисперсного красителя, перешедшие в раствор, сорбируются волокном и диффундируют в глубь него с образованием твердого раствора в полимере. Рядом авторов предполагается, что краситель удерживается в полимере, главным образом, силами Ван-дер-Ваальса, в отдельных случаях - водородными связями.

Поскольку в процессах крашения полиэфирное волокно подвергается высокотемпературным обработкам, то к получаемым окраскам дисперсными красителями предъявляется требование высокой устойчивости не только к свету, но и к сублимации. Светостойкость окрасок возможно повысить при введении в красильный раствор электроноакцепторных атомов, снижающих основность атома азота в аминогруппе, а также устойчивость к сублимации - при увеличении размера и полярности молекулы.

В ионах d-элементов имеется достаточное количество вакантных атомных орбиталей на валентном уровне, благодаря чему они выступают в роли комплексообразователей. Предложено использование катионов переходных металлов, способных образовывать координационные связи с макромолекулярными лигандами. Из анализа литературы и ранее проведенных экспериментов известно, что координационно ненасыщенные переходные металлы могут выступать в качестве дополнительных центров сорбции на волокне. Способность переходных металлов образовывать различные связи с активными центрами полимера позволяет изменить химическую активность волокон по отношению к красителям.

При проведении ряда исследований влияния ионов металлов в процессах крашения полиэфирной ткани дисперсными красителями, помимо повышения устойчивости окрасок к свету и мокрым обработкам наблюдалось также увеличение окрашиваемости по сравнению с образцами, окрашенными по стандартной технологии. Это позволяет предположить, что наличие катионов d-металлов увеличивает число сорбционных центров волокна, вследствие чего повышается сорбция дисперсного красителя. Кроме того, испытание полученной окраски к внешним физико-химическим воздействиям показало повышенную устойчивость, вследствие чего выдвинуто предположение, что, возможно, происходит образование дополнительных, более прочных, связей между красителем и волокном в сорбционных центрах.

АДСОРБЦИЯ ВОДЯНЫХ ПАРОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Е.Е. Ломовцева, М.А. Ульянова, В.П. Андреев

Корпорация «Росхимзащита», 392680 г. Тамбов, Моршанское шоссе, 19,
mail@roshimzachita.ru

В процессе поиска новых материалов для осушки воздуха, обладающих высокой адсорбционной активностью на единицу веса, нами рассмотрена возможность использования в качестве сорбента паров воды сополимера (СП), полученного из акриловых мономеров. Полная адсорбционная емкость полученных образцов достигала 2500 мг/г. Однако результаты полученные на первых этапах исследования свидетельствовали о низких кинетических характеристиках образцов.

Этот недостаток нового материала удалось значительно снизить за счёт нанесения активного компонента на волокнистую подложку с высоко развитой поверхностью (рис.1). Значение скорости поглощения паров воды у полученных таким образом образцов возросло в 5 раз.

На рис. 2 представлены сорбционные и десорбционные кривые, полученные в статических условиях в замкнутом объёме, при комнатной температуре и изменении влажности окружающей среды. Полученные данные повторялись в течении длительной циклической работы сорбента.

В динамических условиях время защитного действия сорбента до поддержания температуры точки росы на выходе из динамической трубки не выше минус -70°C составляло более 24 часов, что 2-3 раза превышает динамические показатели имеющихся цеолитовых, силикагелевых сорбентов, в том числе и импрегнированных гигроскопическими солями при аналогичных условиях испытаний.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования материалов в установках кондиционирования воздуха.

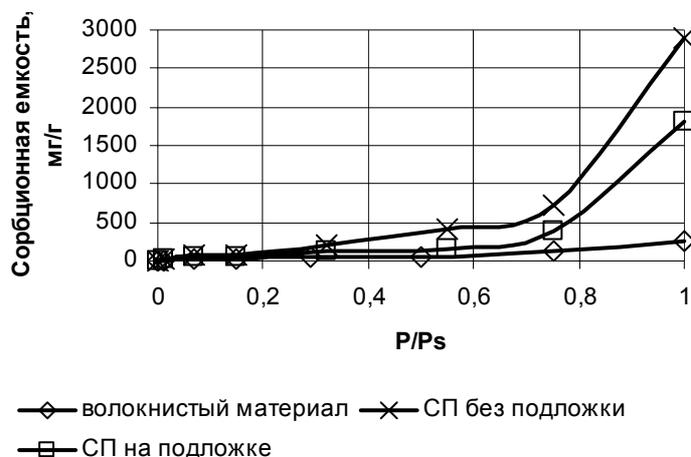


Рис. 1 Изотермы сорбции паров воды

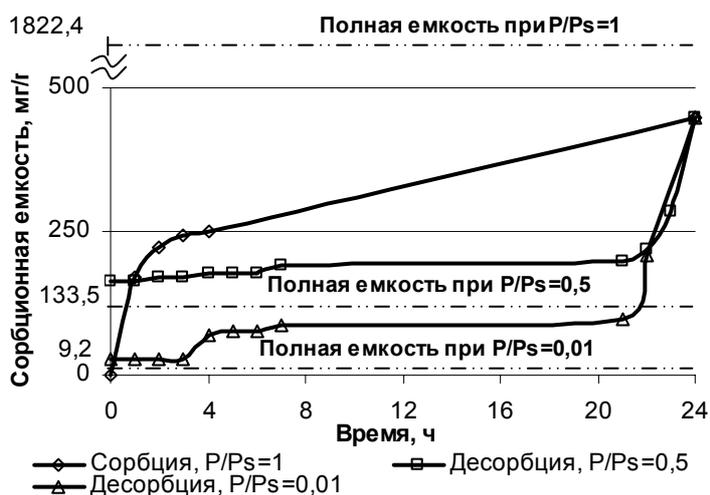


Рис.2 Кривые сорбции и десорбции СП при различной влажности.

МАКРОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

В.А. Авраменко, С.Ю. Братская, В.Ю. Майоров, А.Ю. Мироненко

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия
Институт Физической химии и электрохимии, г. Москва, Россия*

Одной из проблем, возникающих при использовании гетерофазного каталитического окисления металлоорганических комплексов в щелочных средах, является образование оксидов металлов на поверхности катализаторов и кальматация мезо- и микропор. Возможным решением данной проблемы может быть синтез макропористых катализаторов окисления с регулярной структурой макропор.

В докладе описан темплатный синтез макропористых металлооксидных катализаторов, который проводили с использованием силоксан-акрилатных микроэмульсий в качестве темплата. Описан метод введения частиц благородных металлов (БМ) в темплат, позволяющий получать наночастицы БМ определенного размера и иммобилизовать их в пористой структуре синтезируемых металлооксидных катализаторов. Рассмотрен возможный механизм синтеза макропористых катализаторов и проведено сравнение результатов измерений электронной микроскопии и фотон-корреляционной спектроскопии, полученных на различных стадиях синтеза катализаторов.

Получены макропористые катализаторы на основе оксидов кремния, титана, циркония, железа и марганца, импрегнированных наночастицами золота, платины и палладия. Пористая структура полученных материалов изучена методами ртутной порометрии, низкотемпературной адсорбции азота и сканирующей электронной микроскопии.

Каталитическую активность синтезированных макропористых катализаторов изучали в процессе гидротермального окисления комплексов Со-ЭДТА. Процесс окисления таких комплексов чрезвычайно важен в переработке жидких радиоактивных отходов. Очень высокая термодинамическая устойчивость комплекса Со-ЭДТА и образование устойчивых полиядерных комплексов при его окислении создают проблемы при извлечении радионуклидов кобальта окислением комплексов традиционными окислителями в условиях нормальных температур. В то же время при использовании гидротермального окисления, деструкция комплекса Со-ЭДТА происходит очень эффективно и позволяет выделять радионуклиды кобальта с высоким коэффициентом очистки.

Наиболее перспективными материалами для гидротермального каталитического окисления комплексов Со-ЭДТА являются макропористые оксиды марганца, содержащие наночастицы золота и макропористые оксиды железа в форме гематита. Проведены испытания синтезированных материалов в процессе гидротермального окисления реальных концентрированных жидких радиоактивных отходов АЭС – кубовых остатков выпарных аппаратов спецводоочистки. Результаты испытаний показали высокую эффективность разработанных материалов для применения в гидротермальной технологии переработки кубовых остатков АЭС.

АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ШУНГИТОВ

К. К. Хамитова, Б.Б. Демеев, М.К. Наурызбаев, В.В. Могильный

*ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа»
РГП КазНУ им. Аль-Фараби МОН РК
050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Карасай батыра, 95А
Тел./факс: 8(727)2-92-37-31, e-mail: info@cfhma.kz*

Одним из перспективных способов повышения сорбционной способности является модифицирование поверхности природных сорбентов для улучшения их емкостных и кинетических характеристик. Углеродсодержащие материалы в качестве матрицы для получения модифицированных сорбентов используются недостаточно широко. В данной работе исследовался шунгитовый сорбент Казахстанского месторождения, модифицированный ионами натрия карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Использование КМЦ в качестве привитого вещества было не случайным. Из литературных источников известно, что волокнистые сорбенты обладают высокой селективностью и сорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов. Кроме того, они обладают высокими кинетическими характеристиками, а сорбированные металлы достаточно легко можно десорбировать растворами кислот и неоднократно использовать материал в повторных циклах сорбция – десорбция.

Способность углерод минерального сорбента сорбировать ионы тяжелых металлов исследовали классическим способом в динамических условиях. Содержание металлов в растворе и сорбенте контролировали атомно-абсорбционным спектрофотометром Shimadzu AA - 6200. Адсорбцию карбоксиметилцеллюлозы на шунгитовом материале определяли с помощью зондового микроскопа.

Полученные результаты показывают, что модифицированные шунгиты способны извлекать из водных растворов до 90% ион ряда тяжелых металлов (Cu, Fe, Pb и др.). В сопоставимых условиях процесса сорбенты имеют более высокую сорбционную емкость по сравнению с исходными шунгитами. Это может быть следствием того, что молекулы высокомолекулярной –Na-карбоксиметилцеллюлозы взаимодействуют с активной поверхностью шунгита и закрепляются на ней, анионные –ОН- группы электростатически притягивают катионы тяжелых цветных металлов и тем самым повышают сорбционную активность модифицированного шунгитового сорбента. Модифицированные шунгиты, испытанные в качестве сорбентов тяжелых цветных металлов на очистных сооружениях крупного медеплавильного комбината, показали обнадеживающие результаты.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ МЕМБРАНЫ МФ-4СК В АМИНОКИСЛОТНЫХ ФОРМАХ

Е.В. Крисилова, Т.В. Елисеева, Г.Ю. Орос, В.Ф. Селеменев

Воронежский Государственный Университет

394006 г. Воронеж, Университетская пл., 1

e-mail: elena.vsu@mail.ru

Ионообменные мембраны широко используются в процессах разделения, очистки и концентрирования минеральных и органических продуктов, в топливных элементах и электрохимических сенсорах, а также могут служить моделью при исследовании биологических мембран. Цель настоящего исследования – получение информации о гидратации перфторированной сульфокатионообменной мембраны (ПСМ) в водородной и аминокислотных формах на основе анализа ИК-спектров. Объектами исследования являлись гомогенная катионообменная мембрана МФ-4СК (аналог Nafion 117) и группа аминокислот основного характера: лизин, аргинин и гистидин.

Анализировали диапазоны деформационных ($1600-1750\text{ см}^{-1}$) и валентных ($3000-4000\text{ см}^{-1}$) колебаний молекул воды. Минимум при $1736-1740\text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям гидратированного иона водорода, H_5O_2^+ . Интенсивность этого пика существенно уменьшается для мембраны в аминокислотных формах по сравнению с H^+ -формой. Однако полностью пик не исчезает, т.к. некоторая доля аминокислоты сорбируется необменно и в мембране остаются ионы гидроксония. Минимум при 1650 см^{-1} характеризует деформационные колебания $-\text{OH}$ гидратной воды, в спектрах аминокислотных форм мембраны этот пик увеличивается и сдвигается в сторону меньших волновых чисел из-за перекрытия с пиком ν_s колебаний групп NH_3^+ . В области валентных колебаний OH -групп в спектре водородной формы ПСМ наблюдается плечо в области 3765 см^{-1} , относящееся к неассоциированным молекулам воды, и широкая полоса $3526-3250\text{ см}^{-1}$, характеризующая поглощение ассоциатов воды с различной энергией водородной связи. В спектрах аминокислотных форм МФ-4СК широкая полоса вырождается в плечо с меньшей интенсивностью вследствие снижения количества воды в фазе ПСМ, появляются плечи при 3246 см^{-1} , 3070 и 3050 см^{-1} , относящиеся к колебаниям ассоциатов вода-вода, и минимумы 3368 , 3298 , 3227 , 3152 см^{-1} , характеризующие валентные колебания NH_3^+ и $-\text{C}=\text{NH}$.

Зафиксированы минимумы, характерные для ассоциатов вода – вода вблизи групп $\text{C}-\text{F}$ полимерной матрицы или углеводородного фрагмента аминокислоты (3526 см^{-1} в H^+ -форме и 3535 , 3560 , 3618 , 3500 см^{-1} в аминокислотных формах). Поглощение в области 3408 , 3416 , а также $3040-3070\text{ см}^{-1}$ характеризует ассоциаты, включающие молекулы воды, сульфо-группы и эфирные группы матрицы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. В спектре водородной формы проявляются колебания ассоциатов $\text{H}_2\text{O}\dots\text{SO}_3^-$ (3288 см^{-1}), в аминокислотных формах этот пик перекрывается с полосой валентных колебаний amino-группы: 3298 см^{-1} .

SOME NEW APPROACHES TO SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS OF TYPE NANOPARTICLES IN POROUS MATRICES

V. Sydoruk^{1,2}, S. Khalameida², J. Skubiszewska-Zięba³, R. Leboda³

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine, 13 Naumova Str., Kyiv, 03164 Ukraine; e-mail: bilychi@ukr.net*

²*O.O.Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine*

³*Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland*

Some substances with attractive properties in bulk state (active phase) have low specific surface area S or cannot be prepared as granulated materials. Their deposition on surface or incorporation in framework of support allows to overcome indicated shortcomings. Besides, it is well known that embedded or formed in porous matrices particles possess singular physical, chemical, catalytic properties owing to achievement of nanodispersed state and limiting influence of pore walls on enlargement of particles (confinement effect). In this study, several substances which have very different nature and are used in various fields of science and technology (barium titanate, polyoxometallates, zirconium phosphate, titanium, vanadium, molybdenum oxides) were prepared as compositions with supports (silica, titania, alumina). Following pathways were applied for this purpose:

1) Sol-gel procedure with simultaneous formation of porous matrix and embedding of active phase or its precursor in structure. Composites containing 20-40%w/w of barium titanate in form of nanocrystals size of 5-20 nm and possessing specific surface area 20-230 m²/g and total pore volume $V_{\Sigma}=0.2-0.4$ cm³/g were produced with the help of this method. Compositions of polyoxometallates and zirconium phosphates with silica have micro-mesoporous structure with $S=450-920$ m²/g, $V_{\Sigma}=0.2-0.6$ cm³/g and micropore volume to 0.15 cm³/g.

2) Mechanochemical deposition of active phase on surface of made-ready support. In this case using of nonporous supports (for example, fumed oxides) is preferable. If the milling is carried out in air resulted compositions remain nonporous. At the same time, treatment in water results in formation porous structure, as a rule, meso- or meso-macroporous. In both cases, nanoparticles size of 15-30 nm are formed on surface of support or inside the pores, the volume of which vary between 0.5-1.5 cm³/g.

3) The dispersion of nonporous fumed silica or alumina in the **preliminarily** prepared peroxide solution of oxides of transition metals. In this case, similarly, simultaneous formation of porosity and deposition of active phase on surface are observed.

It should be noted that the first two pathways permit to introduce precursors on surface or in the structure of matrices. Their thermal decomposition leads to appearance of active phase nanoparticles smaller than 10 nm. Compositions prepared via techniques 2 and 3 differ by larger porous structure and absence of micropores.

Therefore, proposed approaches allow to prepare compositions containing functional moieties with regulated porous structure parameters, size, and morphology of nanoparticles.

REGULATION OF POROUS STRUCTURE OF AMORPHOUS PHOSPHATES UNDER HYDROTHERMAL, MICROWAVE AND MECHANOCHEMICAL TREATMENTS

**S. Khalameida¹, V. Sydoruk¹, V. Zazhigalov¹, J. Skubiszewska-Zięba²,
R. Leboda²**

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine, 13 Naumova Str.,
Kyiv, 03164 Ukraine; e-mail: bilychi@ukr.net*

²*Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University. Lublin, Poland*

Amorphous zirconium and titanium phosphates belong to the most studied and requested ion exchangers, acid catalysts, supports, i.e. are versatile materials. Development of methods for regulating parameters of their porous structure is very important field of researches. It is known that the phosphates synthesized via traditional techniques often possess low porosity with a predominance of micropores (which is especially characteristic for the zirconium phosphate). The possibilities of varying the parameters of porous structure through xerogels treatment are limited even when hydrothermal treatment (HTT) is used. Therefore, wet coagels of zirconium and titanium phosphates prepared by the way of precipitation were subjected to modification using different techniques. Thus, mechanochemical (MChT) and microwave (MWT) treatments were first applied for phosphates. Xerogels were modified in the same conditions for comparison.

It was found that samples of composition $Zr(HPO_4)_2$ possessing total pore volume $V_{\Sigma}=1.2-1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ and specific surface area $S=124-184 \text{ m}^2/\text{g}$ were produced via HTT of coagel of 88% moisture at 300-400°C, while its MWT at 230-270°C leads to creation of porosity equal 1.25-1.65 cm^3/g and $S>300 \text{ m}^2/\text{g}$. It should be noted that similar samples synthesized previously had pore volume no more than 0.8 cm^3/g and their specific surface area was less than 100 m^2/g . It is also important that all indicated specimens do not contain micropores and are either mesoporous (prepared via modification of xerogel) or meso-macroporous (after treatment of coagel). In the second case, resulted xerogels have mesopores size of 15-20 nm. Values of S and V_{Σ} drastically reduce (to 50-60 m^2/g and 0.08-0.10 cm^3/g , respectively) when MChT of xerogel is realized, whereas analogous treatment of wet coagel results in formation of mesoporous samples combining higher specific surface area (405-430 m^2/g) and sufficiently large pore volume (0.4-0.5 cm^3/g) and pore size (6-8.5 nm). The same results were obtained for the sample of composition $ZrO(H_2PO_4)_2$.

Titanium phosphate $Ti(HPO_4)_2$ was also prepared by HTT, MChT and MWT as series of samples with S and V_{Σ} equal to 200 m^2/g and 1.6 cm^3/g , respectively.

Thus, the approaches used in this work, allow to significantly extend the limits of regulation of porous structure parameters for zirconium and titanium phosphates. Particularly, synthesized samples possess either uniform mesoporous or meso-macroporous structure for which diffusion inhibition during their application in liquid- and gaseous adsorption and catalytic processes is absent. Besides, indicated phosphates can be prepared in form of granules or powders.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОКИСЛЕННЫХ ОЗОНОМ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА

**С.Н. Ланин, Е.В. Власенко, Л.Е. Горленко, Г.И. Емельянова, К.С. Ланина,
Т.Д. Хохлова, Д.Н. Хрящикова**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы,
д.1/стр.3, Химический факультет МГУ, 119992, Москва,
SNLanin@phys.chem.msu.ru*

Наноразмерные частицы (нч) металлов и оксидов, благодаря сочетанию уникальных электрофизических, оптических, каталитических и др. свойств находят широкое применение в самых различных отраслях промышленности. Синтез новых композитов направлен на возможность управлять свойствами наночастиц, изменяя их количество, дисперсность и размер.

В работе в качестве носителей использовали силохром CX-1 ($S_{уд}$ 24 м²/г) с предельно гидроксильной, и аэросил SiO₂ ($S_{уд}$ 120 м²/г) с частично дегидроксильной поверхностью. Сорбцией ионов серебра получены Ag-содержащие композиты (0,2 и 1,0 % Ag), проведено восстановление до нульвалентного состояния, и последующее озонирование серебра на поверхности. Методом обращенной газовой хроматографии исследовано влияния обработки озонном поверхности Ag-содержащих композитов на адсорбционные свойства и методом просвечивающей электронной микроскопии на размер наночастиц серебра.

Измерены теплоты адсорбции *n*-алкенов, *n*-алканов и полярных соединений, молекулы которых содержат различные функциональные группы и определены электроноакцепторные (K_A) и электронодонорные (K_D) характеристики поверхности. Показано, что электронодонорные свойства Ag-содержащих композитов, независимо от дисперсности носителя убывают с увеличением количества серебра в ряду: CX-1 > 0,2%Ag/CX-1 > 1% Ag/CX-1 (от 1,67 к 1,08 и 1,07 кДж/моль); а также - 0,2%Ag/SiO₂ > 1%Ag/SiO₂ (от 1,47 до 1,18 кДж/моль). Наиболее интересным представляется то, что значение K_D поверхности нанокompозита 1% Ag/CX-1 после 90 мин озонирования возрастает с 1,07 до 1,65 кДж/моль.

Показано, что увеличение времени озонирования 1% Ag/SiO₂ от 30 до 90 мин. приводит к уменьшению размера наночастиц серебра от 15 до 7 нм. Селективность адсорбции олефинов на поверхности исследованных композитов Ag/SiO₂ коррелирует с количеством, размером и временем озонирования наночастиц серебра, нанесенных на поверхность кремнезема. Наибольшей селективностью обладает поверхность композита 1%Ag/CX-1, озонированного в течение 90 мин.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00824).

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМОВ, ЛИОФОБИЗОВАННЫХ ПЕРФТОРГЕКСИЛСИЛАНОМ

Н.К. Шония*, Т.М. Рощина*, О.Я. Таякина*, F. Bernardoni**, А.У. Fadeev**

* Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

** Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, USA

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

Химическое модифицирование твердых тел с целью придания их поверхности суперолеофобности является задачей значительно большей сложности, чем создание подобных гидрофобных поверхностей. Изучение межмолекулярных взаимодействий при адсорбции на модифицированных поверхностях позволяет получить представление об особенностях привитого слоя в зависимости от природы модификатора и свойств носителя и, в определенной степени, оценить качество создаваемых покрытий.

В работе на примере образцов широкопористого силохрома С-120 ($S_{уд}=100 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{ср} \geq 50 \text{ нм}$) и мезопористого кремнезема с высокоупорядоченными порами SBA ($S_{уд}=395 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{ср}=8 \text{ нм}$) изучено влияние параметров пористой структуры носителей на адсорбционные свойства синтезированных на их основе модифицированных монофункциональным перфторгексилсиланом образцов с учетом различий в плотности прививки молекул модификатора. Из газохроматографических (ГХ) и адсорбционно-статических данных следует, что модифицирование во всех случаях приводит к резкому снижению величин адсорбции углеводородов. Для бензола, в целом, падение адсорбции в области малых и средних заполнениях и удерживания в ГХ согласуется с ростом плотности прививки модификатора и, соответственно, с уменьшением доступности остаточных силанольных групп поверхности силохрома. Можно отметить, что до $p/p_s \geq 0.8$ адсорбционные свойства 1 м^2 как исходных, так и модифицированных образцов С-120 и SBA с невысокой концентрацией перфторгексилсилана (1.13 и 0.75 групп/ нм^2 , соответственно) по отношению к бензолу очень близки и, следовательно, достаточно существенные различия в размерах пор кремнеземов практически не проявляются.

Однако адсорбционные данные по заполнению пор молекулами углеводородов в области капиллярной конденсации обнаруживают более сложную зависимость свойств поверхности от характеризующих привитой слой параметров и пористой структуры носителя. В частности, для образцов силохрома, отличающихся плотностью прививки (2.1 для (1) и 1.13 нм^{-2} для (2)), наблюдается существенная разница в заполнении пор при $p/p_s \rightarrow 1$. Так, для (1) отмечаются крайне низкие значения адсорбции бензола, составляющие $\approx 12\%$ от общего объема пор, для образца (2) эта величина равна $\approx 88\%$, а для модифицированного SBA – $\approx 60\%$, причем в случае последнего, наряду с проявлением лиофобизации, одной из причин снижения является блокировка остаточной микропористости исходного носителя молекулами модификатора.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА НА ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ ЖЕЛАТИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.Н. Ставинская, И.В. Лагута, П.А. Кузема

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164, okstavinskaya@yahoo.com*

Как известно, желатин широко используется в фармацевтической промышленности при получении лекарственных форм пролонгированного действия. При попадании в водную среду желатиновые капсулы или пластинки поглощают воду и набухают, постепенно высвобождая заключенное в них активное вещество. Желатиновые материалы могут также сорбировать воду из окружающего воздуха; это может приводить к формированию каучукообразной водонерастворимой пленки желатина, которая действует как барьер, замедляя высвобождение лекарственного препарата. Таким образом, важной характеристикой желатиновых материалов является их способность к поглощению паров воды из окружающего воздуха и скорость набухания и растворения в водной среде.

В настоящей работе исследовано водопоглощение желатиновых материалов, содержащих добавки высокодисперсного кремнезема. В работе использовали высокодисперсный кремнезем с удельной поверхностью $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и желатин фирмы Fluka. Кремнезем-желатиновые суспензии с массовым соотношением кремнезем-желатин $1:10 \div 1:1$ готовили путем смешивания растворов желатина и суспензий кремнезема. Пленки получали методом полива на полимерную подложку и последующего высушивания. После определения исходной массы пленки помещали в воду или выдерживали в парах воды в эксикаторе, затем, через определенные промежутки времени, определяли прирост массы путем взвешивания.

Обнаружено, что добавление к желатину кремнезема приводит к уменьшению поглощения паров воды из газовой фазы и к замедлению набухания пленок в водной среде; этот эффект тем сильнее, чем выше содержание в пленках кремнезема. Результаты исследования материалов методами термогравиметрического анализа и масс-спектрометрии свидетельствуют об уменьшении сродства композитов к воде по сравнению с пленками из чистого желатина (снижается температура начала выделения воды из пленок при нагревании, уменьшается энергия активации процесса). Принимая во внимание значительную адсорбционную способность кремнезема по отношению к желатину, изменение свойств желатиновых материалов в результате введения добавок кремнезема можно объяснить взаимодействием желатина и кремнезема, адсорбцией желатина на кремнеземе и изменением структуры (уплотнением) материала в результате концентрирования полимера у поверхности частиц адсорбента.

СОРБЦИОННЫЕ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

С.С. Ставицкая ^{а)} Х. Буждакова ^{б)}, Ю. Буждак ^{б)}, В.М. Викарчук ^{а)},
Т.П. Петренко ^{а)}, Н.В. Сыч ^{а)}

^{а)} *Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13, Киев 03164, Украина; e-mail: stav @ ispe.lids.net*

^{б)} *Университет Коменюса,*

^{б)} *Млынська долина В-2, 842 15 Братислава, Словакия
E mail: bujdakova@fns.uniba.sk*

Благодаря успехам науки в медицинской практике используются различные по природе и механизму действия лечебные средства. В последнее время многие ученые обратились к проблеме использования композиционных препаратов, в которых успешно сочетаются лечебные действия нескольких составляющих.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств комбинированных сорбентов на основе активного угля и природных биологически активных компонентов донных осадков Черного моря. Основная идея исследований состояла в использовании новых, ранее изученных нами минеральных ресурсов Черного моря, в качестве лекарственных субстанций лечебных препаратов, применяемых в медицине.

Синтезированы композиционные сорбенты (КС) разного состава, природы составляющих на основе донных отложений (ДО) и специально модифицированного жизненно важными катионами металлов угля из фруктовой косточки. Изучены структурно-сорбционные свойства исходных компонентов и полученных на их основе КС. Определены их удельная поверхность ($S_{уд}$ 450-670 м²/г), общий объем сорбционных пор по бензолу (W_s ~0,13-0,5 см³/г) получены изотермы сорбции веществ-маркеров и азота при 77 К; на их основе рассчитаны величины объемов микропор ($V_{ми}$ ~0,07-0,11 см³/г) исследуемых сорбентов, их поверхности ($S_{ми}$ = 14-110 м²/г). Установлено улучшение показателей пористой структуры разработанных КС по сравнению с обычными ДО. Получен ряд сорбируемости ионов тяжелых металлов (Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) на одном из синтезированных КС. Установлено, что глинистая компонента фактически не изменяет природу сорбции изученных ионов.

Сравнительные исследования антимикробной активности медьсодержащих углей КАУ и их композитов с ДО показали более высокую эффективность изученных КС по сравнению с эталоном и возможность применения последних при защите сельскохозяйственных растений (овощей) от фитобактерий.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Украины.

ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Е.А. Чиркова, И. Андерсоне, В. Бизикс, Н.И. Курносова, Б. Андерсонс

*Латвийский государственный Институт химии древесины
Dzerebenes Str., 27, Riga, LV-1006, Latvia
e-mail: cirkel@edi.lv*

Термообработка при повышенных температурах в инертной среде является одним из способов модификации древесины, повышающих ее биологическую устойчивость. Этот процесс подробно изучен для хвойных пород. Установлено, что причиной улучшения защитных свойств древесины является ее физико-химическая гидрофобизация - частичное смыкание участков структурных элементов, препятствующее набуханию во влажной среде. В данном сообщении исследовано изменение гидрофильных свойств и устойчивости по отношению к дереворазрушающим грибам (ДГ) древесины березы в результате термообработки при температурах 140 - 180°C в течение 1 часа в атмосфере водяного пара. В таблице приведены значения доступной для воды удельной поверхности (А), определенной из изотерм сорбции паров воды, и потери массы древесины после экспозиции в течение 6 недель на культурах целлюлозо-разрушающих (ЦДГ) и лигнино-разрушающих (ЛДГ) грибов.

Показатель	Температура, °С				
	-	140	160	170	180
А, м ² /г	320	183	135	114	107
Потери массы, %					
ЦДГ	51,9	20,1	7,1	2,1	0,2
ЛДГ	53,6	35,6	28,7	11,5	3,7

Очевидно, что гидрофобизация существенно повышает защитные свойства древесины, особенно по отношению к ЦДГ и при температурах обработки выше 160°C. Однако, как следует из анализа изотерм сорбции – десорбции (изменение формы и ширины петли гистерезиса) и механических свойств древесины (увеличение ударной вязкости), биологическая устойчивость не является решающим критерием при оценке качества древесины, поскольку именно набухание в парах воды обеспечивает ее уникальные свойства. Поэтому необходим выбор оптимальных режимов термической модификации. В случае древесины березы – не более 1 часа при температуре 140-160°C.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ НА НАНОПОРИСТОМ СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

Б.Р. Сайфутдинов¹, С.В. Курбатова¹, В.А. Даванков², М.М. Ильин²

1. ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1. E-mail: sayf_br@mail.ru

2. Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Преимущества сверхсшитых полистирольных сорбентов (СПС) перед модифицированными кремнеземами, получившими наибольшее распространение в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), такие как механическая прочность, химическая устойчивость, возможность реализации на них как квазинормально-фазового (КНФ), так и обращенно-фазового (ОФ) режимов хроматографирования и пр., делают перспективным применение этих сорбентов в качественном и количественном анализе сложных смесей веществ. В литературе отмечается высокая селективность разделения ароматических соединений на СПС и, кроме того, предполагается, что наряду с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями вклад в удерживание непредельных соединений вносят межмолекулярные взаимодействия (ММВ) между π -системами молекул сорбатов и СПС (π - π -взаимодействия). Однако не до конца изученным остается вопрос о роли таких ММВ при реализации на СПС КНФ- и ОФ-режимов ВЭЖХ. Между тем, в связи с возможностью выбора в качестве сорбатов гетероциклов с разными гетероатомами, на наш взгляд, весьма перспективным представляется использование данных соединений в качестве моделей для исследования вклада π - π -взаимодействий и образования π - d - и π - n -комплексов с участием ароматических фрагментов молекулы сорбата и сорбента в общий механизм сорбции.

Цель работы – изучение закономерностей сорбции некоторых ароматических гетероциклов из растворов на нанопористом СПС методом ВЭЖХ.

В работе показано влияние природы гетероатома на сорбцию этих гетероциклов. Обсуждена роль различных типов ММВ в сорбции исследованных веществ из растворов на нанопористом СПС в КНФ и ОФ ВЭЖХ. Установлено, что при условии стерической доступности объема пор для молекул сорбатов сильное влияние на сорбцию ароматических гетероциклов из растворов на нанопористом СПС оказывает наличие в молекулах сорбатов центров, способных вступать в специфические π -взаимодействия с ароматическими фрагментами сорбента. Они ярко проявляются в неполярных подвижных фазах КНФ ВЭЖХ и в значительной мере определяют селективность разделений в полярных подвижных фазах ОФ ВЭЖХ. Заметную роль также играет и природа компонентов раствора, специфически взаимодействующих с молекулами гетероциклов.

Работа выполнена в рамках проекта № 02.740.11.0650 ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 гг.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА АДсорбЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ «ГОПКАЛИТ-ВОДА»

**Н.И. Сотникова, С.Г. Киреев, В.М. Мухин, В.Н. Клушин*,
И.С. Ткаченко****

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

**РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва*

***Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: neorg.el@mail.ru

Гопкалит – один из лучших марганецоксидных низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода кислородом, но его активность в данной реакции быстро подавляется в присутствии паров воды, содержащихся в газоздушном потоке. В связи с этим исследование взаимодействий в системе «гопкалит-вода» представляет и теоретический и практический интерес.

В работе проведено исследование равновесной адсорбции паров воды на сформованном экструзионным методом гопкалите ГФГ при комнатной температуре. Химический и фазовый состав объектов исследования варьировали посредством изменения соотношения различных видов основы катализатора – диоксида марганца, при этом частицы диоксида марганца каждого из двух видов отличались по размерам.

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках модели БЭТ; что подтверждается результатами расчета изостерической теплоты адсорбции, ее значение в области монослойного заполнения составляет ~100 кДж/моль. Установлено, что состав адсорбента оказывает заметное влияние на емкость монослоя и величину константы C , характеризующей энергетику адсорбции, причем величина молекулярной площадки воды в монослое остается практически без изменений. В свою очередь, величина самих структурообразующих частиц, в частности MnO_2 , оказывает влияние на характер распределения пор по размерам и положение максимума. При увеличении в составе адсорбента количества частиц диоксида марганца с меньшим размером наблюдается следующая картина: при значительном возрастании интенсивности пика максимум распределения при 6-7 нм смещается к ~3,5 нм.

Анализ результатов, полученных для формованных образцов, и результатов, полученных для отдельных компонентов гопкалита (MnO_2 , CuO , бентонитовая глина), указывает на отсутствие соответствия адсорбционных характеристик, что может быть связано со сложным взаимодействием компонентов, а также анархическим характером упаковки частиц. Сопоставление с литературными данными, в том числе и для образцов гопкалита иностранного производства, указывает на наличие сложной взаимосвязи текстурных характеристик, свойств поверхности и адсорбционной способности.

КИНЕТИЧЕСКИЕ АДсорбЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ «ГОПКАЛИТ-ВОДА»

Н.И. Сотникова, С.Г. Киреев, В.М. Мухин, В.Н. Клушин*, И.С. Ткаченко**

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

** РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва*

*** Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: neorg.el@mail.ru

В процессе отработки гопкалита, шихтового компонента для снаряжения средств защиты органов дыхания, происходит его дезактивация парами воды, содержащимися в газоздушном потоке. Поэтому изучение кинетики адсорбции, наряду с исследованием равновесных адсорбционных взаимодействий в системе «гопкалит-вода», представляет как теоретический, так и практический интерес.

В настоящей работе исследована кинетика адсорбции паров воды на гопкалите ГФГ в проточном адсорбере при толщине слоя в одно зерно при скорости потока, исключая влияние внешней диффузии ($\leq 0,3$ м/с). Кинетические кривые характеризуются резким подъемом, а затем медленным ходом к величине предельной адсорбции ($a_{пр}$). Время полуотработки составляет всего ~ 1 мин. Такой ход адсорбционного процесса может указывать на возможность хемосорбции которая в отличие от физической адсорбции, является более медленным процессом.

Обработка первичной кинетической информации проводилась по следующим уравнениям: описывающим хемосорбцию на однородной поверхности (1) и в предположении о равномерном распределении адсорбционных центров по энергиям активации (2):

$$a = ns[1 - \exp(-k_a t)] \quad (1)$$

$$a = k \cdot \ln t + C. \quad (2)$$

Область линеаризации экспериментальных данных составляет для указанных моделей 0-0,35 и 0,1-0,85 от величины предельной адсорбции. Наблюдается симбатность между константами скорости процесса адсорбции, которые равны $5,33 \cdot 10^{-3}$ и $7,90 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, соответственно, и величинами энергии активации процесса – 44,8 и 59,3 кДж/моль, соответственно. Из литературы известно, что рассчитанная из результатов термодесорбционных исследований системы «гопкалит-вода» энергия активации десорбции (E_d) составляет ~ 70 кДж/моль. Поэтому следует признать, что полученные нами значения E_a обладают явным физическим смыслом, а $E_d > E_a$ обусловлено усилением связи адсорбат-адсорбент вследствие хемосорбционного взаимодействия ГФГ с молекулами воды.

Различия в константах скорости адсорбции, обусловленные разным составом гопкалита, коррелируют с величинами емкости монослоя, рассчитанными из результатов измерения равновесной адсорбции на соответствующих образцах.

К ВОПРОСУ О ХЕМОСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ГОПКАЛИТЕ

Н.И. Сотникова, С.Г. Киреев, В.М. Мухин, В.Н. Клушин*, И.С. Ткаченко**

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

**РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва*

***Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: neorg.el@mail.ru

Современные методы исследования твердых тел предъявляют жесткие требования к чистоте образцов и однородности поверхности объектов. В этой связи для промышленного гопкалита ГФГ, лучшего низкотемпературного катализатора окисления оксида углерода кислородом, классический метод температурно-программированной десорбции, благодаря его относительной аппаратной простоте и высокой информативности, является весьма привлекательным. Несмотря на размытость и несимметричность термодесорбционных кривых, процесс удовлетворительно описывается в рамках классических представлений. Энергия активации десорбции с ростом количества предварительно адсорбированной воды ($n_{\text{адс}}$) с 4 до 22 мг/г снижается от 80 до ~ 40 кДж/моль.

В таблице приведены результаты измерения величины адсорбции и расчетов количества десорбированной воды ($n_{\text{дес}}$) по термодесорбционным кривым и кривым, зарегистрированным во время продувки образцов сухим воздухом. С увеличением времени экспозиции количество десорбированной воды по всем позициям и величина отношения $n_{\text{дес}}/n_{\text{адс}}$ систематически снижаются. Это свидетельствует об усилении связи адсорбат-адсорбент с течением времени и указывает на возможность протекания хемосорбции.

№№ п/п	Время экс- позиции, сут	β , К·мин ⁻¹	$n_{\text{адс}}$, мг	$n_{\text{дес}}$, мг			$\frac{n_{\text{дес}}}{n_{\text{адс}}}$	T_M , °С
				всего	продувка	нагрев		
1	-	11,2	1,79	0,71	0,06	0,65	0,40	146
2	-	12,1	5,46	1,95	0,71	1,24	0,36	128
3	1	9,0	5,56	1,45	0,49	0,96	0,26	120
4	2	9,6	5,52	1,07	0,30	0,77	0,19	123
5	7	9,3	5,54	0,91	0,20	0,71	0,16	130

Существует определенное количество воды, которое не может быть удалено при десорбции, то есть это не есть физически адсорбированная вода. И экстраполяция функциональной зависимости степени десорбции от величины преадсорбции к нулевой степени заполнения может дать ее численное значение. А поскольку сходимость кривых, характеризующих как исходную, так и глубоко эволюционизировавшую системы, вполне удовлетворительная, то точке пересечения кривой с осью ординат можно придать физический смысл именно количества неудаляемой, хемосорбированной воды. И, таким образом, хемосорбционный канал при гидратации гопкалита ГФГ составит ~10 %.

ТКАНЕВЫЕ СОРБЕНТЫ С ПРОТОНОПРОВОДЯЩИМИ СЛОЯМИ КИСЛЫХ ФОРМ ЦИКЛАМОВ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПВХ, КАПСУЛИРУЮЩЕГО ВОЛОКНА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

**А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, Е.М. Морозова, Н.П. Соколова,
А. М. Волощук, Г.А. Петухова, И.И. Бардышев, А.М. Горбунов, И.Я.
Полякова, В.Н. Титова, А.А. Явич, А.В. Дорохов, О.П. Шапохина,
А.А.Аверин**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.
E – mail: fridman42@mail.ru*

Тканевые сорбенты с протонпроводящей поверхностью представляют интерес для совмещения процессов сорбции, превращения адсорбатов, способных к протонированию, и переноса продукта по ткани из реакционной зоны. В качестве основы была взята целлюлозная ткань с химически модифицированной пористой поверхностью ПВХ со слоем этанолацикламов: $S_{БЭТ} = 149 \text{ м}^2/\text{г}$, объем сорбирующих пор $V_{сп} = 719 \text{ см}^3/\text{г}$, хемосорбционный объем $V_{хс} = 65 \text{ см}^3/\text{г}$; статическая емкость паров паров, в %: вода – 49.5; этанол – 21.9 ; бензол – 9.4; гексан – 4.4. Протонпроводящая структура слоя была сформирована путем превращения аминогрупп цикламов (А) в формы HA^+Cl^- . $\text{HA}^+(\text{HSO}_4)^-$ или $\text{HA}^+(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ и насыщения хемосорбционного объема молекулами соответствующих кислот. Установлено, что соотношение $[\text{H}_n\text{X}]_{\text{слой}}/[\text{H}_n\text{X}]_{\text{р-р}} = 1.2; 1.02 \text{ и } 0.62$ для HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 . Объем кислоты с учетом гидратации постоянная величина, равная $45 \text{ см}^3/\text{г}$. На кривой зависимости удельной протонной проводимости (λ) от отношения мольного содержания протонов к мольному содержанию аминогрупп цикламов имеется точка перегиба при $n[\text{H}_n\text{X}]_{\text{слой}}/C_A = 5$. Эстафетная протонпроводящая система формируется из базовых структур

$\text{HA}^+(\text{H}_{n-1}\text{X}) \cdot 4(\text{H}_n\text{X})$, с которыми ассоциируются молекулы кислот с образованием объединенной системы водородных связей. Для слоя солянокислых форм

$S_{БЭТ} = 143 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{с.п} = 698 \text{ см}^3/\text{г}$; статическая емкость паров в %: вода – 18.5 ; этанол – 9.4 ; бензол – 9.9; гексан – 0.7 ; серноокислых форм - $S_{БЭТ} 135 \text{ м}^2/\text{г}$,

$V_{сп} = 663 \text{ см}^3/\text{г}$ и статическая емкость паров в %: вода – 52.5 ; этанол – 47.6 ; бензол – 4.5; гексан – 2.7 ; и фосфорнокислых форм - $S_{БЭТ} 126 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{х.с} = 624 \text{ см}^3/\text{г}$ и статическая емкость паров в %: вода – 57.5 ; этанол – 56.2 ; бензол – 6.8 , гексан – 3.6 . В электрохимической системе, состоящей из анодной и катодной камер с растворами кислот и сорбционной камеры, ткань находится в сорбционной камере, а ее концы выведены в растворы кислот. Молекулы, способные к протонированию, например, амины, сорбируются поверхностью ткани, связываются с H^+ и образующиеся катионы переносятся по слою в анодную камеру.

АСБЕСТОВАЯ ТКАНЬ С ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ СО СЛОЯМИ ЦИКЛАМОВ

А.Я. Фридман, А.Ю. Цивадзе, Е.М. Морозова, Н.П. Соколова, А. М. Волощук, Г.А. Петухова, И.И. Бардышев, А.М. Горбунов, И.Я. Полякова, В.Н. Титова, О.П. Шапохина, А.А. Аверин

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

E – mail: fridman42@mail.ru

Асбест - пористый волокнистый материал представляет интерес как база минеральных тканевых сорбентов с макромолекулярными слоями цикламов на развитой поверхности. Для получения таких тканей был использован разработанный нами метод ПВХ - капсулирования волокон пришивкой ПВХ и химические модифицированные поверхности капсулы в сорбционно – активные слои этанолацикламов (ЭЦ) и натрий ацетатоцикламов (АЦ). Исследование проводили на примере асбестовой ткани с $S_{БЭТ} = 11 \text{ м}^2/\text{г}$. На ее волокна абсорбировали раствор ПВХ в смеси ТГФ и бензилового спирта, содержащий NaOH. После отгонки ТГФ ткань с покрытием выдерживали при $110 - 120^\circ$, при которой $->C-Cl$ группы ПВХ взаимодействуют с OH – содержащими структурами гидроксосиликата магния в зоне контакта. Модифицировали поверхности в слой этанолацикламов (ЭЦ) или ацетатоцикламов (АЦ) проводили по реакции с моноэтаноламином или глицинатом натрия. Состав и характеристики тканей приведены в табл. 1

Таблица 1

ткань	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	Объем, $10^3 \text{ см}^3/\text{г}$,		Статическая емкость паров, %			
		Хемосорб.	Сорб. пор	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_6H_6	C_6H_{14}
ЭЦ	14	1,9	5,76	5,0	24,7	30,2	22,5
АЦ	16	3,6	6,04	5,1	9,5	10,9	13,3

Методами ИК – и КР спектроскопии установлено, что цикламы являются элементами молекулярной структуры слоя, а капсулирование привело к некоторым изменениям структурной организации гидроксосиликата магния. Форма поверхности слоев повторяет в целом повторяет форму поверхности волокон асбеста, но при этом изъедена кратерами. Механическая прочность тканей больше, чем у асбеста. Ткани устойчивы в концентрированных кислотах и щелочах. Это позволяет использовать многие реакции органической химии для направленного включения различных функциональных группировок в макромолекулярный каркас слоев цикламов для дизайна слоя для придания сорбентам заданной совокупности свойств – поверхностной ионной проводимости, электронной проводимости, каталитической активности и др.

ОСМОТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СОРБЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

С.Ф. Гребенников, А.В. Внучкин, Ю.С. Чулкова

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна
191186, Санкт-Петербург, ул.Б.Морская 18, vnuchkin@mail.ru*

При контакте полимерных материалов с жидкими средами или парами растворителя происходит объемное поглощение (абсорбция) низкомолекулярного компонента (НМВ), которое сопровождается изменением объема (набуханием) системы. При ограниченном набухании в жидкой фазе полимер обычно рассматривается как осмотическая ячейка избирательно пропускающая через свою поверхность растворитель, внутри ячейки развивается осмотическое давление (при отсутствии внешнего давления на жидкую фазу). Подобное явление наблюдается и в парах растворителя, тогда обычно его называют давлением набухания. Природа осмотических явлений связана с тем, что из-за разности химических потенциалов НМВ в объемной фазе и в фазе полимера, происходит самопроизвольный перенос НМВ в фазу полимера.

Если объем полимера ограничен жесткими стенками, то давление набухания можно рассчитать: $\pi = (-RT/\bar{V}_i)g \ln p/p_0$, где \bar{V}_i – парциальный молярный объем сорбата, обычно принимаемый равным молярному объему жидкости; g – осмотический коэффициент; p/p_0 – относительное давление сорбата при температуре T . Прямые эксперименты показывают, что g может быть как больше, так и меньше 1.

В условиях обычного сорбционного эксперимента и в общем случае взаимодействия полимер – НМВ объем полимера не ограничен жесткими стенками и под действием осмотических сил объем системы может изменяться, однако не неоднозначно.

В сорбционной системе действуют два силовых фактора: осмотическое давление, представляющее собой реальное давление, вызываемое сорбируемыми молекулами. Это всестороннее давление, действующее внутри системы и всегда положительное по знаку, стремится растянуть систему, т.е. вызвать положительную деформацию. Второй фактор – это отрицательное внутреннее давление, обусловленное межмолекулярными взаимодействиями, которое стремится вызвать сжатие твердого тела, т.е. его отрицательную деформацию. Вследствие баланса этих сил, их деформации в полимерной системе могут быть как положительными, так и отрицательными.

Отрицательные деформации (сжатие образцов по сравнению с исходным состоянием) согласуются с $g > 1$, т.е. межмолекулярные силы при сохранении стеклообразного состояния полимера как бы играют роль «жесткой стенки», которая дополнительно к давлению набухания сжимает систему полимер – сорбат. Причем «глубина» отрицательных деформаций пропорциональна характеристической энергии сорбции: желатин (Е=2500 Дж/моль) – целлюлоза (1890 Дж/моль) – полиамидное волокно амид (1660 Дж/моль) – модифицированный ПАН (1290 Дж/моль) и ПВХ (1050 Дж/моль, $n=0,7$).

Минимум объемных деформаций и начало роста объема системы примерно соответствует $g=1$, а также началом перегиба изотермы сорбции и резкого снижения времени релаксации T_1 . Таким образом, это связано с началом расстекловывания полимера. Исходя из уравнения ТВМ, рассчитаны осмотические коэффициенты и показана их связь с сорбционной объемной деформацией полимерных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.740.11.0271).

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АМИНОАЭРОСИЛА

Н.А. Зубарева, Т.Д. Хохлова

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы,
д.1/стр.3, Химический факультет МГУ, 119992, Москва, Россия,
adsorption@phys.chem.msu.ru*

Для синтеза *Au*-композита взят аэросил, модифицированный γ -аминопропилтриэтоксисиланом с содержанием NH_2 групп 0,51 мэкв/г. Аминоаэросил обработан водными растворами $HAuCl_4$. Измерена кинетика сорбции $HAuCl_4$. Максимальная сорбция ($A = 0,40$ мэкв/г = 70 мг *Au*/г) достигается в первые 5 мин, потом происходит ее медленное уменьшение, вероятно, вследствие гидролиза соли $SiCH_2CH_2CH_2NH_3AuCl_4$. Приготовлены также образцы с содержанием $AuCl_4^-$ 0,12 и 0,06 мэкв/г. Для восстановления золота использовали прокаливание.

Измерены электронные спектры диффузного отражения композитов, содержащих окисленную и восстановленную формы *Au*. Уменьшение содержания сорбированных анионов $AuCl_4^-$ от 0,40 до 0,12 мэкв/г приводит к резкому изменению положения максимума полосы поглощения (п.п.) от 408 к 522 нм, а дальнейшее уменьшение до 0,06 мэкв/г - к незначительному изменению до 546 нм. Вероятно, при двух меньших поверхностных концентрациях $AuCl_4^-$ образуются комплексные анионы с разным содержанием поверхностных NH_2 групп в координационной сфере *Au*. Положения максимумов п.п. этих трех образцов, содержащих Au^0 довольно близки – 504, 511 и 512 нм, соответственно.

Композиты исследованы также методом ИК спектроскопии на Фурье спектрометре IR-Prestige 21 при разбавлении образцов бромидом калия в соотношении примерно 1:100. Из спектра аминоаэросила следует, что его поверхность практически полностью аминирована – отсутствует п.п. свободных гидроксидов. Наиболее сильные изменения этого спектра наблюдались в композите с наибольшей концентрацией $AuCl_4^-$ 0,4 мэкв/г. В области колебаний скелета диоксида кремния появились новые п.п. 727, 1379 и 1462 см⁻¹. Значительно увеличилась интенсивность п.п. CH_2 групп. Интенсивность п.п. в области валентных колебаний аминогруппы тоже увеличилась. Если п.п. 3396 осталась практически без изменений, то на месте плеча (для образца с 0,06 мэкв/г $AuCl_4^-$) наблюдается максимум 3182 см⁻¹. Вероятно, эти изменения связаны с взаимодействием $-NH_3^+$ с $AuCl_4^-$. Спектр образца с Au^0 в области валентных колебаний аминогруппы незначительно отличается от спектра аминоаэросила.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00824).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРЕХМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ, ОБРАЗОВАННЫХ ЗА СЧЕТ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ, ПРИ ИХ АДСОРБЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ТПЭ

О.В. Кибальникова

Саратовский государственный технический университет

e-mail: 102970@rambler.ru

Процесс сорбции газов изучался методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора. Режим при изучении сорбции ацетона: T_d - 150°C; $T_{исп.}$ - 56°C; $T_{кол.}$ - 70°C. Время удерживания изомеров ацетона: t_1 - 0,42 с., t_2 - 0,53 с. Режим при изучении сорбции бутилового эфира уксусной кислоты: T_d - 150°C; $T_{исп.}$ - 130°C; $T_{кол.}$ - 150°C. Время удерживания изомеров ацетона: t_1 - 0,55 с., t_2 - 1 м 10 с. На хроматограммах фиксировались два пика образования таутомеров обоих газов. Взаимный переход изомерных форм осуществляется за счет каталитического процесса, связанного с синхронным переносом электрона и протона.

Для расчета параметров атом-атомной потенциальной функции (ААП) межмолекулярного взаимодействия атомов сорбата с атомами ТПЭ выбран потенциал в форме модели Леннард-Джонса:

$$\varphi = -Cr^{-6} + Br_1^{-12}$$

Параметры сил притяжения рассчитаны из формулы Кирквуда-Мюллера (изомеры ацетона).

$$C = \frac{3eh}{2m_e^{1/2}} \frac{\alpha_a \alpha_b}{(\alpha_a / N_a)^{1/2} + (\alpha_b / N_b)^{1/2}}$$

N_a и N_b – числа электронов в валентных или внешних электронных оболочках атомов а и b; α_a и α_b – статическая поляризуемость (или атомная поляризуемость). Значения атомных поляризуемостей α рассчитаны на основании литературных данных по молекулярной рефракции (MR). Параметр сил отталкивания В рассчитывался:

$$B = \frac{1}{2} Cr_0^6$$

r_0 – равновесное расстояние, значение которого близко к сумме вандерваальсовых радиусов соответствующих атомов. Полученная атом-атомная потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия атомов сорбата (изомеры ацетона) с атомами адсорбента дается выражением:

$$\varphi = -0,24 \cdot 10^{-51} r^{-6} + 0,72 \cdot 10^{-99} \cdot r^{-12}$$

где $C = 0,24 \cdot 10^{-51} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}$; $B = 0,72 \cdot 10^{-99} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{12} / \text{моль}$.

Для бутилового эфира уксусной кислоты атом-атомная функция дается выражением:

$$\varphi = -4,62 \cdot 10^{-54} r^{-6} + 14,4 \cdot 10^{-114} \cdot r^{-12}$$

где $C = -4,62 \cdot 10^{-54} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}$; $B = 14,4 \cdot 10^{-114} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{12} / \text{моль}$.

Параметр С рассчитывался согласно формулы:

$$C = -6m_e c^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\chi_1 + \chi_2}$$

где χ - магнитная восприимчивость атомов.

О ГИДРАТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ БИОПОЛИМЕРА

В.В.Угрозов

*ГОУВПО «Московский государственный университет пищевых производств»,
кафедра Высшей и прикладной математики, Проблемная научно-исследовательская
лаборатория (ПНИЛ) «Физико-химические основы обработки растительного
сырья», 125080 Москва, Волоколамское шоссе, 11, e-mail: vugr@rambler.ru*

В последнее время благодаря интенсивному развитию и совершенствованию различных методов получения наночастиц на основе различных биополимеров (например, из зерен крахмала) область их применения в пищевых технологиях заметно расширяется. Использование наночастиц в пищевой промышленности часто протекает в контакте с водными растворами, так их применение в напитках позволяет менять их цвет и вкусовые качества. Как известно, процессы взаимодействия воды с пищевыми компонентами, в том числе и с наночастицами, играют огромную роль во многих пищевых технологиях: сушка, замораживание, сублимирование, хранение и переработка. Они также определяют пищевую безопасность продуктов питания. Процесс образования сильносвязанной («незамерзающей») воды является одним из таких процессов взаимодействий воды с продуктами питания. Однако в настоящее время большинство исследований в этом направлении нанотехнологии носят экспериментально-технологический характер.

В работе впервые теоретически исследована зависимость степени гидратации наночастиц с увеличением их концентрации в водном растворе.

Предложена модель, согласно которой при повышении концентрации наночастиц в растворе протекает процесс обратимой агрегации наночастиц с образованием фрактальных кластеров.

Получено аналитическое выражение для удельного содержания сильно связанной («незамерзающей») воды наночастицами от их концентрации, которая описывается скейлинговой зависимостью.

Показано, что удельное содержание сильно связанной («незамерзающей») воды наночастицами убывает с ростом их концентрации. Установлено, что скорость убывания удельного содержания «незамерзающей» воды зависит от морфологии кластеров, а также от характера движения наночастиц, образующих данные кластеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-08-0832-а).

АДСОРБЦИЯ ИММУНОГЛОБУЛИНА НА ГИДРОКСИАПАТИТОВУЮ ПОВЕРХНОСТЬ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

М.П. Турелик, А.Л. Петрановская, В.Н. Мищенко, П.П. Горбик

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, Украина, e-mail: ayravata@gmail.com.

Исследовано влияние буферных систем (фосфатный буфер, pH = 9,5 и физиологический раствор, pH = 7,4) на процессы адсорбции иммуноглобулина (Ig) человека на гидроксиапатитовую поверхность наноконпозитов. Изучены процессы иммобилизации иммуноглобулина человека на поверхности наноконпозитов магнетит/гидроксиапатит и магнетит/гидроксиапатит/серебро в среде фосфатного буфера и физиологического раствора. Полученные изотермы адсорбции имеют отличные формы в данных буферных системах за счет возникновения конкуренции молекул Ig и фосфат-ионов среды за адсорбционные центры адсорбента в фосфатном буфере. График совместной адсорбции имеет вид изогнутой кривой. Адсорбция Ig в физиологическом растворе составляет 34-38 мг/г, в фосфатном буфере - 24,5-28 мг/г (рис.1, 2). Рассмотрена возможность создания дополнительных центров адсорбции Ig за счет наличия наночастиц серебра. Показано, что величина адсорбции белка на поверхности, модифицированной наночастицами серебра на 11-15% превышает величину адсорбции на поверхности магнетит / ГА в обеих буферных системах, составляя 24,5 - 34 мг/г и 28,0 - 38 мг/г соответственно.

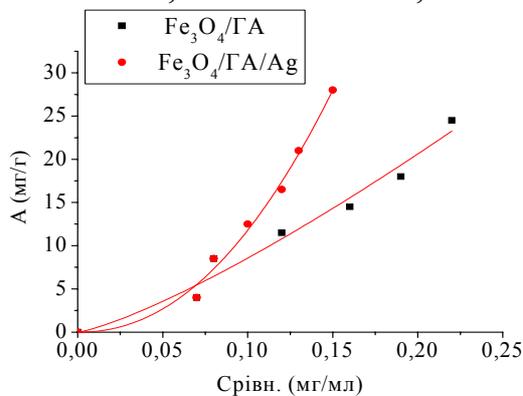


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции нормального Ig человека в фосфатном буфере на поверхность наноконпозитов $Fe_3O_4/ГА$ и $Fe_3O_4/ГА/Ag$.

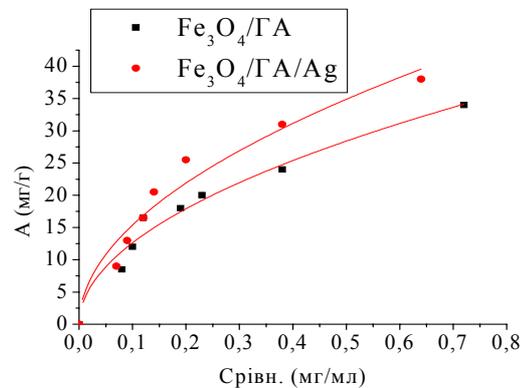


Рисунок 2 - Изотермы адсорбции нормального Ig человека с физиологического раствора на поверхность наноконпозитов $Fe_3O_4/ГА$ и $Fe_3O_4/ГА/Ag$

Значительная величина адсорбции Ig ($A = 34-38$ мг/г) по сравнению с адсорбцией на поверхностях Fe_3O_4 , функционализированных аминогруппами ($A = 1,18 - 9,48$ мг/г), свидетельствует об образовании плотной упаковки молекул Ig, ориентированных относительно поверхности наноконпозитов.

Исследована десорбция Ig в модельную биологическую среду в зависимости от состава буфера, в котором проведена адсорбция. Выявлена низкая десорбция иммуноглобулина в среде, в которой происходила его адсорбция.

АДСОРБЦИЯ МАЛЕИМИД-АКТИВИРОВАННЫХ ИММУНОГЛОБУЛИНОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ТИОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

М.П. Турелик, А.Л. Петрановская, П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова
17, 03164 Киев-164, Украина, e-mail: ayravata@gmail.com.*

С целью получения иммуномагнитных наносорбентов и наноконкомпозитов с функциями распознавания микробиологических объектов в биологических средах, разработана методика создания магнитной жидкости с одновременным модифицированием поверхности частиц магнетита мезо-2,3-димеркаптосукциновой кислотой (DMSA) и иммобилизацией антител при помощи спейсерных молекул сульфосукцинимидил-4-(N-малеимидометил)-циклогексан-1-карбоксилата (sulfo-SMCC). Показано, что химическая иммобилизация антител на поверхности наноконкомпозитов Fe₃O₄/DMSA может быть осуществлена взаимодействием реакционноспособных сульфогрупп носителя с малеимидными функциональными группами иммуноглобулина, предварительно активированного sulfo-SMCC.

Путем двухстадийной реакции (рис. 1) происходит образование специфических комплексов магниточувствительный носитель-антитело.

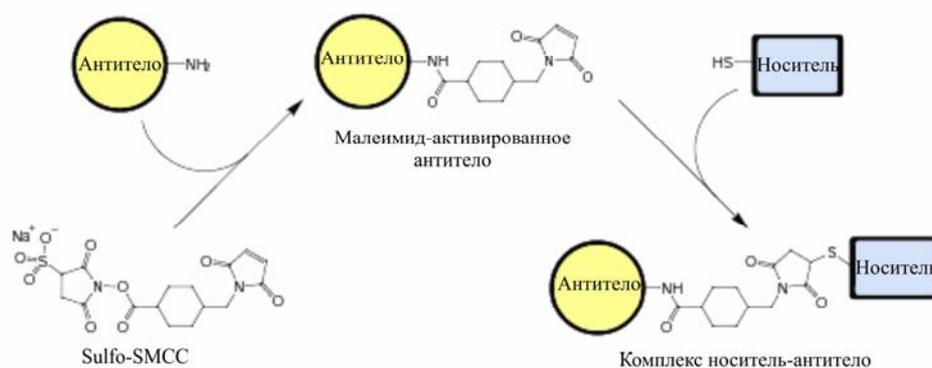


Рисунок 1. Двухстадийная реакция sulfo-SMCC-иммобилизации иммуноглобулина на поверхность наноконкомпозитов Fe₃O₄/DMSA.

Исследованы изотермы адсорбции малеимид-активированных иммуноглобулинов на поверхность Fe₃O₄/DMSA. Адсорбция составляет $A = 92,12$ мг/г при $S = 130$ м². Высвобождение в модельную среду иммуноглобулина, иммобилизованного при помощи спейсера sulfo-SMCC, составляет 8-12% в течение 24 часов. Десорбция происходит медленнее и в меньшей степени, чем в случае неспецифической иммобилизации. Результатами проведенных исследований подтверждена целесообразность использования спейсерного агента sulfo-SMCC для иммобилизации иммуноглобулина на поверхности сульфогидрил-содержащих носителей с целью создания высокоэффективных иммуномагнитных наноконкомпозитов селективного действия.

КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ ТРИБУТИЛФОСФАТА СО СТИРОЛДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА

И.Д. Трошкина, А.В. Шиляев

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

Импрегнированные экстрагентами материалы и твердые экстрагенты (ТВЭКСЫ) используются как в аналитической практике, так и в гидрометаллургии редких и радиоактивных элементов. Несмотря на достоинства - высокую скорость извлечения металлов, отсутствие набухания в водных растворах различного состава, применение их ограничено ввиду потерь экстрагентов, наблюдаемых в процессе эксплуатации.

Целью работы является изучение кинетики десорбции трибутилфосфата (ТБФ) водой с импрегнатов на основе стиролдивинилбензольной матрицы.

Эксперименты проводили методом ограниченного объема раствора в термостатированной ячейке (температура - 20°C) при соотношении фаз импрегнат : вода, равном 1 : 1000 (0,1 г : 100 мл). Содержание трибутилфосфата в десорбате определяли по разнице его концентраций в исходном импрегнате и импрегнате, прошедшем контактирование в течение определенного времени, с учетом соотношения фаз. Анализ трибутилфосфата в образцах импрегната осуществляли путем предварительного «мокрого сжигания» его навески и определения фосфора в полученном растворе фотоколориметрическим методом.

В работе использовали образцы импрегнатов, содержащих различное количество как сшивающего агента – дивинилбензола (ДВБ) (10 и 20 %), так и экстрагента (40,1 ÷ 60,0 %).

Предварительными экспериментами было показано, что контактирование импрегната (60 % ТБФ) с водой без перемешивания приводит к переходу экстрагента в водную фазу. В условиях проведения эксперимента, указанных выше, степень десорбции ТБФ составила 27,8 % (время контакта – 6 ч).

При интенсивном перемешивании получены интегральные кинетические кривые десорбции трибутилфосфата водой, имеющие характерную выпуклую форму. Равновесие десорбции достигается практически для всех полученных кривых в течение ~ 6 ч.

Рассчитано время полудесорбции трибутилфосфата из импрегнатов, которое составило от 36 мин. при использовании импрегната (10 % ДВБ) с исходным содержанием ТБФ 51,2 % до 70 мин. при применении импрегната (10 % ДВБ) с исходным содержанием ТБФ 40,2 %.

Установлено, что степень десорбции трибутилфосфата водой за один контакт при выбранных условиях достигает 60 %.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА И ЕГО ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.А. Исакова^а, В.Ф. Иванов^а, О.В.Соловцова^а, О.К. Красильникова^а, О.Л. Грибкова^а,
В.Т. Иванова^б, М.В. Ильина^б, А.В. Ванников^а

^а Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский проспект 31, Россия *secp@elchem.ac.ru*, *Isakova_Aleks@list.ru*

^б Институт вирусологии им. Д.И. Ивановского РАМН, 123098 Москва, ул. Гамалеи 16,
Россия

Одной из актуальных проблем вирусологии является разработка новых материалов, предназначенных для сорбции биологических объектов (белков, вирусов, бактерий, антибиотиков и т.д.). Нами показана возможность применения комплексов полианилина (соли и основания), синтезированного химически в присутствии низкомолекулярных кислот (НСI) и поликислот (поли-2-акриламид-2-метил-1-пропаносульфоновой кислоты (ПАМПСК)) для сорбции белков, бактериофагов, вирусов гриппа и их нуклеиновых кислот [1-3]. На примере вирусов гриппа А(Н1N1) показано, что комплекс ПАНи-ПАМПСК проявляет большую сорбционную способность к вирусам, по сравнению с ПАНи-основание и ПАНи-НСI (рис.1). С целью объяснения различий в адсорбционной способности ПАНи и его производных в процессе адсорбции вирусов в настоящей работе методом низкотемпературной адсорбции паров азота при 77 К была определена удельная поверхность образцов ПАНи. Было установлено, что переход соли ПАНи-НСI к основанию ПАНи сопровождается уменьшением удельной поверхности, что вероятно связано со структурными изменениями сорбента (табл.1). Использование макромолекулярной матрицы при синтезе ПАНи (комплекс ПАНи-ПАМПСК) приводит к резкому уменьшению удельной поверхности, однако сорбционная способность к вирусам выше, чем у стандартного ПАНи.

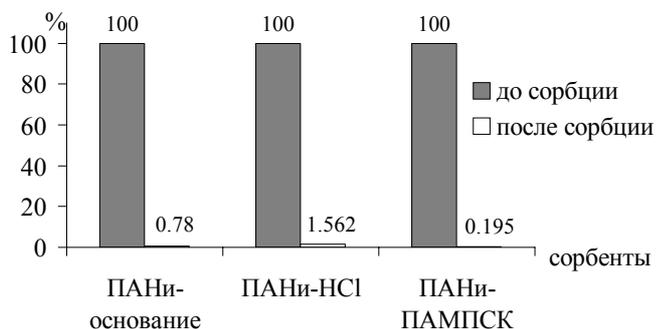


Таблица №1. Удельная поверхность ПАНи.

№	Образец	Удельная поверхность м ² /г
1	ПАНи-НСI	39.8
2	ПАНи-основание	18.2
3	ПАНи-ПАМПСК	0.3

Рис. 1. Сорбция эталонного штамма вируса гриппа А/Новая Каледония/20/99 на ПАНи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта МНТЦ №3718.

Литература

1. В.Т. Иванова, И.Ю. Сапурина, В.Ф. Иванов, А.А. Симакова, М.В. Ильина, А.В. Тимофеева, Я.Е. Курочкина, М.М. Шнейдер, О.Л. Грибкова, А.А. Исакова, Г.С. Катруха. Сорбция биологических объектов на нанокomпозиты полианилина и углеродных нанотрубок. Международный форум по нанотехнологиям, Москва, 6-8-октября 2009 г., с.274-275.
2. В.Т. Иванова В.Ф. Иванов, Я.Е. Курочкина, О.Л. Грибкова, М.В. Ильина, А.А. Манькин «Взаимодействие вирусов гриппа А и В с наноразмерными комплексами полианилина» // Вопросы вирусологии, 2009, №3 с.21-26
- 3 В.Т. Иванова, В.Ф. Иванов, О.Л. Грибкова, Я.Е. Курочкина, Р.О. Матюшина, А.В. Ванников «Полианилин в качестве сорбентов для удаления вирусов, белков невирусной природы и в качестве основы иммуносорбентов, способ удаления или фиксации вирусов с помощью этих сорбентов, способ иммуносорбции с помощью этих сорбентов, способ сорбции с помощью этих сорбентов» Патент РФ 2372951 (2009)

ПОВЕРХНОСТНОЕ И ОБЪЕМОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ВОДОНЕРАСТВОРИМЫХ АЛКИЛ(МЕТАКРИЛАТОВ ВЫСОКОПОЛЯРНЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ

Т.Р. Асламазова, В.А. Котенев, Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
119991, г. Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail: m-protect@phychе.ac.ru*

Методами многоакурсной цифровой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и Фурье-спектроскопии с цифровой обработкой изображений исследованы процессы поверхностного и объемного модифицирования поверхностной пленки полимерной матрицы высокополярным фталоцианином. Интерес к композициям на основе водонерастворяемых полимерных связующих и новых высокополярных фталоцианиновых модификаторов вызван возможностью создания новых фотоактивных наноматериалов, сочетающих свойства полимерной матрицы и модификатора.

В исследовании в качестве модификатора полимерной матрицы использовали высокополярный водорастворимый фталоцианин $C_{88}H_{42}N_8Na_8O_{24}$, характеризующийся наличием в своей молекуле 8 бициклов, 8 бензольных колец, 8 атомов азота, 8 - кислорода, 8 – $COONa$.

В качестве полимерной матрицы исследованы пленки и покрытия на основе водонерастворяемых полимерных дисперсий алкил(мет)акрилатов, характеризующихся низкой температурой стеклования и, как результат, пленкообразующей способностью.

В результате предварительных исследований получены следующие результаты:

- Показана хорошая совместимость высокополярного водорастворимого фталоцианина и водонерастворяемых безэмульгаторных пленкообразующих алкил(мет)акрилатных латексов;
- Концентрация фталоцианина $\sim 10^{-3}$ - 10^{-2} моль/л является оптимальной, выше которой модификатор неравномерно распределяется по объему полимерной матрицы с образованием кристаллоподобных включений; при больших выдержках цифровая микроскопия обнаруживает визуальное наполнение полимерной матрицы фталоцианином (зеленое окрашивание), что подтверждается спектрами комбинационного рассеяния;
- При выдерживании наполненных водорастворимым фталоцианином полимерных пленок в водной среде профиль распределения фталоцианина по толщине пленки стабилизируется, что указывает на необратимое связывание и локализацию модификатора в составе полимерной матрицы.

РАСПОЗНАВАНИЕ ОБРАЗОВ В ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ТОНКОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В.А. Котенев, Д.Н. Тюрин, А.Ю. Цивадзе

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

119991, г. Москва, Ленинский просп., 31.

e-mail: m-protect@phychе.ac.ru

Физикохимия и технология новых наноматериалов на основе слоистых многофазных и гетерофазных структур в последнее время бурно развивается в связи с развитием нанотехнологий, планарной технологии, новых способов модифицирования поверхности металлов для придания им новых свойств (оптических, электрических, сорбционных и др.). К таким структурам относятся новые наноматериалы и покрытия на основе поверхностных металл-оксидных и металл-оксидорганических нанокomпозитов с новыми функциональными свойствами (сенсорными, каталитическими, электрическими, оптическими).

Рассмотрены методические основы использования нейросетевых методов распознавания образов на основе ассоциативных сетей в зондовых методах исследования поверхностных ансамблей металл-оксидных наночастиц. Методами многоракурсной цифровой микроскопии и атомносиловой и электрооптической микроскопии с цифровой обработкой изображений исследовано изменение морфология наноструктурированного металл-оксидного покрытия, полученного вакуумной конденсацией и последующим низкотемпературным доокислением железа в атмосфере кислорода при различных температурах и давлениях окислителя. Показано, что для идентификации структуры напыленного наноструктурированного слоя эффективно использование нейросетевого метода распознавания образов на основе самоорганизующихся карт Кохонена. При этом для построения пространства образов можно использовать различные ракурсы микроскопической съемки, получаемые при различных условиях SEM и AFM-съемки.

В качестве дескрипторов при этом можно использовать морфологические свойства наночастиц: размер, степень несферичности, поверхностная плотность, угол наклона.

Показано, что при вакуумной конденсации формируется наноструктурированный слой с одномодальным распределением по размерам и степени несферичности наночастиц. С использованием методов распознавания образов показано, что при дальнейшем доокислении одномодальное распределение переходит в многомодальное. При этом при каждом переходе регистрируется удвоение степени модальности, что можно связать с когерентной по поверхности покрытия агломерацией соседних наночастиц с финальным формированием на поверхности протяженных глобул субмикронных размеров.

ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ КАРТ КОХОНЕНА

Д.Н. Тюрин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, г. Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail: m-protect@phychе.ac.ru*

Разработана концептуальная модель и архитектура информационно-поисковой системы с улучшенным отображением смыслового содержания документированных источников физико-химической информации на основе самоорганизующихся тематических карт Кохонена. В представленной системе с помощью самоорганизующихся карт Кохонена можно выявить и исследовать зависимости между различными характеристиками входных образов и выделить сегменты, объединив их по схожим признакам. Конкретные информационные документы при этом связываются со своими областями карты, причем к каждой области может относиться множество близких по смысловому содержанию документов - тематический класс. Полученные карты тематических классов могут использоваться для анализа закономерностей в больших выборках физико-химических данных и документов, полученных поисковой машиной в результате запроса пользователя поисковой системе. При этом могут быть обнаружены неожиданные скопления близких документов и содержащихся в них данных, последующая интерпретация которых пользователем может привести к получению нового знания об исследуемой физико-химической системе. Разработанная модель ИПС протестирована на примере сетевого поиска нанотехнологий для формирования металл-оксидных наноструктур заданной морфологии и состава на основе железа в условиях низкотемпературного активирования.

В качестве компонент исходного обучающего вектора использовались размер наноструктур, наноморфологические признаки, целевые толщины и состав пленок, соответствующие низкотемпературному окислению железа с формирование поверхностной структуры вполне определенной наноморфологии: островковый слой магнетита, нанокристаллитный слой гематита на магнетите, сплошной структурированный слой гематита. После обучения данная нейросеть использовалась для распознавания наноструктур, получаемых в найденных в ИНТЕРНЕТЕ документах, описывающих различные виды окислительно-восстановительной обработки железа при различных температурах и давлениях из вышевыбранного диапазона низких температур и давлений окислителя. В результате поиска был определен ряд специфических электрофизических режимов формирования металл-оксидных структур на основе железа, позволяющих при определенных условиях окисления сформировать не просто нанокристаллиты гематита, но металл-оксидные вискеры и core-shell – структуры на основе железа с контролируемым в больших пределах размером вискера.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА

Л.А. Купчик^о, М.П. Купчик*, Е.В. Ребенок*

*^оИнститут сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
02680 Киев-164, ул. Генерала Наумова, 13, E-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

**Национальный университет пищевых технологий,
01033, г.Киев-33, ул. Владимирская, 68*

Современные технологии обработки крахмала с целью придания ему специфических свойств (сорбционных, ионообменных, способности к комплексо- и гелеобразованию, коагуляции и флокуляции) базируются на окислении его различными химическими реагентами: хлором, озоном, метапериодатом, гипохлоридом натрия, перманганатом, минеральными кислотами и т.п. Такая обработка крахмала сопровождается загрязнением готового продукта а также образованием агрессивных отходов и сточных вод, требующих нейтрализации или специальной утилизации. Поэтому использование окисленных химическими реагентами крахмалов невозможно без их дополнительной очистки и рафинирования, что значительно усложняет технологию получения и удорожает целевой продукт.

Лишен этих недостатков предложенный нами способ электрохимического окисления [1], не требующий использования опасных химических окислителей, позволяющий получать продукт пригодный для использования в медицинской практике.

Методами физико-химического анализа исследованы изменения степени полимеризации и окисления картофельного крахмала при его обработке химическими и электрохимическими способами.

Показано, что применение химических и электрохимических методов окисления картофельного крахмала позволяет существенно повысить содержание в нем кислородсодержащих (карбоксильных и карбонильных) групп при частичной деструкции полимерной матрицы молекул.

Установлена взаимосвязь между химическими и сорбционными свойствами окисленных форм крахмала. Показано, что концентрация карбоксильных и карбонильных групп имеет определяющее влияние на селективную сорбцию ионов Pb(II) и метиленового синего из модельных солевых растворов, имитирующих электролитный состав энтеральных сред организма.

Электрохимический способ окисления крахмала позволяет придать материалу свойства селективного энтеросорбента, пригодного для использования в медицине и ветеринарии.

1. Пат.69183А Украины МПК⁷ A23L1/10.Способ электрохимического окисления полисахаридов/ Е.В.Ребенок, М.П.Купчик, В.М.Фалес, В.Л.Лазар – № 20031211430; заявл.11.12.03; опубл.16.08.04, Бюл.№8.

POROUS STRUCTURE PECULIARITIES OF NOVEL LIGNOCELLULOSIC PRECURSOR – DOGWOOD STONE

N. Sych^{*a}, A. Puziy^a, Z. Aktas^b, E. Yagmur^b, S. Stavitskaya^a,
S. Trofymenko^a, M. Kovtun^a

^a Department of adsorbents for medical assignment, Institute for Sorption and Problems of Endoecology, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: N.Sych@mail.ru

^b Department of Chemical Engineering, Ankara University, Ankara, Turkey.
E-mail: zaktas@eng.ankara.edu.tr

The purpose of this present study was to investigate the regularity of activation of new lignocellulosic precursor – dogwood stone, to investigate the porous structure and some sorption characteristics.

Two-step physical activation method was used to prepare the activated carbon. The textural characteristics of derived carbons were determined by the standard N₂ adsorption isotherms obtained at –196 °C using NOVA 2200 apparatus (Quantachrome, USA).

Fig.1 shows the typical nitrogen adsorption-desorption isotherm and differential pore size distribution of the carbon prepared (activation temperature 800 °C, activation time 40 min). The isotherm is of Type II according to IUPAC classification with opened hysteresis loop whose closure points are varied between 0.45 p/p₀ and 0.95 p/p₀. The BET surface area is about 1400 m²/g, the micropore and external surface area calculated by BJH Method are 912 m²/g and 483 m²/g, respectively. Pore size distribution shows (Fig.2) that investigated carbon contains both micro- and mesopores. The average pore radius determined assuming cylindrical pore dimensions is 2 nm. Owing to its high BET surface area and developed pore structure, the carbon derived from cornel stone might be a suitable adsorbent in waste-water treatment. Sufficient amount of micro- and mesopores promotes the diffusion of the contaminants, results to significant improvement of water treatment processes.

Acknowledgments

Authors thank the Ministry of Education and Science of Ukraine and TUBITAK (Turkey) for supporting the project N109M400.

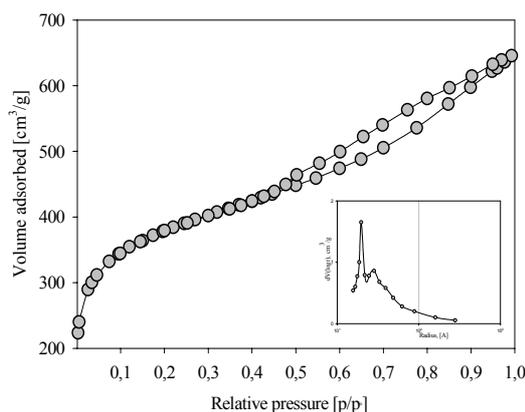


Fig. 1a. Nitrogen adsorption-desorption isotherm of cornel stone-based carbon activated at 800°C for 40 min; **b.** Differential pore size distribution derived from the desorption branch of the isotherm using BJH method (activation temperature 800°C, activation time 40 min).

АДСОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИЕНОВ НА КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

К.Е. Полунин, И.А. Полунина, П.Н. Колотилов, А.В. Ларин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
Москва 119991, Ленинский проспект, 31. polunina@phyc.che.ac.ru*

Многие полиены, имеющие ароматические фрагменты, обладают высокой физиологической активностью, проявляют свойства микотоксинов и антибиотиков с противогрибковой активностью. Адсорбционное разделение смесей дифенилполиенов на керамических мембранах – необходимый этап их выделения из физиологических жидкостей, очистки целевых соединений органического синтеза и разделения природных смесей. Оптимальные условия очистки дифенилполиенов и разделения их смесей были подобраны путем численного моделирования процессов массопереноса этих соединений в условиях препаративной нормально-фазовой ТСХ на кизельгеле при переменной скорости подвижной фазы в кольцевой колонке хроматофона. Показано, что хроматографическое удерживание дифенилполиенов на поверхности кремнезема увеличивается с увеличением степени сопряжения и длины полиенового фрагмента молекулы. Экспериментально определен состав подвижной фазы для решения практической задачи выделения полиеновых компонентов из их смеси с максимально возможной чистотой и эффективностью. Данные ТСХ были подтверждены результатами исследования параметров удерживания дифенилполиенов, полученных методами жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле, исследованием УФ- и ИК-спектров адсорбированных на кремнеземе дифенилполиенов.

На основе концепции слоя равновесной адсорбции в теории тарелок [1] были получены аналитические выражения для описания выходной проявительной кривой для функциональных производных 1,2-дифенилэтилена. Моделирование проводилось без учета влияния совместной адсорбции веществ. Получены аналитические выражения для описания выходных проявительных кривых дифенилполиенов при различных вариантах начальных условий на основе дискретной модели линейной динамики адсорбции. Данные уравнения были использованы для моделирования движения и разделения полиенов на керамических мембранах. Показано, что выход максимумов расчетных проявительных кривых и их совместное перекрывание согласуется с экспериментальными данными. Проведенные расчеты позволили оптимизировать условия препаративного разделения полиенов и могут быть использованы в медицинской химии и фармацевтике.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-08-00845 и 09-08-01231).

Литература

Ларин А.В. Инженерно-физический журн. 1990. Т.58. № 1. С.148.

ОСНОВНОСТЬ И СТРУКТУРА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

**С.С. Бочкарева, Н.Н. Шевелева, О.В. Лебедева,
Н.С. Шаглаева, Ю.Н. Пожидаев**

*Иркутский государственный технический университет
664074, Иркутск, Лермонтова, 83. E-mail: pozhid@istu.edu*

При формировании гибридных органо-неорганических полимерных материалов ведущую роль играют межфазные взаимодействия. Введенный в полимерную матрицу неорганический (иногда органический) компонент задерживается в ней благодаря ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, водородным или координационным связям, кислотно-основным взаимодействиям, а также вследствие классических процессов физической или химической адсорбции.

На основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и полимерных азотсодержащих гетероциклов золь-гель методом получены органо-неорганические нанокompозиты. Использование ТЭОС в качестве прекурсора органо-неорганических гибридных композитов позволяет получить нерастворимые в воде и органических растворителях продукты за счет силесквиоксановой структуры.

При щелочном гидролизе тетраэтоксисилана в сочетании с поливинилимидазолом (ПВИ) и поли-2-метил-5-винилпиридином (ПМВП) состав сополимера (SiO_2 :структурное звено N-полиоснования) характеризуется соотношением элементарных звеньев 2.5:1 для ПВИ и 0.8:1 для ПМВП. Такое различие в составе сополимеров можно связать с различной основностью использованных азотсодержащих полимеров.

Для изучения строения полученных композитов было проведено потенциометрическое титрование исходных полимеров и композитов на основе этих полимеров. В условиях титрования исследуемого основания в среде неводных растворителей устанавливается несколько равновесий между растворенными частицами, растворителем, титрантом и продуктами реакции, влияющих на результаты определений.

Кривая титрования ПВИ лежит выше кривой титрования композита (ПВИ-ТЭОС). Расчеты по определению основности и константы диссоциации исследуемых образцов ПВИ и ПВИ-ТЭОС также показали, что основность композита ПВИ-ТЭОС на порядок ниже, чем значение, полученное для гомополимера. При титровании ПМВП и его композита ПМВП-ТЭОС (в отличие от кривой титрования ПВИ и его композита ПВИ-ТЭОС) не наблюдается типичной кривой титрования. Это может быть связано с тем, что ПМВП является более слабым основанием, чем ПВИ. Такое заключение подтверждается также результатами электронной сканирующей микроскопией. В случае с ПВИ-ТЭОС наблюдается образование глобулярной микроструктуры в отличие от ПМВП-ТЭОС.

WATER VAPORS ADSORPTION BY POLY(DIALLYLAMMONIUM) POLYMERS

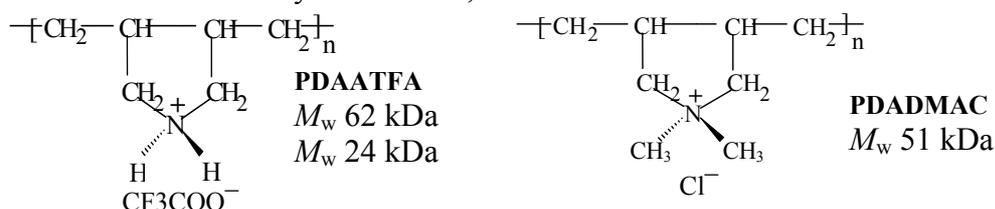
T.Y. Grankina¹, N.A. Kleshcheva², L.M. Timofeeva², O.K. Krasilnikova¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
Leninsky pr. 31, Moscow 119991, Russia

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninsky pr. 29, Moscow 119991 Russia

The interrelation between the structure and adsorption properties of swelling polymers with respect to water vapor has been investigated. The studies of porous structure of hydrophilic-hydrophobic swelling polymers based on cationic polyelectrolytes using the data of physical adsorption of non-polar molecules, such as nitrogen or argon, give minor values of specific surface and negligible porosity. Adsorption properties of such polymers as well as their free volume can be determined from the water adsorption data unlike the nitrogen vapors adsorption isotherms.

Secondary and tertiary poly(diallylammonium) salts (PDAAS) with trifluoroacetate anion as counterion are novel water-soluble polymers (cationic polyelectrolytes), which have been synthesized recently [1,2]. Pyrrolidinium links of these polymers combine high hydrophobicity with the high hydrophilicity of secondary/tertiary ammonium groups, which are able to form hydrogen bonds therewith. One may expect that owing to these factors, the non-quaternary PDAAS will acquire properties other than those of quaternary poly(diallylammonium) salts, in particular known common polymer poly(diallyldimethylammonium) chloride (PDADMAC). This is proved by the high antimicrobial activity of PDAAS aqueous solutions, unlike the quaternary polymers of this series [2, 3]. Presence of $>NH_2/>NH^+$ groups in the structure of links of secondary/tertiary PDAAS as well as another counterion could provide supramolecular structure and swelling properties of PDAAS, in particular studied secondary PDAATFA, other than those of PDADMAC.



Here, we have studied the water vapors adsorption isotherms, which were measured using vacuum adsorption equipment with McBain microbalance. The water vapors isotherms have the sigmoid shape and can be attributed to the Type II according to the Brunauer classification. This form of isotherm of adsorption indicates that the energy of interactions between water molecules are higher than the energy of polymer-water interactions. The model of two stage localized adsorption (equation Dubinin-Serpinsky-2) pretends the best approximation of experimental data of water adsorption on polymers. It should be taken into consideration the changes in adsorption properties with increasing relative pressure, the rate of adsorption and amount of primary adsorption centers (PAC). Using the comparative plots it was showed that the value of PAC for PDAMAC are larger than that for PDAATFA. This fact as well as the higher values of adsorption at the small and medium relative pressures indicates the more porous structure of PDADMAC. However at the high P/P_s adsorption by PDAATFA sharply increases that obviously relates to swelling of hydrophilic macrochains. This results in close maximum adsorption values (a_m) of 35 mmol/g for PDADMAC and PDAATFA for the samples with close polymerization degree ($P_w \cong 300$). It was demonstrated that a_m for PDAATFA depends on the polymer length, increases with the substantial decreasing of P_w (up to 114) that is probably relates to a less hydrophobic interactions and selfassociations of a shorter macrochains.

1. Timofeeva, L. M.; Kleshcheva, N. A.; Vasilieva, Y. A.; Gromova, G. L.; Timofeeva, G. I.; Filatova, M. P. *Polym. Sci., Ser. A* **2005**, *47*, 273-282.
2. Timofeeva, L. M.; Kleshcheva, N. A. RU Patent 2272045, 2006 (priority September 28, 2004).
3. L. M. Timofeeva, N. A. Kleshcheva, A. F. Moroz, L. V. Didenko. *Biomacromol.* **2009**, *10*, 2976-2986.

ВОЛОКНИСТЫЕ АНИОНИТЫ ФИБАН – СОРБЕНТЫ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Г.В. Медяк, В.И. Соколова, А.А. Шункевич

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси
220072, Минск, ул. Сурганова, д. 13.*

Телефон / Факс: +375-17-284-09-73, E-mail: <shunkevich@ifoch.bas-net. by>

Волокнистые аниониты ФИБАН представляют собой материалы на основе волокон полипропилена или полиакрилонитрила с анионообменными группами различной силы. Они зарекомендовали себя в качестве эффективных сорбентов формальдегида, нитрат-, фторид- и других анионов из водных сред. В данной работе исследовали сорбционные свойства анионитов по отношению к природным органическим веществам, поскольку многие органических загрязнители, содержащихся в природной воде, находятся в анионной форме. Особенно высокие требования предъявляют к чистоте воды предприятия энергетики и атомной промышленности. Так, например, на ТЭС требуется вода с перманганатной окисляемостью менее 3 мг О/л. В последние годы появились сообщения о практическом использовании гранульных сорбентов – органопоглотителей для водоподготовки на электростанциях. Волокнистые иониты по сравнению с гранульными имеют ряд преимуществ: значительно более высокую скорость ионообменных и сорбционных процессов, более высокую осмотическую стойкость, устойчивость к механическому истиранию, меньшее гидродинамическое сопротивление и др. Цель настоящей работы состояла в изучении возможности применения анионитов ФИБАН в качестве волокнистых органопоглотителей и сравнении сорбционных характеристик волокнистых анионитов ФИБАН и гранульных ионитов, специально предназначенных для удаления органических веществ в устройствах водоподготовки.

Содержание органических веществ в воде охарактеризовано цветностью, содержанием органического углерода и перманганатной окисляемостью. Цветность определена в градусах кобальто-хромовой шкалы. Перманганатная окисляемость охарактеризована величиной перманганатного индекса ПИ и выражена в мгО/л. Содержание общего органического углерода определено с помощью aj-Analyzer multi N/C UV HS. Сорбцию органических веществ изучали в динамических условиях в колонке, заполненной ионообменными сорбентами, при линейной скорости пропускания воды 2,9-4,5 м/час.

Установлено, что все исследованные волокнистые иониты независимо от типа волокнистой матрицы, основности функциональных групп и гидрофильности способны очистить определенный объем воды от окрашенных органических веществ до цветности 0 град и перманганатного индекса 3 мгО/л. Показано, что уменьшение степени сшивки, увеличение гидрофильности и основности увеличивают сорбционную емкость волокнистых анионитов по окрашенным природным органическим веществам по сравнению с лучшими гранульными анионитами.

СИНТЕЗ Au, Ag- и Cu-СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ И ИХ АДСОРБЦИОННАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ

**С.Н. Ланин, Т.Д. Хохлова, Е.В. Власенко, Н.В. Ковалева, К.С. Ланина,
И.С. Степанов, Д.Н. Хрящикова**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы,
д.1/стр.3, Химический факультет МГУ, 119992, Москва
SNLanin@phys.chem.msu.ru*

Методами сорбции и пропитки синтезированы золото-, серебро- и медьсодержащие наноконпозиты на основе силохрома CX-1 ($S_{уд}$ 24 м²/г) и оксида алюминия ($S_{уд}$ 110 м²/г). Поверхностные соединения серебра и золота на кремнеземных носителях получали в окисленной и восстановленной растворами формальдегида до нульвалентного состояния формах.

Поверхность композитов оценивали: 1) экспресс-методом - по адсорбции фенилацетилена (Ph-C≡CH), содержащего ацетиленовую группу, из раствора в *n*-октане и 2) газохроматографическим методом по удерживаемым объемы (V_g), и из зависимости $\ln(V_g) = f(1/T)$, рассчитывая теплоты адсорбции (Q) для молекул органических соединений разной полярности, в том числе Ph-CH₂-CH₃, Ph-CH=CH₂ и Ph-C≡CH.

Предельная адсорбция (a_m) Ph-C≡CH составляет на исходном CX-1 0,1 мкмоль/м²; на композите с частично восстановленным серебром - 0,25 мкмоль/м², и на 1%Ag(1)/CX-1 с - 2,7 мкмоль/м². Адсорбция фенилацетилена на 1%Cu(I)/CX-1, примерно на порядок меньше, чем на 1%Ag(1)/CX-1. Причина адсорбционной активности композитов металлов заключается в способности фенилацетилена образовывать комплекс с Ag(1) или Cu(I)/за счет взаимодействия с π -электронами ацетиленовой группы и фенильного кольца.

Разность теплот адсорбции *n*-алкенов и *n*-алканов с одним и тем же числом атомов углерода в молекуле, характеризующая вклад энергии специфических взаимодействий $\Delta Q_{спец.}$ уменьшается с уменьшением количества нанесенного на поверхность носителя наночастиц: 1% Au(0)/CX-1 < 0,4% Au(0)/CX-1 < 0,1% Au(0)/CX-1 < CX-1, а также <1%Ag(0)/CX-1 < 0,2%Ag(0)/CX-1 < CX-1 < 1%Cu(I) < 3% Cu(I)/CX-1.

Показана взаимосвязь теплот и селективности адсорбции на комплексах иммобилизованных нанокластеров меди, серебра и золота со структурой непредельных соединений-сорбатов: *n*-C₆H₁₄, *n*-C₆H₁₂, Ph-CH₂-CH₃, Ph-CH=CH₂ и Ph-C≡CH. Энергия специфического взаимодействия алкенов (*n*-C₆H₁₂ и Ph-CH=CH₂) на исходных γ -Al₂O₃ и CX-1, модифицированных золотом, серебром и медью образцах намного меньше таковой для алкина (Ph-C≡CH). Соответственно росту значений $\Delta Q_{спец.}$ селективность адсорбции α (фенилацетилен/бензол при 80⁰ С) на поверхности 1%Cu(I)/CX-1 равна 25,0; на 3%Cu(I)/CX-1 – 13,3; на 1%Ag(0)/CX-1 -7,7 по сравнению с CX-1- α = 6,0, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00824).

АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИОННО-ИОНООБМЕННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ РИСОВЫХ ОТХОДОВ

А.М. Кудратов

*Институт общей и неорганической химии АН РУз
100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77^А, E-mail: ionxanruz@mail.ru*

Процесс этерификации целлюлозы позволяет регулировать не только тип ионогенных групп, но и величину адсорбционной емкости, селективность, избирательность и другие свойства.

Удельная емкость теоретически не должна зависеть от метода определения, однако на практике наблюдаются небольшие различия в величинах обменной емкости, определенной разными методами.

Динамическая обменная емкость полученного адсорбционно-ионообменного материала составляет 290-310 г-экв/м³.

Обменная емкость определяется не только способностью ее подвижных ионов к обмену с ионами раствора, но и возможностью проникновения вытесняющих ионов внутрь адсорбента. При применении минеральных сорбентов возможность проникновения ионов обуславливается соотношением пористости сорбента и размера вытесняющего иона.

По аналогии с минеральными сорбентами по отношению к органическим материалам также употребляют термин пористость или внутримакромолекулярная пористость. Микропористость адсорбентов можно оценить при помощи метода сорбции паров жидкостей. Так, например, получены данные по сорбции паров воды для исходной измельченной рисовой соломы и фосфорно кислых эфиров целлюлозы (ФЭЦ) на их основе. При соприкосновении целлюлозных материалов с парами жидкостей определяющим фактором является сорбция, т.е. объемное поглощение паров целлюлозными материалами.

Изотермы сорбции паров воды исходной целлюлозой и его ФЭЦ почти аналогичны. Значения их удельных поверхностей определялись по адсорбции паров воды. Если на любом из этих образцов адсорбентов присутствуют гидроксильные группы, они через водородную связь воздействуют на адсорбент и таким образом, усиливают взаимодействие адсорбат - адсорбент. По-видимому, это приводит к возрастанию значения силы отталкивания, вследствие чего изотерма адсорбции образцов будет относиться ко II - типу.

После химической обработки с превращением на ФЭЦ целлюлозы рисовых отходов, удельная поверхность повышается от 66 до 78,1 м²/г, его суммарные объемы, радиусы пор и сорбционная способность тоже повышаются.

Таким образом, по характеру изотерм сорбции образцы из целлюлозы на основе рисовых отходов могут быть отнесены к микропористым сорбентам.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ АДсорбЦИОННО-ИОНООБМЕННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ РИСОВЫХ ОТХОДОВ

А.М. Кудратов

*Институт общей и неорганической химии АН РУз
100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77^А, E-mail: ionxanruz@mail.ru*

Синтезированный адсорбционно-ионообменный материал, состоит в основном из фосфорнокислых эфиров целлюлозы (ФЭЦ), на основе отходов риса посевного (*Oryza sativa* L.), обменная емкость доходят от 8,0 до 12,0 мг-экв/г.

Установлено влияние температуры, времени этерификации и объема фосфорной кислоты на обменные емкости полученных ФЭЦ по 0,1н NaOH. Определено суммарный порядок реакции фосфорилирования и изучен физико-химические свойства полученного ФЭЦ. Определяющим фактором получения является удельная поверхность $S_{уд}=9,9-78$ м²/г.

Установлена химическая структура и определены физико-химические, сорбционные и ионообменные характеристики используя рентгенофазовые, ИК-спектроскопические и сорбционные методы.

Оценена эффективность полученных новых адсорбентов при очистке вод от радиоактивных элементов (в основном урана, где степень очистки достигает до 98,4-98,9%, при исходном содержании урана в воде 1700 мкг/л) и тяжелых металлов (где степень очистки достигает 98,5; 77,6; 60% соответственно по Мо, Cd, Hg при исходном содержании ионов металлов в воде соответственно 0,420, 0,021, 0,000088 мг/л) с использованием полученных новых адсорбентов. Также образцы адсорбционно-ионообменных материалов проявили селективность при очистке сбросных вод золотоизвлекательной фабрике по ионам цинка, кальция и кобальта, по активности $Zn > Ca > Co$, а по сбросным водам птицефабрики по урану и магнию $U > Mg$.

Динамическая обменная емкость ФЭЦ на основе отходов риса посевного (*Oryza sativa* L.) по ионам кальция составила более 260 г·экв/м³.

Разработаны технологический регламент и технические условия получения нового адсорбента-катионита на основе местного сырья для снижения щелочности и солесодержания воды, кроме того, технологический регламент для очистки сточных вод от радиоактивных загрязнений.

Ориентировочная экономическая эффективность от использования отечественного адсорбента на основе рисовых отходов для очистки подземных вод от радиоактивных элементов составит 27,9 млн. сум в год.

Полученные адсорбционно-ионообменные материалы также успешно прошли лабораторные испытания в Институте ядерной физики АН РУз по очистке воды от радиоактивных элементов и в Институте Гидроингео по очистке подземных и поверхностных вод от ионов тяжелых металлов и токсичных компонентов.

АДСОРБЦИЯ, ТЕПЛОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СТРУКТУРА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИГИДРОКСИДНОГО АЛЮМИНИЯ

М.Р. Киселев, А.Н. Ходан, А.А. Фомкин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский пр.31, корп.4, e-mail:kisselev@phycche.ac.ru*

Наноматериалы благодаря своим свойствам находят применение в различных областях науки и техники. Эти свойства можно менять. Установка таких возможностей – путь к управлению свойствами материала.

В ИФХЭ РАН успешно развивается лабораторная технология синтеза наноструктурированного оксигидроксидного Al (НОА) с использованием тонкого слоя Hg на поверхности металлического Al. Общий химический состав (НОА) представляют как $Al_2O_3 \cdot n \cdot H_2O$, где $n = 1-4$.

В работе изучали адсорбцию НОА методом БЭТ, тепловое поведение термогравиметрическим (ТГА) методом на приборе Q500 фирмы TA Instruments (USA) в динамическом режиме в среде Ar. Структурные исследования проводились методами СЭМ и рентгенографии.

На основании изотерм адсорбции определялись удельная поверхность, пористость, плотность материала. Интегральные и дифференциальные кривые ТГА показали ступенчатый характер ухода воды и ее общее содержание в НОА. Основным элементом структуры НОА является 3-х мерная неоднородная сетка из переплетенных фибрил (нитей) диаметром около 5нм, по структурно-фазовому составу он аморфен.

НОА – материал с малой плотностью $0.02-0.04 \text{ г/см}^3$, относительно большой удельной поверхностью от 300 до $800 \text{ м}^2/\text{г}$, пористостью 95-98 % с размером пор от 5 нм до 1 мкм. Температура и время отжига позволяют регулировать свойства НОА: на два порядка возможно увеличить плотность, до 25 % уменьшить пористость, снизить величину удельной поверхности (до $1 \text{ м}^2/\text{г}$). Изменение этих свойств сопровождается морфологическими и структурно-фазовыми превращениями, переходом от аморфной к γ -, θ и вплоть до α - Al_2O_3 кристаллической структуре.

На основании полученных данных предложена модель монолитного пористого НОА в виде октаэдра, позволяющая рассчитать основные характеристики материала. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало удовлетворительное совпадение.

Вывод: установлен возможный путь управления свойствами НОА. Показано, что по мере дегидратации материала происходит эволюция его свойств и структуры.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ЛИСТОВЫМ ИЗВЕСТКОВЫМ ХЕМОСОРБЕНТОМ

М.П. Архипова^{1,2}, Н.Ф. Гладышев¹, Т.В. Гладышева¹, Э.И. Симаненков¹

*ОАО "Корпорация "Росхимзащита", 392680, г. Тамбов, Моршанское шоссе
19 (1); mail@roshimzachita.ru;*

*Тамбовский Государственный Технический Университет, 392000, г. Тамбов,
ул. Советская 106 (2); topt@topt.tstu.ru*

В настоящей работе была исследована кинетика взаимодействия хемосорбента с диоксидом углерода в замкнутом герметичном объеме в статических условиях. Хемосорбент представляет собой эластичный листовой материал с максимально развернутой поверхностью, регулируемым химическим составом и влажностью [1].

Эксперименты проводили при поддерживающих объемных долях диоксида углерода, %: 2,6; 1,2; 0,8; 0,4; 0,2, и при следующих температурах, °С: 12 ÷ 14; 20; 30, относительная влажность в замкнутом герметичном объеме (95 ± 5) %, При этом скорость подачи CO₂ была равна скорости поглощения его сорбентом.

При обработке экспериментальных данных подобрано кинетическое уравнение Брэдли, Колвина и Юма [2], описывающее процесс сорбции диоксида углерода хемосорбентом:

$$x = 1 - Ae^{-kt}$$

где k – константа скорости процесса; τ - время, мин, A – константа.

Это уравнение удовлетворительно описывает процесс сорбции диоксида углерода хемосорбентом в интервале 0,2 – 0,8 степени превращения.

По построенным экспериментальным кривым видно, что для значительной части периода реакции получается прямолинейная зависимость для степени превращения в диапазоне 0,2 – 0,8, однако в начале и в конце опыта наблюдается изгиб экспериментальной кривой. Это свидетельствует о различном механизме процесса поглощения CO₂ на начальной, средней и конечной стадии.

Оценена энергия активации при поддерживающей объемной доли CO₂ - 2,6 %, равная 19821,8 ± 7,56 Дж/моль, для 1,2 % - 19625,7 ± 20,01 Дж/моль, для 0,4 % - 17001,4 ± 13,2 Дж/моль. С понижением объемной доли CO₂ в замкнутом объеме энергия активации снижается.

1 Поглотитель диоксида углерода на эластичной подложке/ Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, М.А. Архипова // Системы жизнеобеспечения как средство освоения человеком дальнего космоса: тез.докл. Междунар. конф. 24 - 27 сентября 2008 года. - М., 2008.

2 Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М., «Химия», 1974. С. 224.

ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ КИСЛОРОДА ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н.Ф. Федоров, М.А. Андреев, А.И. Кузнецова

*Санкт-Петербургский Государственный технологический институт
(технический университет).*

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

e-mail: sorbent@lti-gti.ru

В последние годы для устранения порчи пищевых продуктов весьма кардинальные изменения принесла их упаковка. В настоящее время наиболее совершенным считается размещение в ней специальных пакетов — саше с твердым порошкообразным веществом способным поглотить из окружающего объема кислород и, как следствие, блокировать размножение микроорганизмов, приводящих к порче продукта.

Анализ патентной литературы выявил чрезвычайно широкий спектр веществ, использующихся для решения рассматриваемой задачи среди которых ведущую роль играют смеси на основе порошкообразного железа, обеспечивающие процесс поглощения за счет явления хемосорбции. Настоящее исследование выполнено в развитии этих работ и посвящено изучению влияния природы железа, его дисперсности, вида и роли добавок сореагентов, позволяющих интенсифицировать процесс хемосорбции.

Было использовано железо следующих марок: ПЖРВ, карбонильное, марки «Negas», марки «Nutra Fine RX». В качестве сореагента: хлорид кальция, а так же различные углеродные и минеральные адсорбенты. В качестве многофункциональной добавки использовали аскорбиновую кислоту.

Установлено, что из простых бинарных смесей железо - хлорид кальция активный продукт может быть изготовлен лишь при использовании железа марки «Negas», трехкомпонентные системы менее чувствительны к природе используемого железа, а четырехкомпонентные на основе сочетаний железо – хлорид кальция – аскорбиновая кислота – уголь БАУ характеризуются высокими свойствами не зависимо от вида используемого железа.

Наибольшая скорость поглощения и емкость зафиксированы у образцов на основе тонкодисперсных порошков железа (размер частиц не более 63 мкм), при дисперсности других составляющих не более 120 мкм.

Следует отметить, что на активность всех разработанных поглотителей весьма существенно влияет влажность среды (чем она выше – тем выше емкость и скорость поглощения).

Работа выполнена при поддержке Псковского хлебокомбината.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕТИОНИНА С КАРБОКСИЛЬНЫМИ И АМИНОКАРБОКСИЛЬНЫМ СОРБЕНТАМИ

В.Ф. Селеменев*, **Л.П. Бондарева****, **Д.В. Овсянникова****

**ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,
394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1*

***ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия», 394036, г.
Воронеж, пр. Революции, 19, e-mail: larbon@mail.ru*

В настоящей работе исследованы взаимодействия метионина с карбоксильным и аминокарбоксильным ионообменниками при различной кислотности внешнего водного раствора с применением микрокалориметрического, спектрофотометрического, ИК-спектроскопического, потенциометрического методов, а также метода отдельных навесок.

Сорбция метионина на аминокарбоксильном катионообменнике марки АНКБ-35 лучше происходит из щелочных растворов с образованием достаточно устойчивых супрамолекулярных соединений в фазе полиамфолита. Низкая сорбционная емкость АНКБ-35 в нейтральной среде, в которой метионин находится преимущественно в форме биполярного иона, вероятно, объясняется взаимным отталкиванием положительных зарядов аминогрупп сорбента и аминокислоты. Сорбционная емкость для карбоксильных катионообменников увеличивается при переходе из нейтральной в щелочную область, причем у КБ-4 ее значения в 1,5 – 2 раза больше, чем у КБ-2. Однако коэффициенты сорбционного равновесия метионина на КБ-4 в исследуемых средах меньше, что свидетельствует об образовании менее устойчивых соединений.

Особенность взаимодействия метионина с аминокарбоксильным ионообменником объясняется его структурной организацией и наличием водородных связей практически при любом значении рН, в то время как карбоксильный катионообменник обладает глобулярной структурой и ионы сорбата продвигаются вглубь зерна через межглобулярное пространство, распределяясь по всему объему равномерно. Энергетические затраты на диффузию ионов и изменение положения функциональных групп карбоксильного полимера выше.

Изменение природы сорбционных центров на катионообменниках в зависимости от ионной формы аминокислоты хорошо отражается изменением характера ИК-спектров. Избирательная сорбция близких по химическому строению метионина и ионообменников значительно зависит от рН. Из кислых и нейтральных растворов преимущественно протекает необменное взаимодействие с протонированной группой ионообменника. Из щелочных растворов аминокислота поглощается одновременно по ионообменному и необменному механизму.

Результаты исследования могут быть использованы для построения единого механизма сорбции биполярных ионов на ионообменниках, выбора рациональных условий проведения и оптимизации известных процессов разделения аминокислот на катионообменниках.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ФАЗАХ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ

Т.С. Корниенко, Л.П. Бондарева, Е.А. Загорулько, А.А. Гапеев

ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия», 394036,
г. Воронеж, пр. Революции, 19; e-mail larbon@mail.ru

Выполнен анализ сорбционной задачи, учитывающий влияние частных диффузионных сопротивлений на скорость процесса сорбции однозарядных катионов K^+ в колонне с неподвижным слоем ионообменника, основанный на решении Томаса, в котором для описания скорости массообмена в рассматриваемой системе используется соотношение:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \chi a F(c, q),$$

где χ – аналог коэффициента массопередачи; a – площадь поверхности частиц в единице объема слоя; $F(c, q)$ – функция движущей силы процесса; Θ – продолжительность контакта слоя ионообменника с раствором.

Коэффициенты переноса в каналах слоя сорбента вычислены на основе модели одномерного капиллярного течения. Использована изотерма сорбции на границе зерно ионообменника – раствор в виде

$$k = \frac{(c_0 - c_i)q_i}{(q_m - q_i)c_i},$$

где c_0, c_i – концентрация K^+ в растворе начальная и равновесная соответственно; q_m, q_i – концентрация K^+ в ионообменнике в состоянии насыщения и равновесная.

Влияние коэффициента диффузии в частицах ионообменника D_T на выходную кривую установлено сравнением результатов эксперимента с вычисленными по модели Томаса, в которой коэффициент массоотдачи в зернах β_T определен по формуле

$$\beta_T = \frac{10D_T}{d_3(1-\varepsilon)},$$

где D_T – коэффициент диффузии в зернах ионита; d_3 – диаметр зерна; ε – удельный свободный объем слоя ионообменника.

Вычисления, проведенные для случая постоянной подачи раствора, показали, что выходная кривая нечувствительна к изменению D_T в широком интервале изменения ($5 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-9}$ м²/с). Выходная кривая, рассчитанная с $D_T = 2,3 \cdot 10^{-10}$ м²/с, согласуется с результатами эксперимента. Двукратное увеличение подачи питающего раствора не повлияло на коэффициент массоотдачи в каналах $\beta_{ж}$, что обеспечило естественное согласие экспериментальной и рассчитанной выходных кривых.

АГРЕГАЦИЯ ДИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ (ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА)

Т.Е. Баланова, В.В. Сафонов

ООО «Центральный научно-исследовательский институт бытового обслуживания населения», г. Москва, 129323, Лазоревый пр., д.1/1

ГОУВПО «Московский государственный текстильный университет имени А.Н.Косыгина», г. Москва, 119091, ул. Малая Калужская, д.1, svv@staff.msta.ac.ru

Работы по изучению неводных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) немногочисленны. Отмечается, что исследования неводных растворов в основном ограничены неполярными растворителями. Считается, что агрегация в неполярных растворителях определяется в основном природой гидрофильной части молекулы ПАВ, влияние гидрофобного радикала менее значительно, чем в водной среде.

Существенное применение неводные растворы нашли при химической чистке одежды. Современные растворы химической чистки содержат специальные композиции и пятновыводные средства, как правило, состоящие из смеси двух-трех ПАВ, соотношение которых подбирается эмпирическим путем.

Целью работы явилось изучение влияния состава смесей ионных и неионогенных ПАВ на мицеллообразование в среде тетрахлорэтилена.

ККМ определяли по перегибу на зависимости удельной электропроводности от концентрации растворов ПАВ.

Отмечено, что во всех исследованных смесях наблюдается синергический эффект при мицеллообразовании, причем отклонения от аддитивности были тем сильнее, чем больше различались значения ККМ исходных компонентов.

Анализ термодинамических параметров агрегации ПАВ в неполярных средах показал, что эти процессы самопроизвольные и энергетически выгодные ($\Delta G_a < 0$), причем вклад гидрофильных групп молекул ПАВ в свободную энергию мицеллообразования является определяющим.

АДСОРБЦИЯ АНТОЦИАНОВ НЕИОНОГЕННЫМ СОРБЕНТОМ МХДЭ-100

Т.С. Лозовская, В.М. Болотов, Н.А. Биланова, В.М. Селеменев

*Воронежская государственная технологическая академия¹
Россия 394000 г. Воронеж, пр-т Революции 19 t-lozovskaya@yandex.ru*

Предложен адсорбционный способ концентрирования антоциановых пигментов. Антоциановый краситель (Anthocyanins – E163) может придавать продуктам питания разнообразные оттенки красного и синего цветов, одновременно повышая их биологическую ценность. Таким образом, является альтернативой целой группе синтетических красителей: E122, E123, E124, E128, E129, E131, E132, E133. В качестве адсорбента использован неионогенный макропористый полимер – Стиросорб-МХДЭ-100, хорошо поглощающий полифенольные соединения, обладающий высокими кинетическими характеристиками и легко регенерируемый.

Рассмотрена адсорбция антоциановых (АЦ) пигментов из водного и водно-этанольных растворов. Установлено, что наиболее эффективное поглощение АЦ пигментов происходит из водного раствора. В условиях обращенно-фазовой хроматографии элюирующая сила воды характеризуется значением 0, т.е. энергия адсорбции минимальна. Вследствие чего молекулы АЦ легко вытесняют молекулы воды с поверхностного слоя адсорбента.

В зависимости от равновесной формы АЦ их сорбционная активность на сверхсшитом адсорбенте различна. Поверхность сверхсшитого полимера не ведет себя как пассивная неполярная фаза. Возможно, что при адсорбции АЦ наблюдаются селективные электрофильные взаимодействия (перенос заряда) положительно заряженных фрагментов молекул АЦ с π -электронной системой бензольных колец на поверхности адсорбента.

При десорбции пигментов наиболее эффективен 96% этанол, растворитель элюирующая сила которого составляет 3,9. Молекулы растворителя вытесняют поглощенные АЦ в силу того, что этанол характеризуется не только сильным взаимодействием с поверхностью Стиросорба-МХДЭ-100, но и с молекулами АЦ.

В динамическом режиме осуществлена адсорбция АЦ пигментов, выделенных из растительного сырья, из разбавленных водных растворов сорбентом Стиросорб-МХДЭ-100. При последующей десорбции 96% этанолом достигается концентрирование АЦ в 10-50 раз при степени извлечения 70-80%. Максимальная адсорбция АЦ происходит из водных растворов с низкой концентрацией пигментов.

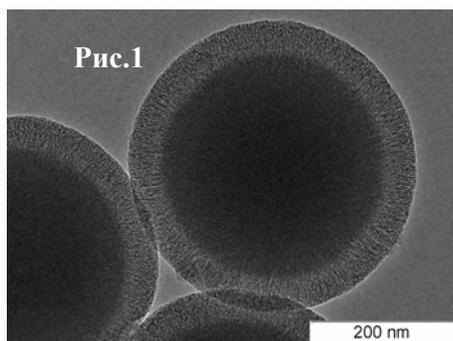
Ресурсосберегающий, адсорбционный способ получения АЦ красителей позволяет расширить сырьевую базу и рационально использовать природное сырье.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНОГО (CORE-SHELL) НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТА

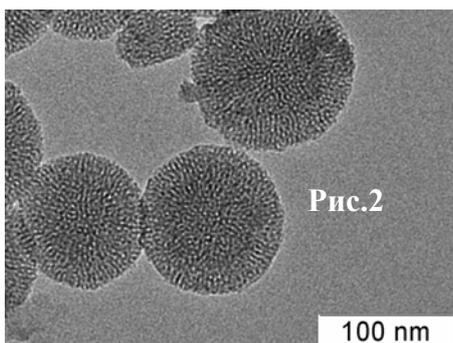
В.Б. Фенелонов, М.С. Мельгунов, М.В. Барматова, А.Н. Шмаков,
В.И. Зайковский

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

В катализе широко распространены так называемые «корочковые» катализаторы, в которых активный компонент размещен в слое, примыкающем к внешней поверхности зерна. Такие катализаторы эффективны в реакциях, проходящих в диффузионном режиме, когда зона реакции ограничена внешним слоем катализатора, а проникновение реагентов вглубь зерна снижает селективность. Обычно такие катализаторы получают путем контролируемого проведения стадии пропитки носителя предшественниками активного компонента и стадии сушки, приводящей к перераспределению этого предшественника в объеме зерна. В последнее время для более точной регулировки распределения активных компонентов таких катализаторов началась разработка нового типа носителей, называемого за рубежом **core-shell** или в русскоязычной литературе **поверхностно-слойные** носители, состоящие из непористого ядра заданных размеров и пористой поверхностной оболочки с регулируемыми характеристиками (толщина, пористая структура, удельная поверхность). Подобные адсорбенты интересны и для хроматографии, где собственно адсорбционное разделение происходит в пористой оболочке с оптимизированными свойствами, а увеличение диаметра частиц позволяет не только снизить гидравлическое сопротивление, но и уменьшить размывание хроматографических пиков из-за уменьшения разницы времен пребывания молекул в таких зернах. Для иллюстрации на рис. 1 показаны полученные в



институте катализа **core-shell** микросферы из SiO_2 , допированные Ti. Пористая оболочка этих микросфер построена из мезопористой мезофазы MCM-41 с 2d гексагональной структурой нанопор калиброванного размера, который можно регулировать в диапазоне 3-5 нм. Примечательной особенностью является радиальная ориентация пор, обеспечивающая дополнительные преимущества таких систем.



На рис.2 показаны подобные микросферы без непористого ядра.

В работе излагаются результаты исследования синтеза таких систем, анализа их структуры и механизмов регулируемого формирования структур с заданными характеристиками.

СИНТЕЗ АДСОРБЦИОННО-ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РИСОВЫХ ОТХОДОВ

А.М. Кудратов

*Институт общей и неорганической химии АН РУз
100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77^А, E-mail: ionxanruz@mail.ru*

Проблема использования отходов сельского хозяйства и получение на их основе ценных материалов для отраслей промышленности и решение при этом вопросов экологии имеет весьма актуальную значимость.

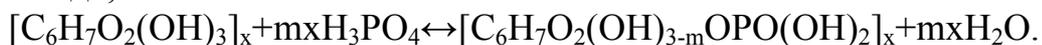
Рис посевной (*Oryza sativa* L.) из семейства мятликовых-одногодний гигрофит, выращивается более чем в 60 странах мира. Зерно риса посевного от природы растет, завернутый цветковыми шицами. При переработке риса посевного, цветковые шицы легко разделяется и получается рис. С переработкой риса посевной получается максимум 60-65% рис, сечка 5–10%, цветковые шицы (лузги) 15–20%, и 5–10% другие отходы.

Для химической активации рисовой лузги, измельчаются до нужной фракции. Активацию проводят в 1% растворе NaOH при температуре 90-100°C в течение 30 мин. Отфильтровывают и промывают нагретой дистиллированной водой до нейтральной реакции, просушивают, и таким образом, готовят полупродукта из рисовой лузги для получения фосфорнокислых эфиров целлюлозы (ФЭЦ).

Максимальное количество целлюлозы 40%, содержание лигнина было найдено в количестве 18–21%. Отход рисовой лузги также имеет количество легко гидролизуемых веществ.

При получении 80–82% целлюлозы из состава рисовой лузги использовали 3% раствор NaOH. Определяли кинетику по времени, получение целлюлозы из рисовой лузги с 3% щелочи, температура процесса 100–105°C, в этом условии выход целлюлозы составляет более 80%.

Химические превращения, происходящие в макромолекуле целлюлозы в процессе фосфорилирования в присутствии карбамида, определяют его ионообменные свойства и биологическую активность и представляются в следующем виде;



Результаты элементного анализа в % по P, C, H образцов измельченного (не более 1мм) исходного рисовой лузги и после фосфорилирования (температуре этерификации 80°C; $\tau=30$ минут; $C_{H_2O}=36,6$ гр; $C_{карбамида}=42,5$ гр; $C_{H_3PO_4}=19,1$ г; модуль ванны=2,8) при этерификации образцов (по природе) целлюлозы наибольшее повышение фосфора 11,5–15,4% и соответственно обменной емкости наблюдаются до 12,0 мг-экв/г.

Таким образом, применение фосфорной кислоты для этерификации целлюлозы из рисовой лузги позволяет существенно улучшить целевые свойства адсорбента.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InP–CdS

И.А. Кировская

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

Получение твердых растворов данной системы InP–CdS объективно затруднено из-за сочетания двух факторов: высокого давления паров фосфида индия в точке плавления (до 60 атм.) и значительной разницы температур плавления InP и CdS (722 К). Поэтому разработка метода, лишенного названных недостатков, стала актуальной. Не менее актуальным явилось исследование объемных и поверхностных физико-химических свойств [1].

Порошки твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 0,97; 0,95; 0,93$) получали с использованием модифицированного метода изотермической диффузии бинарных компонентов. Для проведения дальнейших исследований твердые растворы и бинарные компоненты готовили в форме тонкодисперсных порошков и тонких пленок ($D = 0,05$ мкм). О структуре пленок и порошков, как и о завершении синтеза твердых растворов, судили по результатам рентгенографического анализа, которые использовали и для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами ИК- и КР-спектроскопических исследований.

Результаты рентгенографических исследований свидетельствуют об образовании в системе InP–CdS заданных составов твердых растворов замещения: линии на рентгенограммах твердых растворов сдвинуты относительно линий бинарного компонента InP при постоянном их числе. Зависимости рассчитанных значений параметров кристаллической решетки (a , c), межплоскостного расстояния (d_{hkl}), рентгеновской плотности (ρ_r) от состава близки к линейным.

Отмечается закономерное изменение угла скольжения θ для каждой из отражающих плоскостей, 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 (InP , CdS , $(\text{InP})_x(\text{CdS})_{1-x}$) имеют преимущественно кубическую структуру сфалерита.

Спектры комбинационного рассеяния бинарных компонентов, их механохимически активированной смеси и твердых растворов системы InP–CdS подтверждают образование твердых растворов замещения: в областях характеристических частот отсутствуют пики, типичные для бинарного компонента InP.

Отмечены и другие особенности спектров комбинационного рассеяния, свидетельствующие о ярко выраженных люминесцентных свойствах CdS и твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdS})_{1-x}$.

[1] Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И БИНАРНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ InP–CdS

И.А. Кировская

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

Адсорбенты представляли собой пленки ($d = 0,05$ мкм) InP, CdS и их твердых растворов $(\text{InP})_x (\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 0,93; 0,95; 0,97$), полученные дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298$ К, $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па).

Для изучения адсорбции использовали методы прямых адсорбционных измерений, а также ИК- и КР-спектроскопические. Адсорбционные измерения выполняли путем пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность $1,23 \cdot 10^{-11}$ г/см²·Гц) в интервале температур 258-377 К и давлений адсорбатов 1,6-19,93 Па.

Величины адсорбции газов (CO , CO_2 , NH_3) составляют $\alpha \cdot 10^{-5} - \alpha \cdot 10^{-4}$ моль/м². Их неодинаковая адсорбируемость на одном и том же адсорбенте при одинаковых температурах и начальных давлениях проявляется в последовательности $\alpha_{\text{CO}_2} \rightarrow \alpha_{\text{NH}_3} \rightarrow \alpha_{\text{CO}}$. Типичные опытные зависимости адсорбции $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_t = f(p)$, $\alpha_t = f(t)$, результаты анализа равновесных и кинетических изотерм, расчетов энергии активации (E_a) и теплоты адсорбции (q_a) свидетельствуют о ее химической природе при температурах выше 297 К. При этом химическая адсорбция протекает в основном по донорно-акцепторному механизму с преимущественным участием в качестве акцепторов электронных пар поверхностных атомов А, с определенным вкладом взаимодействия с атомами Б и поверхностными гидроксильными группами.

Преимущественно химическую природу адсорбции газов в указанных температурных условиях подтверждают результаты.

Высказанные соображения о природе активных центров, механизмах адсорбционного взаимодействия подтверждены и дополнены результатами ИК- и КР-спектроскопических исследований.

По данным ИК-спектроскопических исследований, адсорбированный диоксид углерода образует несколько структур. Среди них относительно прочными являются линейная структура без свободного вращения молекул на поверхности и линейная карбосилатная структура. При высоких температурах (выше 373-423 К) преимущественно сохраняется линейная карбосилатная структура.

Согласно КР- спектрам, при экспонировании адсорбентов в атмосфере аммиака имеет место тушение люминесценции, что свидетельствует о преимущественно донорном проявлении молекул аммиака в образующихся адсорбционных связях. По сравнению с аммиаком, электроно-донорные свойства СО недостаточны для обеспечения стабильности комплексов с атомами металлов.

[1] Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.

РАЗЛИЧНЫЕ ВАРИАНТЫ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

А.Ю. Эльтеков, А.К. Буряк

Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31, Россия, E-mail: a.eltekov@gmail.com

Как известно, благодаря созданию селективных сорбентов и высокочувствительных детекторов жидкостная хроматография (ЖХ) за последние годы получила широкое развитие и применение для физико-химических исследований биополимеров и поверхностно-активных веществ. В данной работе метод ЖХ в различных вариантах использовался для изучения межмолекулярных взаимодействий в системе мицелярный раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) - молекулярное сито. Измерения проводили при двух температурах на хроматографической термостатированной установке, включающей насос высокого давления К-1001 фирмы Кнауер (Германия), рефрактометрический детектор фирмы Кнауер (Германия), дегазатор Менеджер 5000 фирмы Кнауер (Германия), персональный компьютер с пакетом программ Еурохром 2000 фирмы Кнауер (Германия).

Были использованы неионогенные ПАВы двух типов: *n*-алкил-полиэтоксилены и *n*-алкил-моно- и ди-глюкозиды. В качестве молекулярного сита был синтезирован мезопористый кремнеземный сорбент СБА-15 с размером частиц 5-7 мкм. Структурные характеристики сорбента были рассчитаны из данных низкотемпературной адсорбции азота на приборе Джемини 2375 фирмы Микрометрикс (США).

Тремя разными вариантами ЖХ (фронтальная, циркуляционная и элюиционная) были получены параметры удерживания ПАВ на колонке с мезопористым сорбентом СБА-15. Элюентом служила деионированная дистиллированная вода. По данным ЖХ были рассчитаны константы межмолекулярных взаимодействия в системе ПАВ-сорбент, коэффициенты распределения молекул ПАВ между подвижной и адсорбционной фазами и изотермы адсорбции ПАВ мезопористым сорбентом СБА-15 при двух температурах. Анализ полученных результатов показал, что использованные варианты ЖХ позволяют с достаточной точностью рассчитывать изотермы адсорбции и константы взаимодействия в изученных коллоидных системах.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

А.И. Андреев, С.Б. Селянина, А.В. Канарский, Н.И. Богданович

Архангельский Государственный технический университет
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17; lesochim@agtu.ru

Препараты лигнина широко используются в медицине для лечения различных заболеваний в качестве энтеросорбентов. В России наиболее известным адсорбентом подобного рода является полифепан, а также выпускаемый на его основе таблетированный препарат под названием «Фильтрум-СТИ». Для получения указанных препаратов используется исключительно гидролизный лигнин, производство которого практически прекращено ввиду закрытия гидролизных предприятий. Кроме того технология производства полифепана достаточно сложная и включает обработку гидролизного лигнина щелочью с целью удаления экстрактивных веществ, а также отмывку щелочи уксусной или хлористоводородной кислотой. Полученный препарат содержит около 20 % инертной целлюлозы и не обладает высокими адсорбционными свойствами по отношению к известным адсорбатам, используемым для его тестирования.

Поэтому представляет интерес к другим лигнинам, полученным при химической переработке древесины. Сульфатный лигнин, выделяемый в результате щелочной делигнификации древесины, представляет в этом плане наибольший интерес, так как он не требует щелочной обработки. Выделение сульфатного лигнина из отходов делигнификации – сульфатного щелока - заключается в их подкислении, в следствии чего фенилпропановые структуры подвергаются гомокоагуляции и выпадают в осадок.

Как оказалось, сорбционные свойства выделенного таким образом лигнина в значительной мере зависит от активной реакции среды (рН). На рис. 1 представлены зависимости, характеризующие изменение адсорбционных свойств осажденного лигнина в зависимости от рН.

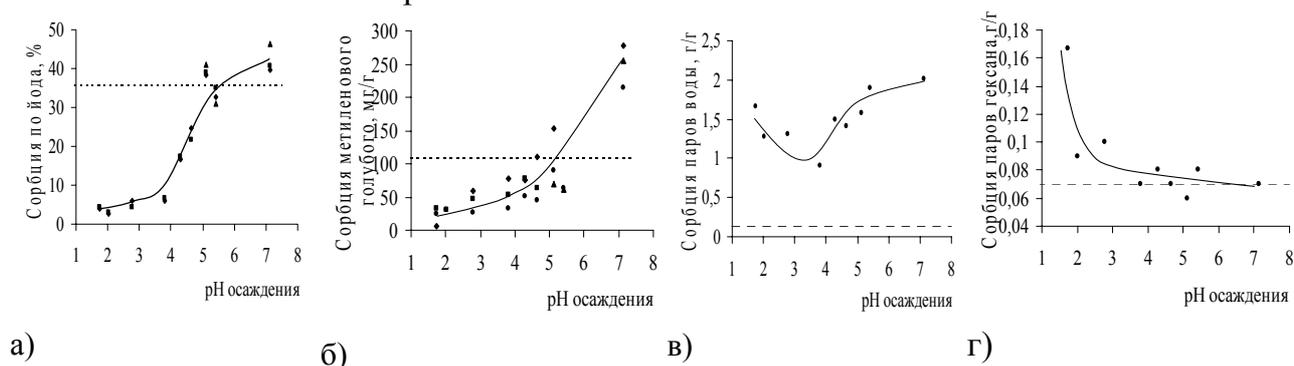


Рис. 1 Влияние рН осаждения на адсорбцию йода (а), метиленового голубого (б), паров воды (в) и гексана (г). Пунктирная зависимость соответствует значению для «Фильтрум-СТИ»

Как видно из представленных данных адсорбция как йода, так и метиленового голубого достигает значений, характерных для «Фильтрум-СТИ» при рН осаждения 4,5...5,0. Из данных по адсорбции паров воды и гексана следует, что сульфатный лигнин обладает более высокими гидрофильными свойствами, чем «Фильтрум-СТИ», что важно при ориентации на его использование в качестве энтеросорбента. Предварительные данные подтверждают его высокую эффективность при добавлении в корм животных.

АДСОРБЦИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ХИТИНСОДЕРЖАЩИМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ГРИБОВ

С.Д. Артамонова, Ф.Ф. Шарнина

Учреждение российской академии наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119991, Москва, Ленинский пр. 31,
e-mail: svetlana.artamonova@gmail.com
Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, пл. Ленина 1

Одним из важнейших направлений в практическом использовании природного полимера хитина и его производных является создание на его основе высокоэффективных биосорбентов.

В данной работе рассмотрены перспективы практического использования хитин-глюкановых (ХГК) и хитин-глюкан-меланиновых (ХГМК) комплексов из высших грибов для дезактивации жидких отходов и очистки промышленных сточных вод, загрязненных органическими красителями. Сорбционная способность полимеров изучена с использованием модельного вещества – катионного красителя метиленового голубого. Приведены результаты исследования химии поверхности, структурных и адсорбционных свойств биополимеров по данным ИК-фурье-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и статической адсорбции красителя из водных растворов.

Объектами исследования являлись ХГК и ХГМК, выделенные из различных видов высших грибов с использованием различных схем обработки.

Установлено, что сорбционное равновесие для ХГК высших грибов с метиленовым голубым наступает через 1-2 часа в зависимости от метода получения и от природы гриба, что в 3 раза быстрее, чем для ХГК низших грибов [1]. Максимальная сорбционная емкость ХГК достигается в случае четырехстадийной схемы обработки [2] высших грибов. Показано, что наибольшей удельной сорбционной емкостью (0.064 г/г) характеризуется ХГК, выделенный из *Paxillus atrotomentosus* (свинушка толстая).

В случае ХГМК сорбционное равновесие устанавливается в течение 3-4 ч. Сравнение изотерм сорбции ХГМК из различных видов грибов показало, что индивидуальность полученных комплексов нивелируется, поэтому можно производить обработку смеси грибов не разделяя ее на подвиды.

Проведено сравнение сорбционной способности ХГК и ХГМК для высших грибов. Показано различное влияние меланина на сорбционную способность ХГМК в зависимости от вида гриба. Обсуждаются возможные причины такого поведения.

Литература

1. Канарская З.А. Получение и свойства хитин-глюканового адсорбента из биомассы грибов: дис...канд.техн.наук.-Казань, 2000 – 254с.
2. Ившина Т.Н., Артамонова С.Д., Ившин В.П., Шарнина Ф.Ф. // Прикладная биохимия и микробиология. 2009. Т. 49. № 3. С. 1-6.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ АДсорБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

О.В. Соловцова, Т.Ю. Гранкина, Н.В. Серебрякова,
С.М. Шинкарев*, О.К. Красильникова

*Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии наук, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31,
E-mail: albert-voloshchuk@rambler.ru*

**Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт
биологической промышленности, 141142 Московская область, Щелковский район, п/о
Кашинцево*

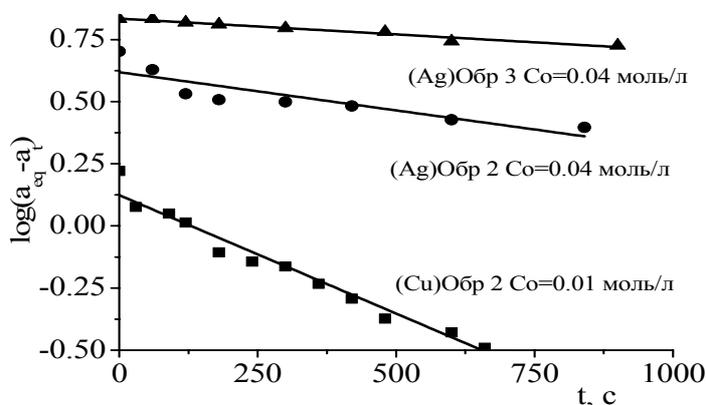
Проведено исследование кинетики адсорбции катионов металлов (меди, серебра) полимерными адсорбентами на основе природного полисахарида хитозана из водных растворов при температуре 20 °С в интервале концентраций 10^{-5} - 10^{-1} моль/л. Исследуемые образцы хитозана характеризовались одинаковой молекулярной массой (287.3 кДа) и степенью дезацетилирования (87.1%), но разными методами сушки: воздушной (1) и лиофильной (2), образец 3 был осажден из раствора содой и высушен лиофильно. Кинетические кривые адсорбции были описаны с использованием моделей кинетики псевдопервого порядка и псевдовторого порядка.

Кинетика псевдопервого порядка описывается уравнением Лагергринга:

$$\log(a_{\text{eq}}-a_t)=\log a_0-k_1 \cdot t$$

где a_{eq} и a_t величины адсорбции на единицу массы при равновесии и при времени опыта t , соответственно, ммоль/г; k_1 - константа скорости псевдопервого порядка, сек^{-1} , которую находят из наклона линейной зависимости $\log(a_{\text{eq}}-a_t)$ от t . На рисунке видно, что зависимость Лагергринга линейна в широком интервале времени (от 0 до 750 с).

Практически, насыщение наступает в пределах 60 минут, и выходит на равновесие за 240 минут.



Показано, что кинетика адсорбции катионов металлов меди и серебра на образцах хитозана различного вида сушки не описывается с использованием кинетической модели второго порядка.

Рис. Кинетическое описание адсорбции катионов металлов с использованием модели первого порядка на хитозане

АДСОРБЦИИ ОЛЕАТА НАТРИЯ В СУСПЕНЗИЯХ ТАЛЬКА

А.А. Яковлева, Чыонг Суан Нам

Иркутский государственный технический университет,
664033 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail ayakov@istu.edu

Определение соотношения базальной (гидрофобной) и боковой (гидрофильной) поверхностей 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.

Величину адсорбции олеата натрия на поверхности талька определяли по разности поверхностного натяжения исходных растворов ПАВ и системы «раствор ПАВ - тальк» в равновесном состоянии (рис.1). Адсорбцию A вычисляли по формуле $A = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{m} V$, где m – навеска адсорбента; V – объем раствора.

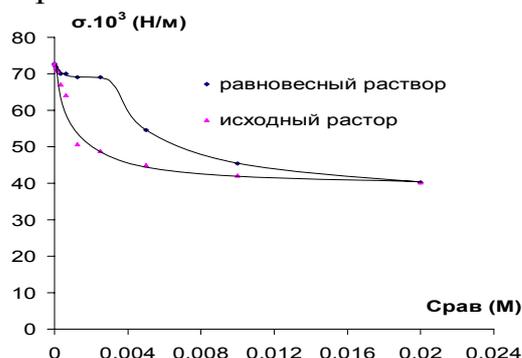


Рис. 1 – Зависимость поверхностного натяжения от концентраций ПАВа

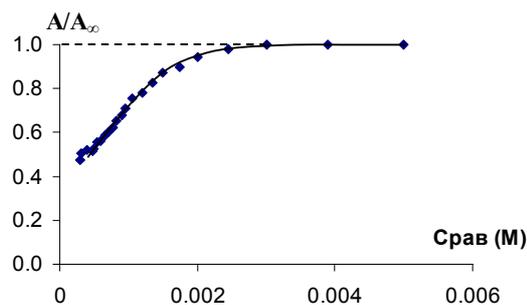


Рис. 2 – Зависимость степень заполнения поверхности талька молекулами ПАВа

На рис. 2 изотерма адсорбции представлена в долях площади, занятой адсорбатом. Предельное значение адсорбции находили по графику в спрямленных координатах с помощью стандартной программы Excel $1/\Gamma = 17550 + 7,1917/C$, откуда $A_\infty = 5,7 \cdot 10^{-5}$ (моль/г), хорошо совпадающее с найденным ранее по замерам электрической проводимости значением $A_\infty = 5,96 \cdot 10^{-5}$ моль/г [1].

Показано, что адсорбция олеата натрия на поверхности талька в исследуемой области концентраций (вблизи ККМ) идет по мономолекулярному механизму. Мицеллообразование, очевидно, не сказывается на механизме адсорбции.

Литература

1. Чыонг Суан Нам. Изучение электрической проводимости суспензий талька. В сборнике материалов X юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» 13-15 мая 2009г. Изд-во Томского политехнического университета, 2009, с.81-82.

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ ТАЛЬКА

А.А. Яковлева, Во Дай Ту

Иркутский государственный технический университет, 664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: ayakov@istu.edu, daitu3000@yahoo.com

Высокодисперсные порошки талька находят широкое применение, например, в виде водных суспензий вводятся в органо-неорганические смеси для очистки бумаги. Цель исследования состояла в изучении функций распределения частиц талька Онотского месторождения марки «ММ-30» и влияния на них некоторых электролитов. Дисперсионный анализ проводили путем микроскопирования с помощью микроскопа МИН-6 (увеличение 132,3х) с последующей компьютерной обработкой результатов (рис. 1). Под микроскопом видно, что частицы талька имеют неправильную форму, поэтому функции распределения частиц по размерам, объему и поверхности очень важны.

В данной работе изучали фракции частиц во взвешенном состоянии, поэтому выгодно применять статистический диаметр Фере для подсчета. При анализе микроскопированием одного опыта подсчитывали от 1000 до 3000 частиц. Подсчет вели в 13-20 полях зрения.

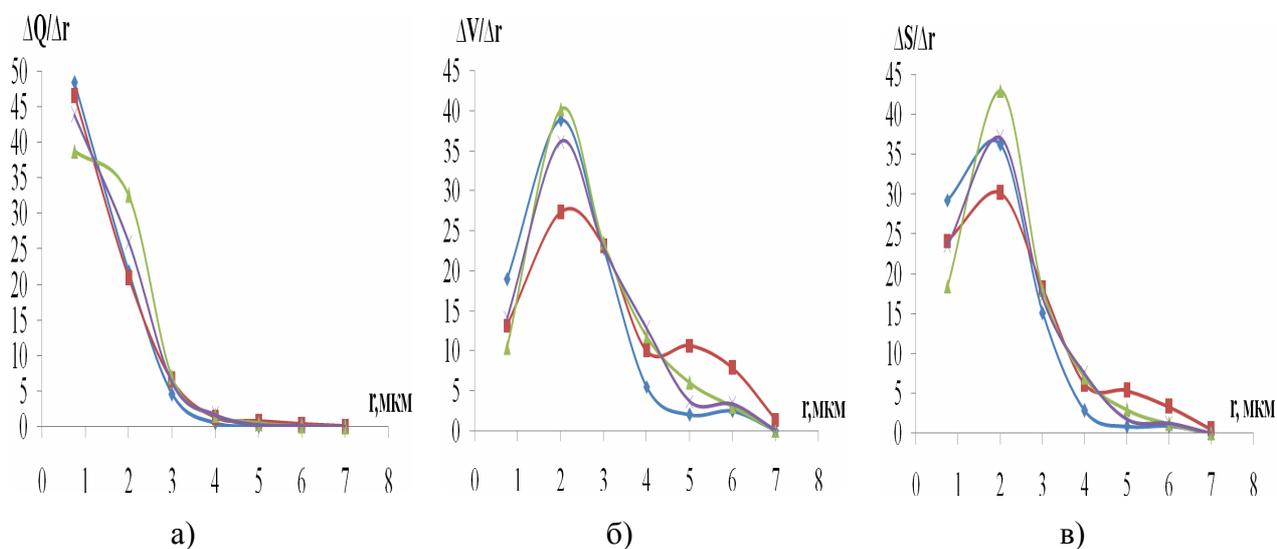


Рис. 1 – Кривые распределения частиц талька: а) по содержанию; б) по объему; в) по поверхности (— без электролита; с добавками растворов одинаковой концентрации — Na_2SO_4 ; — MgSO_4 ; — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Кривые показывают различное влияния электролитов на распределение при осаждении микрочастиц талька, что связано с гидрофильно-гидрофобным характером минерала.

КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО ТАЛЬКА В ПРИСУТСТВИЕ ПАВ

А.А. Яковлева, М.А. Бочарова

*Иркутский государственный технический университет,
664074 г.Иркутск, ул. Лермонтова, 83; e-mail: kalininsk69@istu.edu*

Тальк в виде водно-тальковых композиций используется в бумажном производстве для борьбы со смоляными затруднениями. Для того, чтобы улучшать адсорбционные характеристики суспензий, используют различные ПАВы. Целью исследования является изучение кинетики осаждения талька из суспензии при добавлении поверхностно-активного вещества «Пента - 416» ПАВа, используемого в промышленности и представляющего смесь ионогенных и неионогенных веществ.

Методика определения заключалась в том, что суспензию талька 1% (по мас.) после 15 минутного перемешивания на магнитной мешалке помещали в градуированные цилиндры. Опыты проводили в течение суток, отбирая пипеткой пробы с одной и той же высоты. Пробу помещали в кювету и измеряли оптическую плотность на КФК-3 в промежутке длин волн от 400 до 590 нм. Для примера на рис. 1 показана логарифмическая зависимость оптической плотности (D) от длины волны для одной из проб, отобранных над осадком талька.

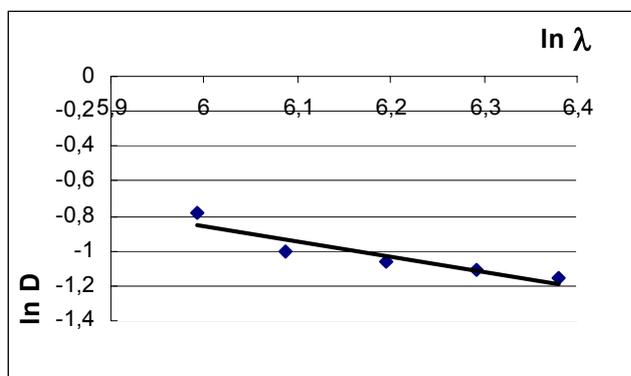


Рис.1 – Зависимость оптической плотности от длины волны (в пробе через 60 мин)

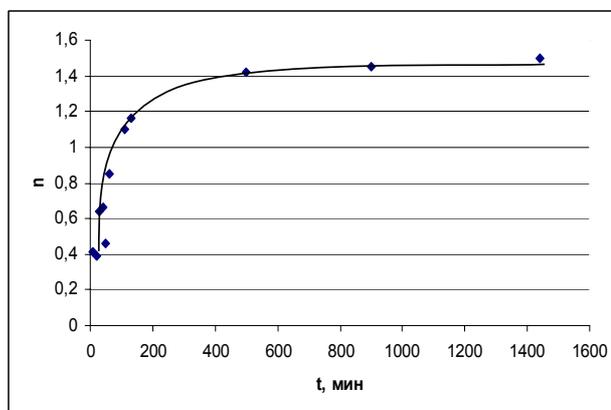


Рис.2 – Изменение волнового экспонента во времени

Оптическая непрозрачность системы связана среди прочего с размерами дисперсий, представленными в уравнении Ангстрема волновым экспонентом n : $D \sim \lambda^{-n}$. Подобные зависимости позволяют с помощью Excel находить величины n (рис.2).

Оказывается, что добавки «Пенты - 416» приводят к росту размеров частиц, более активному в начальный период и замедляющемуся через сутки.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ ЦЕЗИЯ

В.В. Милютин, В.М. Гелис, С.В. Михеев

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
117991, Москва, Ленинский пр.31, корп.4. (495) 335-9288; vmilyutin@mail.ru*

Приведены результаты экспериментов по изучению сорбционных и кинетических характеристик различных типов ферроцианидных сорбентов. В качестве объектов исследования выбраны гранулированные ферроцианидных сорбентов следующих типов: 1. Сорбенты, полученные путем последовательной обработки пористого носителя (силикагеля) растворами аммиаката никеля и желтой кровяной соли (сорбенты марок НЖС, ФНС); 2. Сорбенты, полученные путем совместного осаждения осадка ферроцианида переходного металла с золей кремниевой кислоты, с последующей сушкой и декрипацией полученного материала в воде (сорбенты марок ФНК-50, ФМК-50 и ФКК-50, на основе ферроцианидов никеля-калия, меди-калия и кобальта-калия соответственно); 3. Сорбенты, полученные золь-гель методом (сорбент Термоксид-35 на основе гидроксида циркония и ферроцианида никеля-калия).

Сорбционные характеристики изучали на примере сорбции микроколичеств ^{137}Cs из модельных растворов, имитирующих кубовые остатки АЭС. Полученные результаты показали, что наилучшими сорбционными характеристиками обладают сорбенты, полученные путем совместного осаждения кремниевой кислоты и ферроцианида переходного металла. Среди сорбентов данного типа максимальной эффективностью обладает сорбент на основе ферроцианида никеля-калия (сорбент ФНК-50).

Исследование кинетики сорбции микроколичеств цезия на различных ферроцианидных сорбентах показало, что процесс сорбции лимитируется внутренней диффузией. Значения коэффициентов внутренней диффузии на ферроцианидных сорбентах составляют $(3-8) \times 10^{12} \text{ м}^2/\text{с}$. Наилучшей кинетикой сорбции цезия обладают сорбенты с поверхностным нанесением ферроцианида переходного металла (сорбенты НЖС, ФНС). Различия в кинетических характеристиках связаны с размером пор соответствующих сорбентов.

Полученные результаты исследований позволяют провести целенаправленный выбор наиболее эффективных сорбентов и условий очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия.

МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

С.В. Прокопов, С.В. Курбатова

*Самарский государственный университет, кафедра общей химии и хроматографии,
г. Самара, 443011 Ул.Акад.Павлова, 1, Факс 846-3345417, e-mail curbatsv@ssu.samara.ru*

До настоящего времени актуальной задачей высокоэффективной жидкостной хроматографии остается выяснение механизмов удерживания сорбатов при различных условиях и установление влияния на сорбционный процесс различных параметров хроматографической системы. Решение этих задач позволит прогнозировать удерживание аналитов различной химической природы (в том числе впервые синтезированных) в зависимости от использованных условий хроматографирования в ВЭЖХ. В литературе представлены разнообразные полуэмпирические адсорбционные модели, устанавливающие зависимость между удерживанием сорбатов и составом бинарной подвижной фазы с приемлемой точностью.

Нами изучено хроматографическое поведение некоторых впервые синтезированных производных адамантана – амидразонов и триазолов – при различных составах водно-ацетонитрильной подвижной фазы. Полученные данные проанализированы с помощью адсорбционно-вытеснительных моделей Снайдера - Сочевинского, Скотта - Кучеры, квазихимических моделей Эльтекова и Ланина - Никитина. Обсуждены границы применимости этих моделей для исследованных хроматографических систем, а также возможные причины отклонений полученных экспериментальных данных от зависимостей, представленных в преречисленных моделях. Установлено, что хроматографическое поведение исследованных нами производных адамантана наилучшим образом может быть описано посредством квазихимической вытеснительной модели Ланина – Никитина, учитывающей влияние процессов ассоциации и сольватации в подвижной фазе на удерживание. При использовании уравнения Скотта - Кучеры наблюдается заметное отклонение от линейности при высоких (90% по объему) значениях концентрации органического модификатора в подвижной фазе.

Применение уравнения Снайдера - Сочевинского для анализа экспериментально полученных зависимостей позволило оценить количество молекул элюента, вытесняемых молекулами сорбатов с поверхности неподвижной фазы при сорбции. На основании сопоставления этих характеристик с данными, рассчитанными квантово-химическим методом, были сделаны предположения о преимущественной ориентации молекул исследованных соединений относительно поверхности неподвижной фазы во время сорбции. Оценена доля поверхности молекул сорбатов, принимающей участие в процессе сорбции. Выводы, сделанные на основании проведенного эксперимента, согласуются с представлениями сольвофобной теории Хорвата, а также с полученными ранее данными о преимущественном вкладе адамантанового каркаса в удерживание производных адамантана в ОФ ВЭЖХ.

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650» ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ВЛИЯНИЕ МОЩНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИРРОТИНА И ПЕНТЛАНДИТА

И.Ж. Бунин, И.А. Хабарова, Е.В. Копорулина

*Учреждение Российской академии наук
Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
111020, Россия, Москва, Крюковский тупик, 4,
E-mail: bunin_i@mail.ru, xabosi@mail.ru*

Перспективы применения электроимпульсных воздействий в процессах обогащения полезных ископаемых с целью повышения контрастности технологических (флотационных) свойств минерального сырья обусловили необходимость проведения специальных исследований по влиянию мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на структурно-химические свойства поверхности сульфидных минералов как основных носителей благородных металлов. В работе показано, что МЭМИ ($E \sim 10^7$ В/м; τ (имп) ~ 10 нс) существенным образом влияют на химическую, сорбционную, флотационную активность и структурное состояние поверхности пирротина ($Fe_{1-x}S$) и пентландита ($(Fe, Ni)_9S_8$).

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ, ИНТЕГРА Прима, НТ-МДТ) изучали размеры, морфологию и элементный состав новообразований на поверхности сульфидов; экстракционно-фотометрическими методами исследовали ионный состав водной фазы минеральных суспензий.

Результаты РЭМ – РСМА и СЗМ исследований структуры поверхности пирротина и пентландита свидетельствуют об образовании дефектов (каналов пробоя и микротрещин) и принудительном появлении новых микро- и нанофаз на поверхности сульфидов в результате электроимпульсной обработки. На рентгеновском спектре поверхности от областей локализации новообразований, помимо пиков интенсивности, соответствующих Fe, S и Ni прослеживается четкий пик, отвечающий кислороду, что может свидетельствовать о появлении «неавтономных» фаз оксидов железа и сульфатов. Для пирротина установлено изменение состава поверхности и концентрации ионов в водной фазе суспензии за счет перехода водорастворимых новообразований в раствор. Максимальная сорбция реагента диметилдитиокарбамата натрия соответствует режимам воздействия (10^3 имп), при которых отмечена наименьшая флотируемость пирротина и наиболее высокое содержание окисленного железа. С увеличением числа импульсов до 10^4 флотационная активность пирротина увеличивается за счет повышения количества элементарной серы на поверхности частиц.

ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АНИОНООБМЕННЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МСМ-41

Е.В. Бородина¹, Ф. Ресснер², С.И. Карпов¹, В.Ф. Селеменев¹

¹ Воронежский государственный университет, 394054, Воронеж,
Университетская площадь, д. 1

² Carl v. Ossietzky University, Industrial Chemistry 2, D-26111, Oldenburg, Germany
e-mail: evborodina@gmail.com, frank.roessner@uni-oldenburg.de

Органо-неорганические гибридные материалы привлекают особый интерес, так как они сочетают механическую и термическую стабильность неорганической матрицы с высокой селективностью и реакционной способностью органических анионообменных смол. Особое положение в качестве неорганической матрицы занимают мезопористые материалы типа МСМ-41, так как они имеют упорядоченную структуру. Система пор МСМ-41 состоит из параллельных трубок, имеющих гексагональное строение с мезопорами размером порядка 40 Å. Кроме того, они отличаются высокой площадью поверхности, дающей возможность доступа модифицирующим органофункциональным группам [1].

Синтезированы органо-неорганические композитные материалы путем поверхностной модификации мезопористого материала типа МСМ-41 хлоридом N – триметоксисилилпропил – N, N, N – триметиламмониема в различных реакционных средах: водной, толуольной и метанольной. Методом сорбции/десорбции азота при 77 К, с использованием изотерм сорбции определена площадь поверхности, объем и диаметр пор исходного и модифицированных образцов МСМ-41 (табл. 1).

Таблица 1. Поверхностные и объемные свойства исходного и аминированных МСМ-41 в различных растворителях

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	Dh , Å
МСМ-41	1330	1,165	35
MNT	113	0,267	94
MNW	265	0,383	58
MNM	807	0,706	35

Выявлено, что модификация в толуоле и воде приводит к увеличению диаметра пор, что предположительно может свидетельствовать о неравномерном заполнении модификатором поверхности и объема неорганической матрицы или о частичном изменении гексагональной структуры образцов. Модификация в метаноле напротив вероятно протекает без структурных изменений силикатной основы мезопористого материала.

1. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J. and others // A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 10834-10843

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

В.И. Васильева, Н.А. Зайченко, О.В. Григорчук, А.Н. Зяблов

*Воронежский государственный университет, 394006, г.Воронеж,
Университетская пл., 1, e-mail: auctoritas2@yandex.ru*

Микроскопические исследования пористой структуры мембран проводили методом атомно–силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г.Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20. Эксперименты проводили на воздухе при температуре $25\pm 1^\circ\text{C}$.

Обработка АСМ–изображений поверхности ионообменных мембран в программе «FemtoScan» позволила получить данные о количестве пор и численные значения их площадей, характеризующие поровый состав ионообменной мембраны на данном участке поверхности. Математической обработкой результатов нескольких участков на поверхности образцов получено распределение количества пор в зависимости от их радиуса.

Подтвержден бидисперсный характер структуры гетерогенных ионообменных мембран для образцов после кондиционирования. Имелись микро– и мезопоры (с радиусом до нескольких десятков нм), локализованные в частицах ионообменной смолы. Более крупные макропоры (с характерным размером порядка 1000 нм) представляли собой промежутки между частицами смолы и связующего полиэтилена.

Было проведено исследование пористой структуры ионообменных мембран после работы в электродной секции электродиализного аппарата при обессоливании природных вод Аральского региона. Катионообменная мембрана МК-40 характеризовалась существенным изменением порового состава: на 30% увеличилось число макропор с радиусом от 100 нм по сравнению с образцом после кондиционирования при возрастании общей пористости от 18% до 35% (площадь сканирования $10\text{Ч}10\text{ мкм}^2$). При этом средний радиус пор увеличился в 3 раза и составил 930 нм. Для анионообменной мембраны МА-40 после работы в электродиализном аппарате максимум на кривой распределения пор (41%) находился в области до 50 нм, доля пор с радиусом более 100 нм, характеризующих степень неоднородности композиционной мембраны, значительно не изменилась. Пористость возросла до 45%, что на 67% больше по сравнению с мембраной после кондиционирования (при площади сканирования $10\text{Ч}10\text{ мкм}^2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09.03.97567p_центр_a. АСМ–изображения получены в ЦКПНО ВГУ.

РАЗДЕЛЕНИЕ ФЕНИЛАЛАНИНА И ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ МЕТОДОМ ДИАЛИЗА С СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

В.И. Васильева, Е.А. Воробьева, О.В. Григорчук

*Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж,
Университетская пл., 1, e-mail: roshim@roshim.vrn.ru*

Препятствием на пути внедрения диализа как метода разделения является низкая скорость диффузии вещества через мембрану. Для ее увеличения необходимо использование дополнительных эффектов, в частности ускорение транспорта аминокислот с применением катионообменной мембраны в водородной форме («эффект облегченного переноса»). В работе исследовалась возможность применения диализа для выделения аминокислот из растворов после их микробиологического синтеза изучением сопряженного переноса фенилаланина с дигидрофосфатом калия через сульфокатионообменную мембрану МК-40.

Установлено, что при диффузии из индивидуальных растворов через мембрану МК-40 поток аминокислоты значительно превышает поток дигидрофосфата калия за счет доннановского исключения электролита из фазы мембраны. Различие особенно велико для Н-формы мембраны вследствие эффекта ускоренного транспорта биполярных ионов аминокислоты, образующих с противоионами водорода катионы. Сравнительным анализом экспериментальных данных по диффузионному переносу фенилаланина и дигидрофосфата калия через мембрану из индивидуальных и смешанных эквимольных растворов выявлено, что сопряжение потоков приводит к уменьшению скорости массопереноса, как аминокислоты, так и дигидрофосфата калия.

Коэффициент разделения исследуемых веществ, вычисленный как отношение концентраций вытекающих растворов из приемной секции к поступающим в исходную секцию, зависел от типа противоиона и имел более высокое значение для мембраны в Н-форме. Сопряжение потоков аминокислоты и минерального компонента в сульфокатионообменной мембране приводило к уменьшению эффективности разделения, однако при диализе эквимольных растворов величина фактора разделения оставалась достаточно высокой $S_F = 7,5$.

При изучении возможности гидродинамической интенсификации диализа фенилаланина и дигидрофосфата калия выявлен значительный рост коэффициента разделения с увеличением скорости подачи исходного раствора. Для создания оптимальных условий диффузионного переноса и разделения рекомендованы гетерогенные катионообменные мембраны в водородной форме с геометрически неоднородной профилированной поверхностью.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, проект 09-03-97567-р_центр_a.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НАНОМЕМБРАН

В.М. Седелкин, М.Г. Поздеева, О.В. Пачина, Л.Н. Потехина

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского
государственного технического университета
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17
pozdeevamg@mail.ru*

Разработаны ультрафильтрационные полимерные пленочные мембраны на основе 5, 7 и 10% раствора вторичного ацетата целлюлозы (ВАЦ) в ацетоне, предназначенные для глубокой переработки творожной сыворотки.

При получении указанных мембран в исходный раствор ВАЦ в ацетоне добавляли этиловый спирт, в количестве 5 – 25 % об., с целью повышения гомогенности исходного раствора и получения мембран с различной пористостью. Состав формовочного раствора для получения мембран защищен патентом.

Исследования эксплуатационных свойств полученных мембран в различных экспериментальных условиях показали, что для выделения белка из творожной сыворотки целесообразнее использовать мембрану, полученную из 7%-ного исходного раствора ВАЦ в ацетоне с содержанием этилового спирта 15% об., поскольку она обладает лучшими физико-химическими характеристиками. Режим эксплуатации рекомендуемой мембраны должен быть следующим: давление 0,2-0,3МПа, температура 20-25⁰С.

Проведено исследование адсорбционных свойств мембран полученных из 7%-ного исходного раствора ВАЦ в ацетоне с содержанием этилового спирта 15% об. В качестве адсорбтивов использовали модельные растворы β-аланина, метионина и NaCl (которые входят в состав всех молочных продуктов). Получены изотермы избыточной адсорбции.

Для оценки достоверности выбранной модели адсорбционного раствора и найденных характеристик адсорбционного раствора были рассчитаны величины свободной энергии по методу избыточных величин Гиббса и методу полного содержания.

Таким образом, на основе термодинамического анализа полученных экспериментальных данных обоснована мономолекулярная модель адсорбционного раствора и рассчитаны основные термодинамические функции объемных и адсорбционных растворов.

Установлено, что при разделении белково-углеводного сырья на ВАЦ мембранах значительную роль играют адсорбционные процессы, т. е. ультрафильтрационная мембрана может работать не только по механизму проливания и закупоривания.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ОКСИДАХ И ФТОРИДАХ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ

И.А. Екимова, Т.С. Минакова, Е.А. Ляпина

Томский Государственный Университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: ekimova_ira80@mail.ru

Весовым адсорбционным методом изучена адсорбция паров воды на образцах оксидов и фторидов ЩЗМ и магния, предварительно обработанных при комнатной температуре в течение 24 часов; после чего образцы обезгаживали при 573 К в течение четырёх часов и снимали вторую серию изотерм адсорбции с водой в качестве адсорбата.

Изотермы адсорбции для всех образцов оксидов магния и кальция, фторидов ЩЗМ и магния относятся к IV типу изотерм адсорбции по классификации Брунауэра. В интервале относительных давлений 0,05–0,35 изотермы описываются уравнением БЭТ. Изотермы адсорбции для оксида бария имеют вид изотерм V типа и подчиняются уравнению Темкина-Зельдовича, что соответствует полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях.

При малых заполнениях изотермы адсорбции на всех изученных образцах описываются уравнением Генри, что позволяет рассчитать константы этого уравнения K_H .

Константы уравнений БЭТ и Генри ($S_{БЭТ}$ и K_H) находятся в согласии с постоянными K_{298} и K_{573} , рассчитанными из изотерм адсорбции в относительных координатах ($a/a_{max} - P/P_s$) для образцов, прошедших предварительную вакуумную обработку при температурах 298 и 573 К, соответственно. Полученные на основании уравнений БЭТ, Генри, изотерм в относительных координатах константы характеризуют степень взаимодействия адсорбат – адсорбент и имеют разные значения, но характер их изменения от одного образца к другому один и тот же. Наибольшее взаимодействие молекул воды с поверхностью изучаемых оксидов – сорбентов, судя по выпуклости начальной части изотерм, величинам K_{298} и K_{573} , $S_{БЭТ}$, наблюдается для MgO; меньшее для CaO; самое малое – для BaO. В случае фторидов наибольшее взаимодействие молекул воды с поверхностью наблюдается:

- в случае предварительной обработки при 298 К для SrF₂, затем для MgF₂, потом для CaF₂ и самое малое – для BaF₂;
- в случае темовакуумирования при 573 К порядок изменения силы взаимодействия адсорбат – адсорбент другой и образцы можно расположить по уменьшению этих сил в следующий ряд: BaF₂, MgF₂, SrF₂, CaF₂.

Рассчитанные разными способами теплоты адсорбции подтверждают указанный характер взаимодействия в системах пары воды – оксиды и фториды ЩЗМ и магния.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ ВВЕДЕНИЕМ МЕДИ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМИ ОБРАБОТКАМИ НА ЭНЕРГИЮ СВЯЗИ Н-РТ

В.Д. Ягодновский, Н.А. Галимова, И.Г. Братчикова, Н.Н. Лобанов

*Российский Университет дружбы народов, Москва, ул. Миклухо-Маклая. 6
e-mail: vicyag@mail.ru*

Ранее [1] было установлено, что заряженные адатомы примеси на поверхности металла изменяют адсорбционный потенциал поверхности вследствие изменения электронной плотности металла. Адсорбционный потенциал изменяется также при образовании дефектов структуры под действием плазмохимических обработок [2].

Система «платина-адсорбированный водород» представляет значительный интерес для гетерогенно-каталитических реакций, поэтому целью данной работы было определение влияния адатомов меди на поверхности частиц платины, а также плазмохимических обработок нанесенных на силикагель образцов катализаторов Pt(1%)_{масс.}/SiO₂ (I) и [Pt(1%)_{масс.}-Cu(0,15%)_{масс.}]/SiO₂ (II).

Энергию связи E_{Н-Рt} оценивали по величине энергии активации десорбции водорода в вакуум, по температурной зависимости скорости рекомбинационной десорбции до и после обработок плазмой тлеющего разряда в Ar и O₂, а также высокочастотной плазмой в H₂ (ВЧ-H₂). Методом РФА определяли средний диаметр частиц металла (D) и микронапряжение в частицах (ε).

После введения меди диаметр D уменьшается, коэффициент ε – увеличивается. После обработок в плазме величины D увеличиваются примерно в два раза. Между E_{Н-Рt} и ε установлены следующие зависимости:

Состояние	Pt(1%) _{масс.} /SiO ₂	[Pt(1%)-Cu(0,15%)]/SiO ₂			
		исх.	плазма		
	исх.		Ar	O ₂	ВЧ(H ₂)
E _{Рt-Н} , ккал/моль	54,9	62,8	54,9	48,9	45,5
εЧ10 ⁴	6,44	9,72	8,01	19,87	24,8

Увеличение E_{Н-Рt} на 15% после добавления меди обусловлено положительной поляризацией ее адатомов и увеличением адсорбционного потенциала за счет роста поверхностной электронной плотности. Уменьшение E_{Н-Рt} после обработок в плазме всех видов связано с образованием других центров адсорбции водорода вследствие формирования новых структурных дефектов.

1. И. И. Михаленко, В.Д.Ягодновский // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. №4. С.600.
2. Т. В. Ягодновская, В.В.Лунин // Журн. физ. химии. 1997. Т.71. №5. С.775.

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕРЖИВАНИЯ ЦИКЛОАЛКИЛТИОФЕНОВ ОТ СТРОЕНИЯ ИХ МОЛЕКУЛ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

Н.С. Емельянова, С.В. Курбатова, Б.Р. Сайфутдинов

ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1. E-mail: emelyanova_ns@mail.ru

Циклоалкилтиофены представляют значительный теоретический и практический интерес как жидкокристаллические материалы, обладающие люминофорными свойствами [1, 2]. В связи с этим актуальной является задача разделения, полупрепаративного выделения и анализа сложных смесей впервые синтезированных циклоалкилтиофенов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Цель настоящей работы – изучение влияния строения молекул некоторых циклоалкилтиофенов на их удерживание в обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ.

Объектами исследования были 24 впервые синтезированных фенил-, циклопентенил-, циклогексенил-, гидроксид-, формил- и нитрил-циклоалкилтиофенов с общими формулами, представленными на рис. 1.

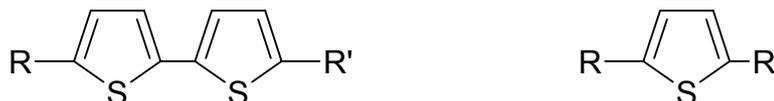


Рис. 1. Общие формулы исследованных циклоалкилтиофенов.

Эксперимент выполняли на жидкостном хроматографе “ProStar VARIAN INC.” с УФ-спектрофотометрическим детектором. В качестве сорбента использовали коммерческий модифицированный кремнезем Диасфер-110-С₁₆ с размером частиц 5 мкм, удельной поверхностью 310 м²/г. Элюирование проводили водно-ацетонитрильными смесями в изократическом режиме, расход подвижной фазы составлял 0.5 мл/мин.

Рассчитаны значения фактора удерживания, константы Генри адсорбции и разности дифференциальных молярных энергий сорбции Гиббса исследованных циклоалкилтиофенов в ОФ ВЭЖХ. Показано влияние типа и положения заместителя в тиофеновом цикле и числа тиофеновых циклов в молекуле сорбата на величины удерживания этих соединений. Проанализированы сорбционно-структурные корреляции в ряду циклоалкилтиофенов, получены зависимости параметров удерживания от дескрипторов молекулярной структуры исследованных веществ: ван-дер-ваальсового объема молекул, липофильности, площади поверхности, дипольного момента, а также топологических индексов.

Литература

1. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004. 728 с.
2. Demus D., Goodby J., Gray G., Spiess H.-W., Vill V. Handbook of liquid crystals. Weinheim, Wiley-VCH, 1998. V. 2A. 490 p.

Работа выполнена в рамках проекта № 02.740.11.0650 ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 гг.

РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ МЕТАНАЛЯ НИЗКООСНОВНЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ

И.В. Воронюк, А.А. Хмырова, Т.В. Елисеева

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

394006, г. Воронеж, Университетская пл., д.1

e-mail: chem.vrn@mail.ru

Одним из нетрадиционных способов использования ионообменных материалов является их применение в качестве хемосорбентов для извлечения неэлектролитов из жидких сред. Функциональные группы ионообменников способны вступать в химическую реакцию с некоторыми сорбатами, образуя устойчивые или слабодиссоциирующие соединения в фазе сорбента.

Ранее установлено, что низкоосновные анионообменники с функциональными аминогруппами могут выступать в качестве хемосорбентов для извлечения карбонильных соединений из водных растворов.

В настоящей работе изучены равновесные характеристики сорбции альдегида на низкоосновном анионообменнике А 830. В качестве объекта исследования выбран первый член гомологического ряда алифатических альдегидов – метаналь. Изотермы сорбции альдегида получали методом различных концентраций. После предварительного установления времени достижения равновесия исходные растворы с сорбентом выдерживались в течение 3 часов при постоянном перемешивании ($T = 296$ К), затем проводились измерения равновесных концентраций альдегида в растворе методом фотометрии.

На начальном участке полученная изотерма сорбции вогнута относительно оси концентраций раствора. Такой вид изотермы сорбции метаналья по классификации Гильса относится к изотермам сорбции неэлектролитов класса L3 (класс Ленгмюра).

Установлена зависимость коэффициента распределения альдегида в изучаемой системе от его равновесной концентрации в растворе. Коэффициент распределения (К) уменьшается с ростом концентрации внешнего раствора, что связано со стерическими затруднениями при сорбции метаналья из растворов с большим содержанием альдегида. При концентрации метаналья выше $1.3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, кривая выходит на «плато», минимальное значение К составляет 100. Высокие коэффициенты распределения подтверждают селективность низкоосновных анионообменников к альдегидам и возможность их эффективного использования для извлечения метаналья из водных растворов.

ГИБКИЙ СОРБИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Л.Л. Ферапонтова, Н.Ф. Гладышев, Н.А. Булаев

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита»
Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 19
e-mail: mail@roshimzaschita.ru*

При использовании минеральных сорбентов традиционной гранулированной формы насадки в процессе их эксплуатации зачастую происходит ухудшение их эксплуатационных характеристик, связанных с образованием мелкодисперсной фракции (пыли), блокирующей транспортные поры сорбента. Особенно явно данная негативная тенденция проявляется в установках короткоцикловой безнагревной адсорбции (КБА), когда вследствие гидравлических ударов происходит разрушение гранул сорбента. Для устранения данного негативного фактора был разработан гибкий сорбирующий материал на неорганической основе. Сорбирующий материал получали путем смешения порошкообразного сорбента (цеолиты различных марок) и органической основы в жидкой фазе. В качестве основы был использован фторопласт. Полученную в результате смешения суспензию формовали в насадки требуемой формы и подвергали вакуумной сушке.

Сравнение полученного сорбирующего материала с промышленно выпускаемым гранулированным цеолитом NaX показывает более высокую механическую прочность, лучшую кинетику поглощения водяного пара в области низких значений влажности осушаемого газа. Температура термической деструкции гибкого сорбирующего материала находится выше 300⁰С в зависимости от соотношения исходных компонентов.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО ВОДОСТОЙКОГО РЕГЕНЕРИРУЕМОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Ю.А. Гроховская, В.Н. Шубина, С. И. Симаненков, М.В. Ланецкая

*ОАО "Корпорация "Росхимзащита", 392680, г. Тамбов,
Моршанское шоссе 19 (1); mail@roshimzachita.ru;*

Регенерируемые поглотители для удаления диоксида углерода на основе гидроксида циркония (ПРЦ) используются в циклических процессах, для очистки воздуха обитаемых замкнутых помещений. ПРЦ получают формованием тонкодисперсного порошка гидроксида циркония со связующим. В качестве связующих используются как неорганические, так и органические вяжущие системы.

В качестве неорганических связующих использовали цемент, гидроксид кальция, кремнезоль, а также золь гидроксида циркония.

Применение в данных веществ показало неудовлетворительные результаты по механической прочности гранул.

В качестве органических связующих использовали поливиниловый спирт (ПВС), поливинилацетат (ПВА) и акриловые дисперсии.

При использовании в качестве связующих ПВС и ПВА в количестве 3,0-5,0% в расчете на сухие вещества, механическая прочность гранул была удовлетворительной. Однако при эксплуатации поглотителя при использовании паровой регенерации наблюдалось потеря прочности и размягчение гранул поглотителя в процессе работы, увеличивающиеся по мере возрастания срока эксплуатации.

Для увеличения водостойкости гранул и повышения прочности в условиях паровой регенерации и длительной эксплуатации поглотителя нами проведены исследования возможности использования в качестве связующего акриловой дисперсии.

Механическая прочность гранул оценивалась методом раздавливания, на истирание на эрлифте, на водостойкость путем гидротермальной обработки гранул с последующим определением механической прочности.

Показано, что использование в качестве связующего акриловой дисперсии увеличивает прочность гранул на раздавливание в 4,5 раза, водостойкость гранул поглотителя составила 95-98 %, механическая прочность на истирание (эрлифт) – 70-75%. Образцы с использованием в качестве связующего ПВС и ПВА не обладали этими свойствами вообще (водостойкость - 0 %, механическая прочность на истирание (эрлифт) - 0 %).

Динамическая активность поглотителя по диоксиду углерода составляет 8-10 л/л.

Таким образом, применение в качестве связующего для поглотителя ПРЦ акриловой дисперсии увеличивает прочность на раздавливание в 4,5 раза и увеличивает водостойкость в условиях паровой регенерации.

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С РЕГЕНЕРАТИВНЫМ ПРОДУКТОМ НА МАТРИЦЕ РПК-П

М.Ю. Плотников², Н.Ф. Гладышев¹, Р.В. Дорохов¹, С.Б. Путин¹

ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (1)

392680, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 19; mail@roshimzaschita.ru

Тамбовский Государственный Технический Университет (2)

392000 г. Тамбов, ул. Советская, 106; topt@topt.tstu.ru

В системах химической регенерации воздуха используют, как правило, регенеративный продукт на основе надпероксида калия.

В данной работе рассматривался регенеративный продукт РПК-П, который представляет собой пластину, где кристаллический надпероксид калия закреплен в порах и на поверхности матрицы из ультратонкого стекловолокна.

Целью работы являлось изучение кинетики взаимодействия увлажненного диоксида углерода с регенеративным продуктом на матрице РПК-П, при различных температурно-влажностных режимах, в условиях максимально приближенным к использованию данного регенеративного продукта в коллективных средствах защиты.

Эксперименты проводили в герметичной камере, где постоянно поддерживали: нагрузку по кислороду, температурно-влажностный режим в камере, расход газо-воздушной среды.

По результатам проведенных экспериментов была отмечена высокая реакционная способность регенеративного продукта на матрице к увлажненному диоксиду углерода. Обработку экспериментальных данных проводили по «уравнению сжимающейся сферы»:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt \quad (1),$$

где x – степень превращения; t - время, c ; k – константа скорости реакции, c^{-1} .

На основе экспериментальных данных были рассчитаны константы поглощения диоксида углерода и выделения кислорода, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия испытаний и константы скоростей поглощения диоксида углерода и выделения кислорода

Опыт	Температура, °С	Относительная влажность, %	k_{CO_2}, c^{-1}	k_{O_2}, c^{-1}
1	20	85	$0,001 \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$0,002 \pm 1,15 \cdot 10^{-5}$
2	6	85	$0,001 \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$0,001 \pm 6 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, в результате проведённой работы, была получена кинетическая модель взаимодействия регенеративного продукта на матрице РПК-П с увлажненным диоксидом углерода, описываемая уравнением (1).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ОСНОВЕ ИОНОВ Zn^{2+} С ЛИГАНДАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

**Е.В. Афонина, В.И. Исаева, О.П. Ткаченко, Г.И. Капустин, И.В. Мишин,
М.А. Баркова, Л.М. Кустов**

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
E-mail: sharf@ioc.ac.ru, AfoninaEV.msu@gmail.ru*

Металлоорганические каркасные структуры (MOFs) или трех-мерные кристаллические координационные полимеры представляют собой пористые твердые вещества, образованные ионами металла или кластерами, соединенными мультидентатными органическими лигандами. Эти системы представляют собой новый класс цеолитоподобных материалов. MOFs характеризуются низкой кристаллической плотностью, сохранением высокой пористости после удаления растворителя (объем пор до $0.69 \text{ см}^3/\text{см}^3$) и высокой удельной поверхностью (до $5900 \text{ м}^2/\text{г}$), что превосходит аналогичные параметры, известные для цеолитов. Металлоорганические каркасные структуры зарекомендовали себя как перспективные материалы для хранения и разделения газов. Возможность целенаправленного варьирования органическими и неорганическими компонентами, которые образуют трехмерную решеточную структуру MOFs, делают их весьма привлекательными в качестве носителей для создания новых каталитических систем.

Целью настоящей работы является разработка методов синтеза и сравнительное исследование структуры и адсорбционной емкости кристаллических металлоорганических координационных полимеров с лигандами различной природы (фенилендикарбоксилат-ными и гетероароматическими).

В ходе выполнения исследования осуществлен синтез образцов металлоорганических координационных полимеров на основе ионов Zn^{2+} , с 1,4-бензолдикарбоксилатными лигандами (MOF-5, прототип карбоксилатных MOFs), а также новых систем с 2,5-пиридиндикарбоксилатными и 2,5-пирозиндикарбоксилатными лигандами. Было изучено влияние условий образования координационных полимеров на структуру формируемой системы, включая их топологию, а также проведено изучение полученных образцов совокупностью физикохимических методов: ТГА, ТПД, XAS (EXAFS и XANES), РФА, ИКС диффузного отражения. Сорбционные возможности синтезированных образцов были исследованы путем сорбции N_2 и H_2 .

В настоящей работе осуществлен синтез новых карбоксилатных MOFs с гетероциклическими лигандами. Сопоставление путей синтеза (*сольвотермального* и *прямого смешения*) MOF на основе 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты и ионов Zn^{2+} .

Изучение адсорбции водорода на примере MOF-5 (), а также сопоставление адсорбционных характеристик синтезированных образцов MOFs по H_2 и N_2 .

В ходе выполнения исследования были синтезированы образцы с 1,4-бензолдикарбоксилатными лигандами (MOF-5), а также новые гетероароматические кристаллические координационные полимеры с 2,5-пирозиндикарбоновыми лигандами.

ТЕКСТУРА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕКОГО ПОЛИМЕРА MIL-101

М.С. Мельгунов^а, К.А. Коваленко^б

^а*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

^б*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

Металл-органические координационные полимеры (МОП) – новый класс пористых материалов, имеющих ближний и дальний кристаллический порядки, характерные для неорганических цеолитов. Строение МОП задают катионы металлов в тетраэдрическом кислородном окружении, соединенные между собой органическими молекулами – линкерами. Большое число возможных комбинаций металлов и линкеров задают многообразие структур МОП, среди которых для катализа особый интерес представляет мезопористый MIL-101. MIL-101 характеризуется наличием двух типов полостей диаметром 2.9 и 3.4 нм, соответственно, соединенных окнами, размером 1.2 и 1.6 нм, соответственно. Этот материал имеет достаточно высокую стабильность, не разрушаясь на воздухе до ~ 600 К и в разбавленных растворах пероксида водорода до ~ 320 К.

Начиная с первых публикаций по MIL-101 возникло представление о том, что этот материал имеет удельную поверхность до 6000 м²/г, связанное с ошибочной интерпретацией адсорбционных данных. Реальная удельная поверхность этого материала около 2200 м²/г. Размеру малых полостей 2.9 нм соответствует капиллярная конденсация в диапазоне $0.1 < P/P_0 < 0.2$, и адсорбция именно в этом диапазоне традиционно используется для расчета удельной поверхности методом БЭТ. В докладе обсуждаются подходы к исследованию текстуры MIL-101 и подобных материалов. В частности показано, что сравнительный метод позволяет проводить оценку удельной поверхности как малых, так и больших полостей, а распределения пор по размерам достаточно адекватно описываются методом Сайто-Фолли, а так же методами на основе теории функционала плотности, несмотря на то, что пока отсутствуют корневые функции, соответствующие МОП.

Кроме того, в докладе обсуждается влияние на текстуру MIL-101 введение полиоксометаллатов и фталоцианина.

О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРНО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ГТС ПРИ 1273К В ТОКЕ Н₂; НЕ; ПО ДАННЫМ АГХ, ЭПР И КР

А.М. Макогон¹, Е.В. Калашникова¹, Т.И. Титова², А.А. Аверин²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119899 Москва, Воробьевы горы,
E-mail: lanin@achr.chem.msu.ru

²Учреждение Российской академии наук, Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31,
E-mail: socolova@phychе.ac.ru

С помощью комплекса высокочувствительных *динамических* методов: АГХ, спектроскопии ЭПР и микро-КРС (комбинационное рассеяние света) изучено влияние типовых обработок при 1273К в токе газа: Н₂; Не; на форму и размер химической/геометрической однородности поверхности графитированной термической сажи (ГТС). Проведение такой оценки для выяснения основных структурно-топологических черт модификации ГТС представляет интерес в решении ряда задач nano-технологии, связанных с многообразным применением графитированных материалов.

В качестве стандартного образца сажи с геометрически *однородной* поверхностью в работе исследован образец сажи, графитированной при температуре: T = 3373К, промышленной марки Sterling FTG-05 (S = 11,8 м²/г, по N₂). Модификация его остаточной химической и геометрической неоднородности проведена посредством дополнительных обработок при 1273К в токе Н₂: Н₂/ГТС (ОВГТС); и в токе Не: Не/ГТС; Не/ОВГТС.

АГХ измерения времени выхода и формы удерживаемых пиков при оценке с помощью стандартных молекулярных тестов на геометрическую и химическую *однородность* поверхности в ряду исследованных образцов проведены на хроматографах: «Пай» с использованием β-ионизационного Ar-детектора при скорости газа-носителя (Ar) 20–40 мл/мин и «Цвет-И» с пламенно-ионизационным детектором в токе Не при скорости 17–27 мл/мин. Спектры ЭПР образцов ГТС измерены на радиоспектрометре «Varian E-3» при мощности с.в.ч.: 5·10⁻² и 2·10⁻⁴ Вт (для откачанных образцов). Спектры колебаний измерены в области частот: 150 – 3500 см⁻¹ при возбуждении КРС (λ = 532 нм) на лазерном КР – спектрометре «Senterra», с CCD-детектором.

По выходным данным этих методов выявлена структурно-топологическая специфика модификации ГТС. Установлено, что увеличение однородности образцов ОВГТС и Не/ОВГТС определяется доступностью поверхностных парамагнитных *sp*²-углеродных дефектов (после удаления блокирования их кислородными комплексами) для типового химического и квази-химического взаимодействия с парамагнитными атомами Н – продуктом каталитического разложения молекул Н₂ при 1273К в поверхностно-доступных слоях ГТС.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Е.А. Никольская, В.И. Таланцев

*Марийский государственный технический университет
424000 Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3
E-mail: mobilenmr@hotmail.com*

Целлюлоза является самым распространенным и возобновляемым биополимером на нашей планете. Известно, что большинство свойств целлюлозы определяется строением ее аморфных областей. Вместе с тем, современные знания об их структурной организации крайне противоречивы, неопределенны и, безусловно, нуждаются в уточнении.

На основе данных, полученных с помощью анализа изотерм сорбции паров воды, ЯМР-релаксации, ЯМР-спектроскопии ^{13}C , сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, выдвинута гипотеза о вхождении в состав аморфных участков целлюлозы поверхностного слоя ее надмолекулярных образований различного уровня. В рамках гипотезы и экспериментальных исследований разработаны методы определения степени кристалличности материалов, и установлена ее связь с удельной поверхностью и с поперечным сечением микрофибрилл целлюлозы. Определены значения поперечников первичных надмолекулярных образований – элементарных фибрилл, которые являются составными элементами микрофибриллы. Дана оценка удельной поверхности и среднего размера поперечника микропор, образованных элементарными фибриллами, и мезопор, сформированных кристаллитами микрофибрилл.

Установлен доминирующий вклад поверхностного слоя элементарных фибрилл в содержание аморфных областей целлюлозы. Выявлен кооперативный характер образования межмолекулярных связей при формировании надмолекулярных структур целлюлозы.

При анализе адсорбционных явлений в системе целлюлоза-вода установлено, что каждая поверхностная молекула аморфной области адсорбента образует только одну водородную связь с одной молекулой воды в пределах монослоя. Показана целесообразность применения уравнения ГАБ для определения термодинамических и структурных параметров исследуемой системы в широком диапазоне относительных давлений паров.

ФАКТОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Р.Н. Куклин, В.В. Емец

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН.
119991 Москва, Ленинский проспект 31, Россия. kuk-rudolf@yandex.ru*

Незащищенная поверхность металла легко вступает в химические взаимодействия с разнообразными веществами. Это свойство используют в катализе химических процессов. Оно же является основной причиной коррозии металлических конструкций, и тогда приходится изыскивать средства, ингибирующие процессы окисления. Общая теория химических реакций связывает реакционные акты с переносом электронов между взаимодействующими атомными системами [1]. Металл, обладающий свободными электронами, в этом свете, выступает в роли электронного резервуара. Однако понимание факторов, определяющих химическую активность металлической поверхности, в целом, не столь очевидно, и требует более глубокого погружения в сущность проблемы.

В работе исследуются факторы химической активности металлической поверхности в преломлении к их физической природе. Концепции химического связывания (выравнивание электроотрицательностей, максимум химической жесткости) соотнесены с теориями отклика поверхности металла на внешние электромагнитные возмущения. Для описания эффектов взаимодействия поля с электронами металла использованы уравнения теории Ландау-Мигдала [2] электронной ферми-жидкости. Анализ решения системы уравнений показал, что параметры отклика металлической поверхности на внешнее поле (химический потенциал электрона и плотность одночастичных электронных уровней вблизи энергии Ферми) идентичны основным характеристикам химической реактивности (электроотрицательности и химической жесткости). Согласно [1] плотность одночастичных электронных состояний вблизи энергии Ферми характеризует химическую мягкость (величину, обратную химической жесткости) и является одним из важнейших факторов, определяющих химическую связь.

Параметры, определяющие реакцию металла, одновременно характеризуют его способность к химическим превращениям. Авторам представляется, что использованный метод перспективен в дальнейших исследованиях фундаментальных основ природы физико-химических явлений на межфазных границах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 09-03-01074.

Литература

1. Yang W., Parr R.G. //Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1985. V. 82. P. 6723.
2. Мигдал А. Б. Теория конечных ферми-систем и свойства атомных ядер. М.: Наука. 1965.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

К.Е. Анчуков¹, И.В. Богданова², А.А. Ревина²

¹Московский Энергетический Институт (Технический Университет), студент

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119991, РФ, г. Москва, Ленинский пр., д.31
revina@mail333.com

С целью изучения влияния различных добавок, включая порфины и наночастицы металлов, на коэффициенты поглощения и преобразования солнечной энергии светочувствительными полимерными слоями проведены спектрофотометрические исследования взаимодействия наночастиц металлов с растворами порфинов и полимера поли-2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена (МЕН-PPV). В работе были использованы наночастицы металлов, синтезированные в обратно-мицеллярных растворах H₂O/АОТ/изооктан.

Методы радиационно-химического и химического синтеза в обратных мицеллах позволяют получать наночастицы металлов, стабильные как в жидкой фазе, так и в адсорбированном состоянии на различных твердых носителях. Эти методы основаны на восстановлении ионов металлов в водно-органических обратно-мицеллярных растворах восстановительными частицами радиолиза - при радиационно-химическом синтезе или молекулами полифенольных пигментов, например, кверцетина — при химическом синтезе. Такие растворы являются прозрачными для UV-VIS излучения, что позволяет использовать доступные методы спектроскопии для исследования их оптических и адсорбционных свойств, а также для контроля их стабильности.

В работе использовались наночастицы Ag и Fe, полученные в лаборатории ООО «ЛАНАКОМ». Радиационно-химическое восстановление проводилось облучением γ -лучами растворов Meⁿ⁺/H₂O/АОТ/изооктан при концентрации АОТ, равной 0,15 М. Химический синтез был проведен при использовании тех же растворов в присутствии кверцетина, Qr. В качестве порфина был использован порфин осмия (II) OsTSP(CO), синтезированный на основе мезо-тетра (бензо-15-краун-5) порфирина (H₂TSP) и карбонильного комплекса осмия Os₃(CO)₁₂. Спектры оптического поглощения измеряли на спектрофотометре фирмы Hitachi U-3310, спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Hitachi F-7000.

В работе было зарегистрировано влияние добавок на люминесценцию полимера МЕН-PPV при их последовательном добавлении — чистый полимер, (полимер + порфин), (полимер+порфин+наночастицы). Предварительно были измерены спектры оптического поглощения и люминесценции порфинов и наночастиц в обратно-мицеллярных растворах с разной степенью гидратации $\omega=[H_2O]/[АОТ]$. Установлено, что эффективность тушения люминесценции полимера МЕН-PPV зависит от концентрации порфинов и НЧ металлов.

Было зафиксировано различное влияние на люминесценцию светочувствительного МЕН-PPV добавления наночастиц Ag, полученных при помощи радиационно-химического и химического синтеза, вызванное наличием Qr в мицеллярном растворе. Для объяснения использованы ранее полученные данные по влиянию разных концентраций Qr на спектральные характеристики НЧ Ag, полученных в обратных мицеллах радиационно-химическим методом [1].

1. Ревина А.А., Егорова Е.М., Каратаева А.Д. Взаимодействие природного пигмента кверцетина с наночастицами серебра в обратных мицеллах //ЖФХ. 1999. Т. 73, С.1897

РАСЧЕТ ЛОКАЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ЗАЗОРАХ МЕТОДОМ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

**Ю.В.Аграфонов, Н.А. Зеленцов, И.А.Меленчук, В.С. Петрушин,
И.С.Петрушин , М.Ю. Просекин, И.Г. Просекина**

*Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, К.Маркса 1,
agrafonov@physdep.isu.ru*

Статистическое рассмотрение пространственно-неоднородных жидкостей основывается либо на цепочке уравнений Боголюбова, либо на системе уравнений для одночастичной $G_1(\vec{r}_1)$ и двухчастичной $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ функций распределения [1]. Знание этих функций позволяет рассчитать микроструктуру жидкости – локальную плотность и ближний порядок, а также все макроскопические характеристики - поверхностное натяжение, адсорбцию, расклинивающее давление и т.д.

Для жидкости, контактирующей с одной твердой поверхностью, граничным условием является переход вдали от поверхности к объёмной жидкости

$$G_1(z_1) \xrightarrow{z_1 \rightarrow \infty} 1, \quad \lim_{\substack{z_1 \rightarrow \infty, z_2 \rightarrow \infty \\ r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = const}} G_{12}(z_1, z_2, r_{12}) = G_{12}^{(0)}(r_{12}) \quad (1)$$

Выполнить второй предельный переход в (1) довольно сложно. Поэтому обычно используется синглетное приближение: двухчастичная функция распределения заменяется граничным значением $G_{12}^{(0)}(r_{12})$. В результате получается замкнутое уравнение [2,3] для одночастичной функции $G_1(z_1)$.

Для жидкостей в плоскопараллельном зазоре наноразмерной толщины оба граничных условия не выполняются, так как отсутствует предельный переход к объёмной жидкости вдали от ограничивающих поверхностей. В этом случае обе функции будут зависеть не только от координат задающих положение частиц, но и от ширины зазора H . Тем не менее, оставаясь в рамках синглетного приближения, можно получить уравнение для одночастичной функции распределения, параметрически зависящей от толщины зазора $G_1(z_1, H)$. Решение полученного уравнения позволит проанализировать зависимость термодинамических характеристик от ширины зазора H .

Работа выполнена при частичной поддержке ГРНТИ–091-03-106, государственного контракта ГК П1919 и РНП 2.2.2.1/3297.

Список литературы

1. Саркисов Г.Н. // УФН, 2002, том 172, № 6, с. 647- 658.
2. D.A.Tikhonov at all // J. of Molecular Liquids, 1999, vol.82, 3- 17.
3. Аграфонов Ю.В.и др. //Известия РАН, Серия физическая, 2007, том 71, №2, с. 186-188.

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Д.Л. Тытик^а, В.И. Кузьмин^б, А.Ф. Гадзаов^б, Д.К. Белашенко^в,
А.Н. Сиренко^в.

^а *Институт физической химии и электрохимии РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, ltm@phyche.ac.ru*

^б *Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики, 119454 г. Москва, проспект Вернадского, 78*

^в *Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов», 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4.*

Проведенное численное моделирование магических кластеров серебра (147, 309 и 561 атом) в вакууме показало различие в свойствах кластеров в зависимости от выбранного потенциала взаимодействия. Сравнительный анализ разных потенциалов выявил преимущество модели погруженного атома при изучении поведения наночастиц в области низких температур [1]. Молекулярно-динамическое (МД) моделирование магических кластеров серебра показывает, что вещество при низких температурах (< 700 К) в нанометровом диапазоне размеров находится в особом фазовом состоянии со свойствами твердого тела и жидкости (регулярное строение, плотность близка к плотности расплава). Ранее в МД экспериментах был обнаружен стационарный режим колебаний атомов в магических кластерах серебра [2].

С целью изучения характеристик режима стационарных колебаний был проведен детальный анализ функций среднего квадрата смещения для всех атомов 147-атомного кластера. Использование методики обработки временных рядов [3] (разделение движения на колебательную и трендовую составляющие), позволило определить фононный спектр кластера. Обработка функций среднего квадрата смещения всех атомов по методу скользящего среднего привела к разбиению на группы атомов, которые движутся скоррелировано сотни пикосекунд вблизи правильных кристаллографических позиций.

Литература

1. Белашенко Д.К., Сиренко А.Н., Тытик Д.Л. Влияние формы межчастичного потенциала на структурные превращения в металлических кластерах. // Российские нанотехнологии, 2009, том 4, № 9-10, СС.14-21.
2. Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Белашенко Д.К., Сиренко А.Н. Строение кластеров серебра с магическими числами атомов по данным молекулярной динамики. // Коллоидный журнал, том 70, №3, 2008, с.316-329.
3. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф. Методы выявления почти-периодов в данных с трендом. // Естественные и технические науки. 2009., №2. СС. 302-305.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ИК СПЕКТРА СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА В ФОРМЕ ГЛИЦИНА

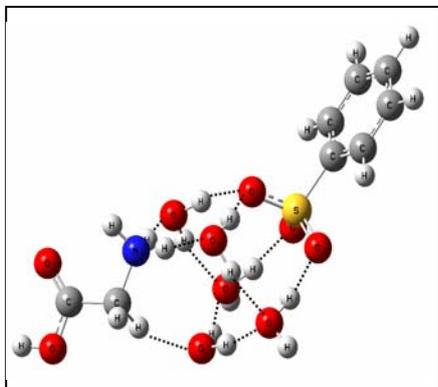
Е.В. Бутырская, Г.М. Белашова, Л.С. Нечаева, В.А. Шапошник,
В.Ф. Селеменев

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

304006 Воронеж, Университетская пл., 1

E-mail: bev5105@yandex.ru; lsnechaeva06@yandex.ru

Ионообменники широко применяются в качестве сорбентов при хроматографическом разделении и концентрировании аминокислот. Закономерности их сорбции и характеристики хроматографического разделения могут быть проинтерпретированы на основе компьютерного моделирования структуры и свойств аминокислот и ионообменников. В работе выполнен квантово-химический расчет гидратации цвиттер-иона глицина и структурно-групповой анализ сульфокатионообменника КУ-2 в форме данной аминокислоты. Компьютерное моделирование проведено с использованием программы Gaussian03 методом Хартри – Фока в базисе 6-311G(d,p). При исследовании гидратации к карбоксильной группе и аминогруппе молекулы глицина постепенно добавляли по одной молекуле воды до полного заполнения гидратной оболочки данной аминокислоты. Расчет показал, что при фиксированном количестве молекул воды возможно образование нескольких гидратных структур. Анализ гидратированных структур цвиттер-иона глицина показывает, что наиболее гидрофильной является карбоксильная группа аминокислоты, поскольку ее гидратная оболочка заполняется в первую очередь. Максимальное число гидратации для карбоксильной группы равно 4, а для аминогруппы – 3.



Анализ рассчитанных ИК спектров оптимизированных структур сульфокатионообменника в форме глицина показал, что наблюдается хорошее согласование рассчитанных частот валентных колебаний с экспериментальными значениями для структур, в которых катион глицина отделен от сульфогруппы катионообменника молекулами воды. Оптимизированная структура репрезентативного фрагмента сульфокатионообменника в форме

глицина с гидраторазделенной ионной парой, рассчитанная с 5 молекулами воды, представлена на рисунке. Для структур с контактной ионной парой расхождение теории и эксперимента превышает погрешность определения колебательных частот. Таким образом, структурно-групповой анализ сульфокатионообменника в форме глицина показывает, что энергия активации транспортных процессов в ионообменниках равна сумме энергии разрыва водородной связи между гидратными оболочками противоионов и ионной связи между противоионами. Понимание механизма транспорта позволяет оптимизировать процессы разделения в хроматографическом анализе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГЕНЕРИРУЕМОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

М.В. Ланецкая^{1,2}, В.Н. Шубина¹, Ю.А. Гроховская¹, Н.Ц. Гатапова²

ОАО "Корпорация "Росхимзащита", 392680, г. Тамбов,

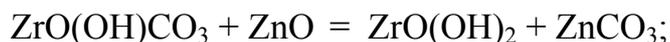
Моршанское шоссе 19 (1); mail@roshimzachita.ru;

Тамбовский Государственный Технический Университет, 392000,

г. Тамбов, ул. Советская 106 (2); topt@topt.tstu.ru

В замкнутых системах жизнеобеспечения для удаления диоксида углерода применяются регенерируемые поглотители, одним из которых является ПРЦ-Ц – адсорбент на основе гидроксида циркония.

Данный сорбент синтезируется путем смешения порошков основного карбоната циркония и оксида цинка. В результате в процессе смешения наблюдается протекание твердофазной реакции с образованием гидроксида циркония и карбоната цинка.



Гидроксид циркония является активным веществом по отношению к адсорбции диоксида углерода.

С целью оценки полноты протекания твердофазной реакции проведено исследование методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) исходных компонентов и конечного продукта реакции.

С помощью электронного микроскопа показано, что порошок ОКЦ является более тонкодисперсным, чем оксид цинка. Средний размер частиц ОКЦ составляет 0,1–0,5 мкм, окиси цинка – 2–5 мкм.

Известно, что скорость твердофазной реакции и степень взаимодействия исходных порошков в значительной степени определяются площадью контакта между реагирующими твердыми фазами, которая соответственно определяется площадью поверхности реагентов.

Методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) показано, что реакция в основном протекает на поверхности крупных частиц окиси цинка.

Проведенные топографические исследования поверхности и сколов адсорбента на основе гидроксида циркония и оксида цинка показали, что его структура характеризуется микрогранулярным характером распределения вещества. Типичные размеры этих участков составляют от единиц до нескольких десятков микрометров, а их границы характеризуются компактной слоистой структурой и, как следствие, развитой поверхностью, на которой и происходит поглощение диоксида углерода.

Таким образом, уменьшение размера частиц окиси цинка путем размолла на ударной мельнице МДР-500 и увеличение времени перемешивания шихты значительно увеличило степень превращения основного карбоната циркония в гидроксид циркония. Динамическая активность поглотителя ПРЦ-Ц при этом увеличилась на 30%.

СИНТЕЗ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ ПО ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ

Е.В. Соломоненко^{1,2}, Н.Ф. Гладышев¹, Т.В. Гладышева¹, Э.И. Симаненков¹

*ОАО "Корпорация "Росхимзащита", 392680, г. Тамбов,
Моршанское шоссе 19 (1); mail@roshimzachita.ru;
Тамбовский Государственный Технический Университет, 392000,
г. Тамбов, ул. Советская 106 (2); topt@topt.tstu.ru*

Пероксид кальция CaO_2 имеет свойство поглощать диоксид углерода при этом выделяет кислород, что позволяет применять его в системах жизнеобеспечения человека. Пероксид кальция получают по технологии, которая включает стадии приготовления и сушки суспензии пероксида кальция [1]. Дегидратацию суспензии проводят в сушильной установке с виброкипящим слоем инертного материала марки А1-ФМУПС (способ 1). Производительность этой установки составляет 2,7 кг/ч CaO_2 с массовой долей основного компонента более 70 %.

Для увеличения выпуска продукции была предложена новая схема энергосберегающего технологического процесса синтеза CaO_2 с заменой аппарата для сушки с виброкипящим слоем инертного материала марки А1-ФМУПС на вакуумную микроволновую установку ВМУ «Муссон-2» (способ 2). Технология получения пероксида кальция по второму способу включает стадии приготовления суспензии, фильтрацию, сушку, размол. Производительность по этому способу равна 4 кг/ч.

Суммарное время одного технологического цикла производства CaO_2 для способа 1 составляет 3,6 ч, для способа 2 – 7,9 ч. Максимальная масса получаемого продукта за один технологический цикл по способу 1 - около 15 кг, а по способу 2 - около 44 кг.

Технологический процесс лимитируется на стадии сушки. Если считать, что стадии подготовки суспензии или пасты можно организовать непрерывно, то производительность сушильных установок для способа 1 будет 8,3 кг/ч, для способа 2 – 12,6 кг/ч, суммарное время одного технологического цикла по второму способу примерно в два раза выше.

Расчет энергозатрат на производство 1кг CaO_2 показал, что производительность по сушке по второму способу выше в 1,5 раза, а энергозатраты ниже в 9 раз. Массовая доля CaO_2 в обоих способах - более 70 %.

Синтез сорбента на основе пероксида кальция по технологии с применением СВЧ-поля целесообразно, так как это позволит увеличить производительность, уменьшить энергозатраты и снизить себестоимость готовой продукции.

1 Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратное оформление/ Н.Ф.Гладышев, Т.В.Гладышева, С.И.Дворецкий С.Б.Путин, М.А.Ульянова, Ю.А.Ферапонтов. - Монография.- Изд.машиностроение-1, 2007-156 с.

CLAY MINERALS MODIFIED WITH IRON(3+) NITRATE FOR ULTRA-DEEP DESULFURIZATION OF TRANSPORTATION FUELS

Albert M. Voloshchuk^{1*}, Olga K. Krasilnikova,¹ Natalia V. Serebriakova¹,
Ali D. Aliev¹, Elena V. Khozina¹, Rajender S. Varma², Subhas K. Sikdar²

*1Institution of Russian Academy of Sciences (RAS) Frumkin Institute of Physical
Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119991, Russia*

*2U. S. Environmental Protection Agency, National Risk Research Management
Laboratory, Cincinnati, OH-45268, United States*

**E-mail: albert-voloshchuk@rambler.ru*

Removal of sulfur-containing compounds from liquid fuels is currently achieved by hydrodesulfurization. However the method is not efficient enough for deep desulfurization (< 50 ppm), because benzothiophene and dibenzothiophene (DBT) derivatives, especially containing functional groups (i.e. 4,6-dimethyl-dibenzothiophene (4,6-DM-DBT)) are highly resistant to the method. These problems can be solved using the method based on selective adsorption of sulfur-containing compounds by special adsorbents. Among a variety of investigated porous materials nanocomposites prepared by incorporating of fine particles of metal oxides into interlayer space of montmorillonite (MM) has been intensively studied.

In the paper the results of testing the possibility of removing DBT and 4,6-DM-DBT from their model solutions in decane and heptane with use of native, acid activated and impregnated with iron nitrate MM samples are presented.

It is shown that adsorption of DBT and 4,6-DM-DBT on the native and modified MM samples proceeds through the various mechanisms and results in various products of decomposition both on the surface of the MM samples and in solution. Both adsorption and partial transformation of 4,6-DM-DBT molecules are observed for the initial MM samples, but modification of the clays with iron nitrate increases in a large extent the amount of adsorbed species due to coordination of 4,6-DM-DBT molecules with iron ions and subsequent oxidation by nitro-groups.

Transformations of the adsorbed compounds occur through reactions of hydrogenolysis and selective oxidation of sulfur. Oxidation of the adsorbed molecules causes their transformation up to surface sulfones and/or sulfoxides and in less extent to sulfates. The products of the transformation adsorb on the MM samples as well. Much more intensive adsorption and transformation of sulfur-containing organic molecules occur in decane solutions as compared with solutions in heptane.

Interactions of sulfur-containing compounds with modified clay minerals in model fuel solutions run essentially fast in condition of simultaneous intensive mixing of the solutions with the MM samples. For example, 20 minutes contact duration is enough for the complete removal of 4,6-DM-DBT from solutions in decane.

The work was financially supported by ISTC, Project № 3565

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАРЦЕВЫХ ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК

В.Н. Симонов

Научно-исследовательский институт физической химии и электрохимии РАН

E-mail: simonov1947@mail.ru

Пьезоэлектрический резонатор широко используется в качестве чувствительного элемента в науке и технологии сравнительно давно. Резонансная частота кварцевой пластины или бруска под воздействием температуры, механических напряжений или небольшой массы, нанесенной на её поверхность, может изменяться на несколько процентов. При кратковременной нестабильности частоты кварцевого генератора на уровне 10^{-8} динамический диапазон такого измерительного инструмента составляет 10^5 - 10^6 . Минимально регистрируемые кварцевыми резонансными весами приращения массы традиционно составляют 10^{-8} - 10^{-11} г/см². Поэтому они используются как инструмент для контроля массопереноса в диапазонах масс от микро- до пикограммов. В связи с бурным развитием нанотехнологии интерес к такому уникальному инструменту очень высок. Кварцевые сенсоры других физических параметров тоже обладают уникальными свойствами. Например, с помощью термосенсоров можно почувствовать изменение температуры в 10^{-4} - 10^{-6} °С, а с помощью сенсора механических напряжений в пленке – изменение в 10Па. Такое качество может быть чрезвычайно полезным в изучении термодинамических процессов на поверхности при одновременном контроле, например, массопереноса и теплопереноса, фазовых переходов и т.п. С помощью кварцевых сенсоров возможно одновременное отслеживание сразу нескольких физических параметров, что при использовании корреляционной обработки повышает достоверность получаемых результатов и расширяет возможности исследования. Кварцевые сенсоры содержат в своей конструкции материалы, имеющие высокую вакуумную плотность и чистоту – монокристаллический кварц и пленку серебра или золота. Это позволяет использовать поверхность сенсора не только как чувствительную поверхность, но и как подложку для формирования нанообъекта и исследования его свойств в процессе этого формирования.

В докладе рассматриваются технические особенности применения пьезорезонансных сенсоров. Описываются основные характеристики датчиков для гравиметрических и термодинамических исследований наноразмерных систем и объектов.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСОРБЦИЯ ЖИРО-МАСЛЯНЫХ ВЕЩЕСТВ С ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.С. Петрунина, Т.Е. Баланова, В.В. Сафонов

*ГОУВПО «Московский государственный текстильный университет имени
А.Н.Косыгина», г.Москва, 119091, ул. Малая Калужская, д.1, svv@staff.msta.ac.ru;
ООО «Центральный научно-исследовательский институт бытового обслуживания
населения», г. Москва, 129323, Лазоревый пр., д.1/1*

Проведено комплексное исследование свойств липаз, ускоряющих процесс разложения жировых веществ, изучено влияние концентраций фермента и субстрата на процесс каталитического гидролиза, определен диапазон рабочих концентраций фермента, влияние рН среды, температуры и продолжительности обработки на моющую способность и активность фермента. Исследованы различные классы ПАВ и их смеси, рассмотрено влияние добавок солей, окислителей, восстановителей, антиресорбентов на эффективность удаления жировых загрязнений с поверхности текстильных материалов. Изучено влияние ультразвуковых колебаний на процесс десорбции жировых загрязнений с текстильных материалов; изучены капиллярные и поверхностные, физико-механические и колористические свойства тканей.

На основании проведенных исследований разработан эффективный и экологичный препарат для удаления жировых загрязнений с текстильных материалов на основе липазы Lipex 100T, без содержания органических растворителей. Установлены рациональные, эффективные и экономически выгодные параметры очистки текстильных материалов от жировых загрязнений под действием разработанного препарата - 40°C в течение 20 минут. Также возможно дополнительное 5-минутное ультразвуковое воздействие, которое повышает эффект очистки.

Использование данного препарата позволяет сохранить экологию и достичь высокого качества обработки текстильных изделий, не изменяя колористические, физико-механические и поверхностные свойства текстильных материалов различной природы.

ПРОЦЕССЫ ПРОТОННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР – ВОДА

Т.В. Смотрина

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

В процессе получения и эксплуатации многие полимерные материалы контактируют с водой и водяным паром. Под влиянием пластифицирующего действия воды в полярных полимерах могут развиваться релаксационные процессы, приводящие к перестройке элементов надмолекулярной структуры и, как следствие, к изменению физико-химических свойств материала.

Цель данной работы – показать взаимосвязь процессов ядерной магнитной релаксации со структурой полимеров и характером молекулярной подвижности компонентов в системе полимер – вода. В качестве объектов исследования были выбраны различные классы полимеров, отличающиеся по химической и надмолекулярной структуре, жесткости полимерных цепей, природе полярных групп, степени структурной упорядоченности (алифатические и ароматические полиамиды, исходные и модифицированные полисахариды).

Анализ зависимостей времени спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации компонентов системы от содержания в исходных и дейтерированных образцах H_2O и D_2O соответственно с привлечением результатов сорбционного метода позволил выявить закономерности протонной магнитной релаксации в увлажненных полимерах.

На стадии заполнения ПАЦ и формирования микрокластеров спин-решеточная релаксация полимерной матрицы может осуществляться через фазу сорбированной воды, молекулы которой выступают в качестве дополнительных центров релаксации, и (или) за счет интенсификации движений фрагментов макромолекул, обусловленной пластификацией полимера. Первый механизм в большей степени проявляется для параарамидов, характеризующихся высокой степенью структурной упорядоченности, жесткостью полимерных цепей и отсутствием подвижных заместителей. Для полисахаридов, содержащих подвижные оксиметильные группы, и алифатического полиамида (капрона), относящегося к классу гибкоцепных полимеров, преобладающим является второй механизм, что дало возможность для этих полимеров зарегистрировать соответственно β - и α -релаксационные переходы. В работе на основе анализа процессов спин-спиновой релаксации продемонстрировано влияние структуры полимеров на характер молекулярной подвижности сорбированной воды.

Выявленные закономерности наглядно иллюстрируют возможности релаксационной спектроскопии ЯМР в анализе систем полимер – НМВ и позволяют значительно расширить круг изучаемых объектов.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА И ЕГО ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

**А.А. Исакова^а, В.Ф. Иванов^а, О.В.Соловцова^а, О.К. Красильникова^а,
О.Л. Грибкова^а, В.Т. Иванова^б, М.В. Ильина^б, А.В. Ванников^а**

^а *Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский проспект 31, Россия secp@elchem.ac.ru, Isakova_Aleks@list.ru*

^б *Институт вирусологии им. Д.И. Ивановского РАМН, 123098 Москва, ул. Гамалеи 16,
Россия*

Одной из актуальных проблем вирусологии является разработка новых материалов, предназначенных для сорбции биологических объектов (белков, вирусов, бактерий, антибиотиков и т.д.). Нами показана возможность применения комплексов полианилина (соли и основания), синтезированного химически в присутствии низкомолекулярных кислот (НСI) и поликислот (поли-2-акриламид-2-метил-1-пропаносульфоновой кислоты (ПАМПСК)) для сорбции белков, бактериофагов, вирусов гриппа и их нуклеиновых кислот [1-3]. На примере вирусов гриппа А(Н1N1) показано, что комплекс ПАНи-ПАМПСК проявляет бóльшую сорбционную способность к вирусам, по сравнению с ПАНи-основание и ПАНи-НСI (рис.1). С целью объяснения различий в адсорбционной способности ПАНи и его производных в процессе адсорбции вирусов в настоящей работе методом низкотемпературной адсорбции паров азота при 77 К была определена удельная поверхность образцов ПАНи. Было установлено, что переход соли ПАНи-НСI к основанию ПАНи сопровождается уменьшением удельной поверхности, что вероятно связано со структурными изменениями сорбента (табл.1). Использование макромолекулярной матрицы при синтезе ПАНи (комплекс ПАНи-ПАМПСК) приводит к резкому уменьшению удельной поверхности, однако сорбционная способность к вирусам выше, чем у стандартного ПАНи.

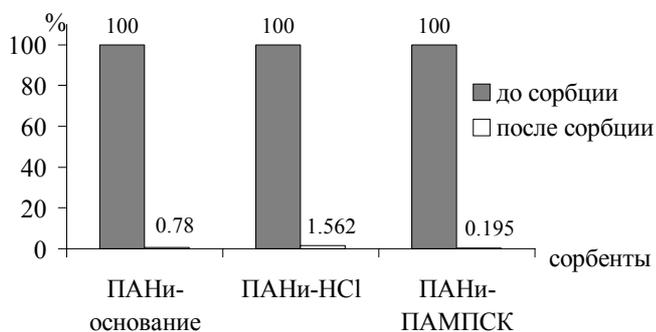


Таблица №1. Удельная поверхность ПАНи.

№	Образец	Удельная поверхность м ² /г
1	ПАНи-НСI	39.8
2	ПАНи-основание	18.2
3	ПАНи-ПАМПСК	0.3

Рис. 1. Сорбция эталонного штамма вируса гриппа А/Новая Каледония/20/99 на ПАНи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта МНТЦ №3718.

Литература

1. В.Т. Иванова, И.Ю. Сапурина, В.Ф. Иванов, А.А. Симакова, М.В. Ильина, А.В. Тимофеева, Я.Е. Курочкина, М.М. Шнейдер, О.Л. Грибкова, А.А. Исакова, Г.С. Катруха. Сорбция биологических объектов на наноконпозиты полианилина и углеродных нанотрубок. Международный форум по нанотехнологиям, Москва, 6-8-октября 2009 г., с.274-275.
2. В.Т. Иванова В.Ф. Иванов, Я.Е. Курочкина, О.Л. Грибкова, М.В. Ильина, А.А. Манькин «Взаимодействие вирусов гриппа А и В с наноразмерными комплексами полианилина» // Вопросы вирусологии, 2009, №3 с.21-26
- 3 В.Т. Иванова, В.Ф. Иванов, О.Л. Грибкова, Я.Е. Курочкина, Р.О. Матюшина, А.В. Ванников «Полианилин в качестве сорбентов для удаления вирусов, белков невирусной природы и в качестве основы иммуносорбентов, способ удаления или фиксации вирусов с помощью этих сорбентов, способ иммуносорбции с помощью этих сорбентов, способ сорбции с помощью этих сорбентов» Патент РФ 2372951 (2009)

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ДНК

Л.С. Семко, С.В. Хуторный, Л.П. Сторожук, П.П. Горбик, Н.В. Абрамов

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка НАН Украины, Генерала Наумова 17, Киев, 03154, Украина, storozhukl@mail.ru

Современные достижения в области нанотехнологий и бионанотехнологий способствовали созданию перспективных магнитоуправляемых адсорбентов, магнитных иммуносорбентов и иммуномагнитных комплексов, включающих клетки, бактерии, вирусы и другие организмы.

Для получения чистых препаратов нуклеиновых кислот без примесей, а также их быстрого осаждения из раствора предлагается адсорбент, содержащий магнитное ядро (основу) из магнетита, покрытое слоем оксида кремния, промежуточного слоя и внешнего слоя из полиакриламида (ПАА). Синтез адсорбента содержит несколько стадий: получение магнетита, нанокompозита на основе магнетита с поверхностным слоем диоксида кремния, формирование соединительного слоя и внешнего слоя ПАА. Магнетит и композит Fe_3O_4/SiO_2 получали аналогично, как в [1]. Для создания промежуточного соединительного слоя использовали 3-метакрилоксипропилтриэтоксисилан (МТОПС). Формирование внешнего слоя ПАА проводили путем радикальной полимеризации акриламида. Метакрильные группы на поверхности нанокompозита, модифицированного МТОПС, выступают в качестве связующего агента. Для осаждения порошка и очистки его от примесей использовали магнитное поле.

Исследованы структура и свойства полученных нанокompозитов. Установлено, что полученный нанокompозит $Fe_3O_4/SiO_2/МТОПС/ПАА$ имеет развитую структуру поверхности со значительным количеством амидных групп. Для идентификации каждого из слоев нанокompозитов были сняты ИК-Фурье-спектры. При исследовании магнитных свойств серии порошков полученных композитов в порядке $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_3O_4/SiO_2 \rightarrow Fe_3O_4/SiO_2/МТОПС \rightarrow Fe_3O_4/SiO_2/МТОПС/ПАА$ наблюдалась тенденция уменьшения удельной намагниченности насыщения при увеличении содержания немагнитных компонентов. Магнитные измерения показали, что синтезированные материалы характеризуются значениями коэрцитивной силы 2,5 - 4,1 кА/м и удельной намагниченности насыщения 3,1 - 5,2 мкТл·м³/кг.

Проведены исследования адсорбции ДНК на поверхности магнитного нанокompозита $Fe_3O_4/SiO_2/МТОПС/ПАА$. При этом использовано ДНК рыб (salmon sperm). Показано, что при малом содержании ДНК в растворе происходит полное осаждение ДНК на адсорбенте.

[1] Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П., Дзюбенко Л.С., Дубровін І.В., Оранська О.І. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 3. – С.526 – 532.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ САПОНИНА АНИОНИТОМ АВ-17-2П

Н.В. Мироненко, Т.А. Брежнева, В.Ф. Селеменев

*Воронежский государственный университет
394006, г. Воронеж, Университетская пл., д.1*

Широкий спектр действия лекарственных средств на основе сапонинов делает задачу получения этих веществ актуальной. Синтез таких соединений в силу сложности строения молекул затруднен, поэтому основным способом получения сапонинов является выделение их из растительного сырья и очистка полученных фракций. Для этих целей обычно используется экстракция и переосаждение, однако более тонкую очистку обеспечивает сорбционный метод за счет специфических взаимодействий определяемого компонента и сорбента.

Целью настоящего исследования являлось изучение сорбции стандартного образца сапонины анионитом АВ-17-2П в кинетических условиях. В ходе проведенных экспериментов (рис.1) был показан полимолекулярный характер взаимодействия в системе «сорбат-сорбент», обусловленный ионогенным поглощением сапонины анионитом, а также сверхэквивалентной сорбцией за счет дифильного строения молекулы гликозида.

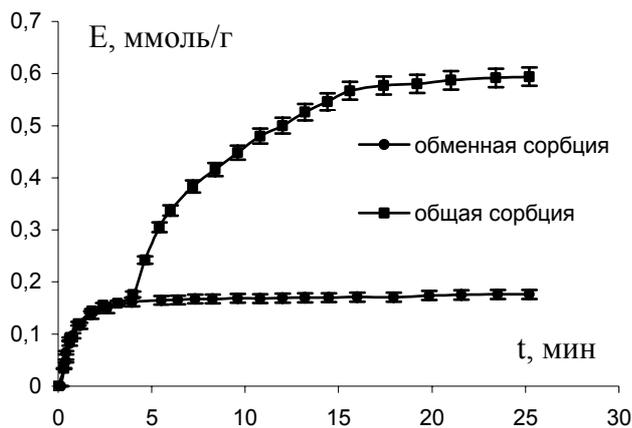


Рис.1 Кинетические кривые общей и обменной сорбции сапонины на анионообменнике АВ-17-2П в СI-форме (концентрация сапонины-1 мг/мл).

Проведенные эксперименты с прерыванием контакта фаз, использованием зерен разного диаметра, сорбции из растворов различной концентрации исследуемого соединения и графической обработки данных позволили установить внутридиффузионный механизм поглощения сапонины анионитом АВ-17-2П.

На основании полученных результатов, с использованием бидисперсной модели сорбции, были рассчитаны коэффициенты диффузии сапонины внутри транспортных пор и микропористых участков сорбента, значения которых составили $1,3 \cdot 10^{-6}$ и $1,0 \cdot 10^{-10}$ см²/с.

ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ АНИОННОГО ПАВ

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
394006, г. Воронеж, ул. 20 лет Октября, д. 84
E-mail: slavgv@rambler.ru*

В работе использован некаль - дибutilнафталинсульфонат натрия с молярной массой $342 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$. В качестве кинетической характеристики сорбции некаля анионитами выбрана константа скорости реакции сорбции (k).

Так как формула для расчета значений k определяется порядком реакции, находили его графическим методом путем построения зависимостей в координатах: $\ln c_i - t$ (первый порядок); $1/c_i - t$ (второй порядок); $1/(c_i)^2 - t$ (третий порядок), где c_i - остаточная концентрация некаля в растворе, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$; t - время, с. Оказалось, что линейная зависимость выполняется только в координатах уравнения для реакции первого порядка: $-\frac{dc}{dt} = kc$, которое после

логарифмирования имеет вид: $\ln c_i = \ln c_0 - kt$, где c_0 - исходная концентрация вещества. Это уравнение прямой в координатах $\ln c_i = f(t)$, поэтому константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс. Графическое решение уравнения первого порядка на примере сорбции некаля анионитом Purolite A100 в ОН-форме при разной температуре представлено на рисунке.

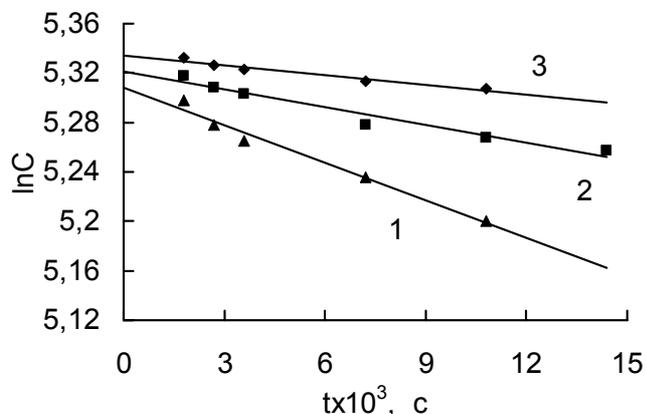


Рис. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом Purolite A100 в ОН-форме при температуре 10 (1), 21 (2) и 35 (3) °C. $\ln c$ - логарифм концентрации t - время, мин.

Для анионитов Wofatit AD-41, АН-31, ЭДЭ-10П, АРА-2пТ, АВ-17-2П, Purolite A100, активных углей разных марок найдены значения констант скорости сорбции в зависимости от типа матрицы, гранулометрического состава, вида противоиона, температуры, скорости перемешивания, концентрации некаля.

Установлено, что значения константы скорости сорбции укладываются в интервал значений $10^{-6} \div 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Причем значения k увеличиваются с уменьшением размера гранул анионита, повышением температуры, переводе низкоосновных анионитов в солевую форму. Зависимости величины k от полной обменной емкости анионита не обнаружено.

ИЗМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ Pd:H ПРИ АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА

И.И. Бардышев, Б.Ф. Ляхов, Ю.М. Полукаров

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН*

11999 Москва, Ленинский просп., д. 31, корп.4; e – mail: bardyshev@phyc.che.ac.ru

Возросший в последнее время интерес к системам металл-водород охватывает широкий диапазон от фундаментальных до чисто прикладных проблем. Водород, введенный в металл, радикально изменяет его свойства. Среди переходных металлов наибольшей абсорбционной способностью обладает палладий, в котором растворяется до 900 объемов водорода на один объем Pd. Растворение в этом металле водорода приводит к целому ряду структурных изменений, влияющих на физико-химические и механические свойства материала.

Методом аннигиляции позитронов исследована атомно-электронная структура электрохимически наводороженного палладия. Измерены кривые угловая корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ, 1D-геометрия) в исходном образце Pd, электрохимически наводороженном Pd и затем разводороженном Pd. Определены следующие характеристики образцов: энергия Ферми E_F , концентрация свободных электронов в металле N/V , полуширина гауссовой компоненты (обусловленной аннигиляцией позитронов на ионном остове металла), связанная с плотностью упаковки атомов в кристаллической решетке, а также интенсивность гауссовой компоненты в кривых УКАИ (GF), зависящая от концентрации вакансионных дефектов.

Обнаружено, что в наводороженном образце Pd (концентрация введенного водорода $1.33 \cdot 10^{22}$ ат/см³) наблюдается значительное увеличение концентрации свободных электронов по сравнению с исходным образцом: от $N/V = 4,6 \cdot 10^{22}$ см⁻³ до $N/V = 6,0 \cdot 10^{22}$ см⁻³. Этот факт указывает на то, что практически все введенные атомы водорода отдают свой электрон в электронный ансамбль свободных электронов металла и, следовательно, находятся в ионизированном состоянии. Одновременно наблюдается уменьшение полуширины гауссиана в кривых УКАИ, что свидетельствует о некотором разрыхлении кристаллической решетки Pd при наводороживании. При этом количество вакансионных дефектов (GF) увеличивается.

После выдержки наводороженного образца в комнатных условиях в течении 15 суток наблюдается резкое уменьшение концентрации свободных электронов (до $3,5 \cdot 10^{22}$ см⁻³), дальнейшее разрыхление решетки и уменьшение концентрации вакансионных дефектов. В результате электрохимического разводороживания образцов аннигиляционные характеристики возвращаются к значениям для исходного образца.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРОЦЕССЕ КОЛОРИРОВАНИЯ ЛЬНЯНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

М.Ю. Теплякова, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов

(ГОУВПО «Московский государственный текстильный университет имени А. Н. Косыгина, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1, индекс 119071, тел. +74959553335, факс +74959521440)

В данной работе проведён ряд экспериментов по модификации целлюлозных волокон поликарбонowymi кислотами. Из литературы известно, что такие препараты за счёт наличия нескольких карбоксильных групп могут выступать в качестве сшивающих эфирных мостиков между макромолекулами целлюлозы, образующихся в условиях достаточно высоких температур, не ниже 120 °С.

В качестве целлюлозного волокна использовалось льняное.

В результате его модификации предполагается образование сшитой пространственной трёхмерной структуры, обеспечивающей высокие показатели физико-механической упругости, которая повышает эффект малосминаемости.

Спектральный анализ красильного раствора, включающего краситель, поликарбоную кислоту, катализатор и гидротропное вещество, показал, что между всеми компонентами раствора происходит взаимодействие с возможным образованием комплекса, цвет которого является определяющим результатом получаемой окраски на волокне.

При исследовании процесса сорбции водорастворимых азокрасителей анионного типа льняным волокном в присутствии поликарбонowych кислот определено, что возникает повышенная сорбционная способность, сопровождающаяся увеличением интенсивности окраски, особенно эффективно использование трёхосновной лимонной и двухосновной яблочной кислот. Выявлена прямая взаимосвязь между повышением основности кислоты и сорбционной активностью целлюлозного волокна.

Также выявлен синергизм действия двух поликарбонowych кислот, одной из которых должна быть лимонная.

Предполагается, что переход линейной молекулы в трёхмерную пространственную структуру способствует увеличению числа активных центров сорбции на волокне, что влечёт за собой повышение выбираемости красителей анионного типа.

В связи с тем, что полученная окраска приобретает стойкость к внешним физико-химическим воздействиям, можно предположить, что образуются достаточно прочные связи между макромолекулой льняного волокна и красителя.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31
E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

Синтетические хлоропеновые каучуки - полихлоропрен (2-хлор-1,3-бутадиен) - по свойствам сходны с натуральным каучуком. Резиновые изделия на основе отечественного наирита и наполнителей типа сажи и оксидов, нашли широкое применение в разных отраслях машиностроения для повышения атмосферо-, бензо- и маслостойкости. Основной характеристикой отечественных синтетических хлоропенов является молекулярно-массовое распределение (ММР). В настоящее время эффективным аналитическим методом определения ММР синтетических полимеров является жидкостная хроматография.

В данной работе приведены результаты хроматографического и адсорбционного изучения ММР шести образцов синтетического хлоропенового каучука-наирита. Исследовано изменение ММР при взаимодействии с высокодисперсными наполнителями – канальной сажой ДГ-100 и пористыми кремнеземными сорбентами с преимущественным диаметром пор от 2 до 160 нм и удельной поверхностью от 20 до 720 м² г⁻¹. Для всех шести образцов наиритов были определены значения характеристической вязкости при 293К в растворе толуола.

Анализ кинетики взаимодействия наиритов с частицами непористого углеродного наполнителя ДГ-100 и пористого кремнезема в течение 36 час показал, что заметные изменения в ММР при взаимодействии наирита МС-10 с сажой ДГ-100 при 333К наблюдаются в первые 60 мин.

Сопоставление ММР, полученных из хроматографических и адсорбционных данных, для шести образцов наиритов позволило выявить характерное для изученных образцов наиритов бимодальное ММР. Проведен анализ изменений ММР наирита МС-10 в зависимости от размеров пор кремнеземного сорбента.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МОНОЛИТНОГО АЭРОГЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.С. Погосян, О.К. Красильникова, Н.В. Серебрякова, А.В. Патрикеев*

*Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва
e-mail:logos81@inbox.ru*

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН*

Оксид алюминия является одним из наиболее часто применяемых носителей катализаторов в различных каталитических и адсорбционных процессах, поэтому его формы и физико-химические свойства активно изучаются.

В настоящее время получено множество оксидов алюминия, обладающих различными свойствами, большинство этих материалов представляют собой высокодисперсные порошки. Для получения плотных гранул, пригодных для использования в качестве адсорбентов и носителей катализаторов, порошки прессуют и получают прочные гранулы. Однако, в основном, такие образцы обладают малой удельной поверхностью и имеют высокую плотность.

В лаборатории кинетики и динамики адсорбции Института физической химии и электрохимии РАН разработана методика и создана установка для получения новой переходной формы оксида алюминия, представляющий собой монолитный аэрогель, состоящий из нанонитей аморфного оксида алюминия.

Описание методики получения. Процесс образование нанонитей на поверхности алюминия, покрытого слоем ртути, известен больше ста лет. Но на воздухе не образуется монолитный аэрогель, его образование возможно только при определенной влажности и температуре, а также в контролируемой атмосфере. В 1994 году Жан-Луи Винь впервые описал методику получения монолитного аэрогеля алюминия. Однако полученный им аэрогель не обладает достаточной стабильностью во времени и прочностью, что, по видимому, связано с рядом трудностей при поддержании условий синтеза в климатической камере. Эти значительно ограничивают сферу применения аэрогеля алюминия [1]. Поэтому методика Ж.Л.Виня была модифицирована и создана специальная климатическая камера с контролируемой атмосферой для получения новой переходной формы оксида алюминия – монолитного аэрогеля, обладающего стабильностью во времени и воспроизводимостью свойств полученного аэрогеля [2].

Остановимся более подробно на методике получения. Для получения аэрогеля оксида алюминия используется алюминий высокой чистоты (99.999 %, ООО «СиЛаб»). На первом этапе с поверхности алюминиевой пластинки удаляется защитный слой оксида алюминия. На втором этапе на пластинку наносится тонкий слой ртути, и на последнем третьем этапе в специальной камере происходит рост через амальгамный слой монолитного аэрогеля оксида алюминия.

В процессе исследования роста аэрогеля было установлено, что скорость роста составляет 1 сантиметр в час и рост всегда происходит перпендикулярно поверхности пластинки алюминия. Полученный монолитный аэрогель оксида представляет собой белый опалесцирующий материал, имеющий форму основания исходной пластинки.

Исследованы некоторые физико-химические свойства полученного монолитного аэрогеля оксида алюминия. Проведен электронно-зондовый анализ монолитного аэрогеля, измерены изотермы низкотемпературной адсорбции паров азота, получены электронно-микроскопические снимки СЭМ и ПЭМ. Установлено, что полученный монолитный аэрогель имеет «войлочную» структуру из переплетенных между собой нанонитей диаметром 5 нм оксида алюминия, имеющих состав $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$.

Применение монолитного аэрогеля оксида алюминия. Лабораторией кинетики и динамики адсорбции ИФХЭ РАН совместно с лабораторией сверхбыстрых процессов в биологии кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ исследована возможность использования монолитного аэрогеля как фотонного кристалла [3].

Литература

1. Vignes J.-L. Frappart C. Di Costanzo T. Rouchaud J.-C. Mazerolles L. Michel D. Ultraporous monoliths of alumina prepared at room temperature by aluminium oxidation // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 1234 – 1240.
2. Krasil'nikova O.K., Pogosyan A.S., Serebryakova N.V., Grankina T.Yu., Khodan A.N. Synthesis of carbon nanomaterials with porous alumina as a template // *Protection of Metals.* 2008. V. 44. № 4. P. 362 – 366.
3. Borodin A. V., Gaivoronskii V. Ya., Kachkovskii O. D., Prostota Ya. A., Kargovskii A. V., Nazarov M. M., Sapozhnikov D. A., Slominskii Yu. L., Smirnova I. N., Shkurinov A. P. Structure - Sensitive Changes in the Terahertz Absorption Spectra of Merocyanine Dye Derivatives // *Optika i Spektroskopiya.* 2009. V. 107, P. 535 – 545.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ О-ЭТИЛ-N-СУЛЬФОФЕНИЛ-ТИОКАРБАМАТ НАТРИЯ (ФЛОТОРЕАГЕНТА МФТК) НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Р.А. Нурманова

Центр физико-химических методов исследований и анализа Казахского государственного национального университета им. аль-Фараби, ул. Карасай батыра 95 "а", г. Алматы, Республика Казахстан, 050012, e-mail: info@cshma.kz или cshma@topmail.kz

Адсорбция МФТК изучена методом снятия кривых зависимости дифференциальной емкости ртутного капаящего электрода от потенциала в 1,0 М растворе серной кислоты и измерением поверхностного натяжения. Максимальное содержание МФТК в сернокислом электролите составило 10^{-3} М.

По мере увеличения содержания МФТК в растворе, наблюдается довольно заметное смещение максимума поверхностного натяжения в область отрицательных потенциалов.

На емкостных кривых наблюдается рост анодного пика адсорбции-десорбции в области потенциала 0,2 В, при этом в области потенциалов максимальной адсорбции происходит формирование нового пика, по-видимому связано с переориентацией молекул МФТК.

Зависимость степени покрытия электрода от логарифма концентраций в изученной области концентраций МФТК, при потенциале максимальной адсорбции, прямолинейна. В целом, полученные данные подтверждает применимость модели изотермы Фрумкина для адсорбции МФТК.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПЛЕНКОЙ ОРГАНИЧЕСКОГО АДСОРБАТА

Р.А. Нурманова, Б.Б. Демеев, М.К. Наурызбаев

Центр физико-химических методов исследований и анализа Казахского государственного национального университета им. аль-Фараби, ул. Карасай батыра 95 "а", г. Алматы, Республика Казахстан, 050012, e-mail: info@cshma.kz или cshma@topmail.kz

Исследовано электроосаждения меди на электроде с модифицированной поверхностью.

При предварительном выдерживании медного электрода при потенциале разомкнутой цепи в серноокислом электролите меднения, содержащем о-этил-п-сульфофенил-тиокарбамат натрия (МФТК) на его поверхности формируются прочная адсорбционная пленка, сохраняющаяся длительное время и оказывающая существенное влияние на кинетику электродного процесса и на структуру катодного осадка.

На катодной поляризационной кривой в электролите состава: 0,5М CuSO_4 + 1,0М H_2SO_4 на поверхности медного электрода, модифицированного сорбционной пленкой МФТК появляется адсорбционная волна, предшествующая волне восстановления Cu^{2+} , высота которой при этом уменьшается. С увеличением времени выдержки основная волна сдвигается в отрицательную область потенциалов (например, на 220 мВ при выдерживании 10 минут), а перенапряжение выделения водорода уменьшается. Поскольку тиогруппа в составе молекулы МФТК способна восстанавливать ионы двухвалентной меди до одновалентного состояния, то адсорбционный слой на поверхности медного электрода состоит из электроактивных комплексов, образованных ионами Cu^{2+} и Cu^+ , с одной стороны, и с МФТК и продуктом его обратимого окисления, с другой стороны, чем и объясняется расщепление адсорбционной волны.

В целом, значения кинетических параметров, рассчитанные для электрода с модифицированной поверхностью показывают, что увеличение времени выдержки в растворе предварительной сорбции оказывает эффект адекватный увеличению содержания МФТК, вводимого непосредственно в электролит.

Предварительные испытания по электрорафинированию меди на стендовой установке в промышленном электролите, содержащем примесные металлы, показали эффективность способа модифицирования медных матриц в растворе сорбции, содержащем ионы меди, серную кислоту, МФТК - 0,5 г/дм³, тиомочевину - 0,5 г/дм³ с временем экспозиции 10-15 минут.

СМАЧИВАЕМОСТЬ НОВЫХ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ ТЯЖЕЛЫМ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ СВИНЕЦ-ВИСМУТОВОЙ ЭВТЕКТИКИ

В.А. Созаев*, А.З. Кашежев, М.Х. Понежев**, А.Г. Мозговой*****

**Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ТУ)*

***Кабардино-Балкарский государственный университет*

****Объединенный институт высоких температур РАН*

125412, г. Москва, Ижорская ул., 19, стр. 2, ОИВТ РАН

e-mail: mozgovoy@ihed.ras.ru

В соответствие с новой технологической платформой атомной энергетики России была разработана Федеральная целевая программа «Ядерные энергетические технологии нового поколения», которая предусматривает проектирование и строительство перспективных ядерных реакторов на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями. В качестве последних предлагается использовать тяжелые металлы и их взаимные двойные сплавы, в частности, свинец-висмутую эвтектику (43.9 мас.% Pb + 56.1 мас.% Bi), которая имеет относительно низкую температуру плавления (398 К) и невысокую химическую активность. Поэтому экспериментальные исследования теплофизических свойств жидкого эвтектического сплава системы Pb–Bi представляют большой практический интерес.

Методом большой лежащей капли были измерены углы смачивания жидкой свинец-висмутую эвтектикой трех новых реакторных сталей в диапазоне от температуры плавления до ~1000 К. Исследованные стали представляли собой нержавеющие хромистые стали аустенитного и ферритно-мартенситного классов, применяемые для штатных оболочек ТВЭЛов и шестигранных чехлов тепловыделяющих сборок быстрых реакторов. Эвтектический сплав системы Pb–Bi приготавливался весовым способом путем смешивания и сплавления свинца и висмута высокой чистоты в инертной атмосфере.

Капля расплавленной свинец-висмутую эвтектики формировалась на стальных подложках размерами 15x15 мм и толщиной 0.3–0.4 мм. Ее фотографирование осуществлялось цифровой фотокамерой фирмы «Кодак». Перед съемкой капля выдерживалась при постоянной температуре в течение 5–10 мин для установления термодинамического и концентрационного равновесия по ее объему. Угол смачивания Θ определялся прямым обмером увеличенных в несколько раз фотоизображений капли на измерительном микроскопе типа УИМ–21.

Результаты экспериментов показали, что жидкий эвтектический сплав системы Pb–Bi не смачивает ($\Theta \approx 120^\circ$) исследованные реакторные стали при температурах до 700 К. В температурном интервале 700–800 К наблюдается резкое падение углов смачивания, а при более высоких температурах расплавленная свинец-висмутую эвтектика начинает смачивать стальные подложки ($\Theta < 80^\circ$).

МЕТОД АДсорбции паров воды для характеристики пористой структуры фазы, полученной методом плазменно-электролитического осаждения силиката натрия на титане

А.П. Артемьянов, О.В. Юматова, Н.П. Моргун, М.С. Васильева

*Дальневосточный государственный университет, 690090, г. Владивосток,
ул. Октябрьская, 27, ИХПЭ ДВГУ. E-mail: apa111@mail.ru*

Метод плазменно-электролитического осаждения представляет значительный интерес с точки зрения формирования покрытий с заданными структурой и функциональными свойствами [1-3]. Важно исследовать пористую структуру получаемых покрытий, так как именно пористая структура обеспечивает оптимальные условия для протекания каталитической реакции по всей толщине покрытия и равнодоступность всех участков реакционной поверхности.

Целью работы являлось исследование пористой структуры поверхностной фазы, полученной на титане методом плазменно-электролитического осаждения в силикатном электролите.

Плазменно-электролитическое осаждение проводилось в гальваностатических условиях при постоянной плотности тока $i = 0,1 \text{ А/см}^2$ из раствора $0.1 \text{ М Na}_2\text{SiO}_3$. Измерение изотерм абсорбции паров воды на пористых кремнийоксидных пленках проводилось в изопиестической установке при 25° С .

Для характеристики пористой структуры полученных покрытий были определены удельная поверхность, общий объем пор, распределение объема пор по радиусам и эффективный радиус преобладающих пор.

По всей совокупности параметров пористой структуры формирующиеся покрытия могут быть отнесены к мезопористым образованиям, которые сочетают достаточно высокую рабочую поверхность с развитой системой транспортных пор. Следовательно, использование формируемых покрытий в качестве подложек для нанесения каталитически активных соединений позволит получить каталитические системы с развитой поверхностью и пористой структурой, что обеспечивает достаточно высокую эффективность в каталитических гетерогенных реакциях.

Литература

1. Белеванцев, В.И. Микроплазменные электрохимические процессы / В.И.Белеванцев, О.П.Терлеева, Г.А.Марков и др. // Защита металлов. - 1998. - Т.34. - №5. - С. 471-486.
2. Yahalom J. Elrcetrolytic breakdown crystallisation of anodic oxide films on Al, Ta, Ti // Electrochim. Acta. - 1970. - V.15. - №9.- P. 1429-1435.
3. Хрисанфова О.А. Синтез пленок химических соединений на титане в условиях микроплазменных разрядов / О.А.Хрисанфова, Л.М.Волкова, С.В.Гнеденков и др. // Ж. неорган. химии. - 1995. - Т.40. - № 4. - С. 558-562.

ОПТИМИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СПИРТНЫХ НАПИТКОВ

**Т.Г. Андроникашвили, Т.Н. Кордзахия, Л.Г. Эприкашвили, Н.В. Пирцхалава,
М.Г. Зауташвили**

*Институт физической и органической химии им. П.Меликишвили,
0186 Тбилиси, ул. Джукья, 5, Грузия E-mail: tandronikashvili@mail.ru*

Разработка методов анализа таких сложных смесей как спиртные напитки, представляет исключительно большой интерес. В настоящей работе для эффективной идентификации и максимального разделения токсичных микропримесей, входящих в состав спиртных напитков, был разработан хроматографический метод, который основан на сочетании методов газо-адсорбционной и газо-распределительной хроматографии (комбинированная колонка).

Комбинированная колонка состояла из неподвижной жидкой фазы SE-30 и полимерного сорбента Porapak-Q. Были установлены, оптимальные условия проведения хроматографического анализа. Разделительная способность колонки исследовалась на примере анализа модельных градуировочных смесей, содержащих токсичные микропримеси (альдегиды, ацетали, сложные эфиры, входящие в состав т.н. «сивушных масел»), также были исследованы заводской коньячный спирт, водка - тутовая и виноградная домашнего изготовления. В работе был использован метод непосредственного ввода пробы спиртных напитков в колонку. В таблице представлены данные количественного анализа токсичных микропримесей (об.%), входящих в состав спиртных напитков на комбинированной колонке.

Таблица. Объёмные концентрации токсичных микропримесей в исследуемых образцах и в градуировочной смеси (комб.колонка- SE-30+ХроматонN-AW + Porapak-Q).

Образцы	Токсичные микропримеси											
	Уксусный альдегид	Метанол	Этанол	Пропанол -2	Пропанол -1	Бутанол-2	Ацетон	Бутанол-2	Изо-бутанол	Кроноальдегид	Бутанол-1	Изо-пентанол
Градуировочная смесь	0.38	2.75	53.0	7.11	6.03	5.86	8.83	8.76		2.91	0.58	3.77
Коньячный спирт	0.70	1.63	70.44	-	5.62	-	-	-	6.26	-	-	15.34
Тутовая водка	0.40	6.41	77.54	-	6.70	-	-	Уксусная к-та	1.79	-	-	1.92
								5.23				
Виноградная водка	0.49	1.99	89.93	-	5.08	-	-	Уксусная к-та	0.62	-	-	-
								1.87				

Из данных, приведённых в таблице, явствует, что правильный выбор эффективной колонки, селективного сорбента и оптимальных условий весьма существенен, в частности, на комбинированной колонке пара бутанол-2 – изо-бутанол регистрируется одним пиком, в то время как в тутовой водке и «чаче» присутствуют изо-бутанол и уксусная кислота. Последняя элюируется в то же время, что и бутанол-2, но в отсутствие в смеси бутанола-2, виден пик уксусной кислоты.

В результате проведённой работой удалось выбрать оптимальные параметры анализа спиртных напитков методом газовой хроматографии на комбинированной колонке, которые можно рекомендовать для более объективной оценки качества спиртных напитков.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК ПУТЁМ НАСЫЩЕНИЯ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ ПАРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Т.Н. Кордзахия, Л.Г. Эприкашвили, Н.В. Пирицхалава,
М.Г. Зауташвили, М.А. Дзагания

*Институт физической и органической химии им. П.Меликишвили,
0186 Тбилиси, ул. Джукия, 5, Грузия E-mail: tkordzaxia@rambler.ru*

В газовой хроматографии природа газа-носителя оказывает значительное влияние на характер разделения анализируемых смесей. Ещё более активную роль газ-носитель приобретает, когда в качестве элюента используются органические соединения или обычные газы-носители с органическими добавками.

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния органических добавок к газу-носителю соединений определённых гомологических рядов (одноатомные спирты нормального строения, предельные углеводороды и ароматические углеводороды), для выявления наиболее активного агента, способствующего полному и чёткому разделению анализируемых многокомпонентных смесей: [А) пентан, гексан, гептан, октан, нонан и декан; Б) бензол, толуол, этилбензол, *n*-ксилол, *m*-ксилол, *o*-ксилол; В) метанол, этанол, пропанол, бутанол, пентанол и гексанол].

В таблице представлены данные влияния наиболее активных (из трёх гомологических рядов) органических добавок к газу-носителю на характер разделения многокомпонентных смесей и критерий равномерности разделения.

Таблица. Критерий равномерности разделения (Δ) многокомпонентных смесей.

Модельные системы (шестикомпонентная смесь)		Первый гомологический ряд (пропанол)		Второй гомологический ряд (октан)		Третий гомологический ряд (толуол)	
		N ₂	N ₂ + C ₃ H ₇ OH	N ₂	N ₂ + C ₈ H ₁₈	N ₂	N ₂ + C ₆ H ₅ CH ₃
А)	Пентан-гексан- гептан-октан- нонан-декан	0.20 ^а	0.40 ^а			0.20 ^а	0.54
Б)	Бензол-толуол- этилбензол- <i>n</i> - ксилол- <i>m</i> -ксилол- <i>o</i> - ксилол	0.40 ^б	0.55 ^б	0.40 ^б	0.57		
В)	Метанол-этанол- пропанол-бутанол- пентанол-гексанол			0.24	0.42	0.24	0.40

***Примечание:**

- а)** гексан+гептан элюируются в виде одного пика, т.е. имеет место разделения пяти компонентной модельной смеси;
б) *n*+*m*-ксилолы элюируются одним пиком, т.е. имеет место разделения пяти компонентной модельной смеси.

Выявлено, что наиболее активными из этих добавок являются пары пропанола, октана и толуола. В процессах хроматографического разделения они выполняют не только роль элюента, но и вытеснителя, способствуя формированию узких и симметричных кривых разделения и, таким образом, повышают эффективность хроматографических колонок. Применение таких органических добавок позволяет добиться разделения смесей соединений, которые в условиях нашего эксперимента с использованием обычного газа-носителя – азота, не разделяются.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ (+)-КАТЕХИНА В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

Н.А. Беланова, С.И. Карпов, Е.О. Чепелева, В.Ф. Селеменев

394006, Воронеж, Университетская пл., 1, Воронежский государственный университет. e-mail: belanovana@mail.ru

К основным типам полифенольных соединений растительного происхождения относятся: антоцианидины, катехины, флаваны, флавононы, флаванолы, флавоны, флавонолы. Катехины – наиболее восстановленные соединения этого ряда. Катехины содержатся в большинстве съедобных плодов и ягод, в побегах чайного растения, бобах какао и т.д. В растительном материале могут существовать в форме гликозидов. К наиболее часто применяемым методам анализа полифенольных соединений относят: жидкостную хроматографию, электрофорез, бумажную и тонкослойную хроматографию и т.д. В тонкослойной хроматографии разделение проходит на открытом слое сорбента. Это определяет простоту, легкость проведения хроматографического эксперимента и низкую стоимость оборудования для ТСХ.

Использование силикагеля при проведении хроматографирования в тонком слое сорбента предполагает закрепление катехинов за счет поверхностных силанольных групп силикагеля и образовании при этом водородных связей между гидроксильной группой катехина и силанольной группы силикагеля.

В настоящей работе представлен подход к полуколичественному определению катехинов в тонком слое сорбента.

При помощи таких критериев полярности подвижных фаз, как диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, параметр растворимости Гильдебранда, сольватохромный параметр Димрота-Райхардта, параметр полярности по Снайдеру выбрана оптимальная система элюирования флавоноидов при хроматографии в тонком слое. Упомянутые выше критерии устанавливают похожие в большей или меньшей степени порядки изменения полярности растворителей.

Наиболее оптимальной системой элюирования при хроматографировании с использованием пластин «Sorbfil-ПТСХ-П-В» является система растворителей состава: амиловый спирт – уксусная кислота – вода (2:1:1). Представленная система пригодна для проведения полуколичественного определения содержания полифенольных веществ ((+)-катехина) с использованием программы «Sorbfil TLS Videodensitometer». Определение катехина не требует использования специфических реагентов для визуализации хроматографических зон. Область линейности градуировочной зависимости соответствует диапазону концентраций $1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛА С АДСОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31
E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

Опубликованные в последнее время исследования, посвященные изучению взаимодействия полимеров и сополимеров разного химического состава с поверхностями твердых тел различной химической природы и кристаллической модификации, позволили выявить основные фундаментальные закономерности поведения макромолекул и их ассоциатов на поверхности различных твердых тел. Найдены весьма важные зависимости прочности связи полимер-твердое тело от полярности, кристалличности и химического строения поверхности, а также от ряда других факторов. Большой теоретический интерес для решения фундаментальных вопросов нанотехнологии, а также для создания новых материалов и изделий из них, и повышения качества выпускаемой продукции представляют исследования взаимодействий полимеров с частицами высокодисперсных материалов (в том числе с наночастицами).

В настоящем сообщении приведены результаты изучения взаимодействия разбавленных растворов полистирола с наночастицами диоксида кремния, диоксида титана рутильной модификации и графитированной сажи. В разбавленных растворах макромолекулы полимера находятся в сольватированном состоянии. При контакте с частицами твердого тела сольватная оболочка макромолекулы может претерпевать разрушение и, в этом случае макромолекулы полимера взаимодействуют непосредственно с атомами поверхностного слоя частиц твердого тела, вытесняя адсорбированные молекулы растворителя. Были вычислены изменения свободной энергии полимера при взаимодействии с поверхностью наночастиц различной химической природы. Рассмотрены строение адсорбционного слоя и самоорганизация в нем адсорбированных макромолекул полимера в зависимости от природы адсорбционных центров поверхности твердого тела и энергии взаимодействия полимер-твердое тело. Обсуждена роль химической природы молекул растворителя на формирование самоорганизованных макромолекулярных структур полимера на границе раздела фаз полимер-твердое тело.

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

1.	А.М. Волошук Радушкевич Леонид Викторович. К 110-летию со дня рождения..	5
2.	К.О.Мурдмаа, А.А.Фомкин О жизни и деятельности В.В.Серпинского (к 100-летию со дня рождения).....	7
3.	Г.А. Петухова Н.С. Поляков. К 80- летию со дня рождения.....	10
4.	Ю.К. Товбин Флуктуации в равновесной теории адсорбции на микрочастицах	12
5.	Е.А. Устинов, Ю.А. Кукушкина Роль неаддитивности парных потенциалов в адсорбции аргона углеродными материалами.....	13
6.	Г.О .Хондарь *, К.М.Анучин*, А.В.Кучеров, А.С. Спиридонов, А.М.Толмачев Топологический анализ молекулярных наноструктур спиртов, диолов и воды в микропористых активных углях и объемных растворах.....	14
7.	Ю.К. Товбин, Е.Е. Гвоздева, А.Б. Рабинович Влияние сверхкритического компонента в газовой смеси на условия равновесия адсорбции молекул.....	15
8.	В.Н. Комаров, Е.Е.Гвоздева, Ю.К. Товбин Основы учета флуктуации в неидеальных адсорбционных системах.....	16
9.	Н.Г. Крюченкова, Д.А.Фирсов, А.М. Толмачев Априорные расчеты адсорбционных равновесий в трехкомпонентных системах.....	17
10.	Т.А.Кузнецова, А.В. Бибин, А.В. Школин, И.А. Годовиков, А.А. Прибылов, А.А. Фомкин, А.М. Толмачев Термодинамика адсорбции метана при температурах выше критических.....	18
11.	А.В. Школин, А.А. Фомкин, Л.Г. Шеховцова, А.М. Толмачев Структура расположения молекул метана в нанопорах углеродного адсорбента.....	19
12.	А.А.Шаповалова, В.В.Сизов, Е.Н.Бродская Моделирование адсорбции смеси CH ₄ –CO ₂ углеродными микропористыми адсорбентами в присутствии воды.....	20
13.	А.В. Зуев, А.В. Твардовский Моделирование равновесной адсорбции бинарной газовой смеси на микропористом адсорбенте.....	21
14.	С.В.Буров, А.А.Шаповалова, В.В.Сизов Компьютерное моделирование диффузии в системах «углеродная нанотрубка – растворитель».....	22

15.	А.А.Фомкин Адсорбционная деформация микропористых адсорбентов.....	23
16.	А.М.Толмачев, И.А.Годовиков, Т.А.Кузнецова, Н.Г.Крюченкова Банк данных по адсорбции.....	24
17.	О. Петухов, Т. Лупашку О применимости некоторых методов расчета функции распределения объема пор по их размерам.....	25
18.	Г.К. Ивахнюк, Н.Т. Картель Активированная физическая адсорбция как метод получения и стабилизации наночастиц адсорбируемого вещества.....	26
19.	Г.А. Петухова, А.А. Ревина, С.А. Бусев, Л.А. Дубинина, В.В. Гурьянов Влияние наночастиц серебра на пористую структуру медицинского наносорбента ФАС.....	27
20.	Н.А. Окишева, Т.О. Рябухова, И.К. Шумейко Количественное описание изотерм адсорбции с помощью уравнения арановича.....	28
21.	Н.Ф. Федоров, М.А. Андреев, И.В. Андреева Реагентная интенсификация процесса парогазовой активации в технологии активных углей.....	29
22.	В.В. Набиулин, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции бензола.....	30
23.	С.В. Потапов, А.А. Фомкин Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции азота и кислорода..	31
24.	С.В. Потапов, А.А. Фомкин Адсорбционно-стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции криптона и ксенона.....	32
25.	В.В. Набиулин, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин, А.В. Школин, Г.А.Петухова Волновая сорбострикция микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции бинарной смеси <i>n</i> -гексан/ <i>n</i> -нонан из потока газа носителя азота.....	33
26.	Ion Dranca, Tudor Lupascu, Oleg Petuhov Application of thermal analysis technique in activated carbon production and characterization.....	34
27.	С.А. Андриянцева, А.В. Бондаренко, Г.А. Петухова Микроскопический анализ морфологии поверхности углеродных материалов, полученных химической обработкой коксовой пыли.....	35
28.	Е.В. Глевацкая, О.Н. Бакалинская, Н.Т. Картель Исследование каталитических (энзимоподобных) свойств углеродных наноматериалов.....	36

29. Т.И. Гуляева, О.Н. Бакланова, В.А. Дроздов, О.А. Княжева, Г.Г. Савельева, Н.Н. Леонтьева, А.В. Лавренев, В.А. Лихолобов
Влияние способа модифицирования мезопористого углеродного материала на развитие микропористости..... 37
30. Ю.Г.Кряжев, В.А.Лихолобов
Возможности регулирования параметров пористой структуры углеродных адсорбентов..... 38
31. Marina Tcaci, Petuhov Oleg, Raisa Nastas, Tudor Lupascu
Structural parameters of activated carbons enriched with heteroatoms 39
32. В.Ю. Никонова, М.Л. Подвязников, В.В. Самонин
Использование модифицированных фуллеренами адсорбентов для очистки дизельных топлив от ароматических соединений..... 40
33. Е.А. Спиридонова, В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, А.Г. Голубев, И.В. Власов
Сорбционные процессы на фуллереновых материалах, управляемые световым воздействием..... 41
34. И. В. Аникеева, Ю. Г. Кряжев
Модификация наноглобулярного углерода введением азотсодержащих соединений в углеводородное сырье..... 42
35. Ю.В. Смирнов, А.Н. Васильева, Е.К. Баранова, А.А. Ревина, Нгуен Хунг Чан, Э.Г. Раков
Нанокompозиты на основе углеродных нановолокон, металлических наночастиц..... 43
36. Е.А. Киселева, Г.И. Раздьяконова, В.Е. Канн
Спектры комбинационного рассеяния дисперсного углерода..... 44
37. В.А. Домрачева, Е.Н. Вещева
Модифицированные углеродные сорбенты ДЛЯ очистки сточных вод и переработки техногенных образований..... 45
38. О.И. Рандин
Квантовохимическое исследование относительной устойчивости, структурных и электронных характеристик комплексов серебра.. 46
39. Р.И. Ибрагимова, Н.В. Воробьев-Десятовский, Д.А. Пичугина
Факторы влияющие на адсорбцию дицианоауратного аниона активированными углями..... 47
40. Е.С. Кузнецова, А.В. Ульянов, А.К. Буряк
Сопоставление рассчитанных и экспериментальных характеристик удерживания аминокислот на углеродных сорбентах..... 48
41. Е.С. Кузнецова, А.В. Ульянов, А.К. Буряк
Влияние структуры ассоциатов аминокислот на их адсорбцию на поверхности графитированной термической сажи 49
42. А.Г. Дмитриенкова, Т.А. Кулькова, А.В. Ларин
Влияние пористой структуры на адсорбцию фенола активированными углями различного происхождения..... 50

43. В.А. Лысенко, А.А. Михалчан, Е.В. Саклакова, О.В. Асташкина, А.А. Лысенко
Влияние высокотемпературной обработки на электрические и адсорбционные свойства углеродных материалов..... 51
44. М.В. Захарова, Ю.Г. Кряжев, В.Я. Варшавский, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов
Синтез нанопористого углерода на основе полиакрилонитрильных волокон..... 52
45. В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов
Синтез сорбентов с регулируемыми характеристиками на основе карбоцепных перхлорполимеров..... 53
46. А.М. Волощук
О синтезе углеродных наноматериалов с регулируемой пористой структурой и определении размеров нанопор..... 54
47. В.П. Чумаков, А.В. Григорьева, С.Г. Киреев, В.М. Мухин, О.Е. Каменер, В.Н. Клушин, С.Н. Ткаченко
Адсорбционные свойства лигниновых углей..... 55
48. В.Я. Давыдов, Е.В. Калашникова, А.В. Крестинин
Сравнение адсорбционных свойств одностенных углеродных нанотрубок, полученных разными способами..... 56
49. В.В.Гурьянов, В.М.Мухин, А.М.Баранов, М.Ю.Чайка
Разработка активных углей, предназначенных для изготовления суперконденсаторов..... 57
50. А.В. Балыко, А.А. Фомкин
Углеродные адсорбенты в ксеноновой анестезиологии..... 58
51. В.В.Гурьянов, Г.А.Петухова, Л.А. Дубинина
Определение текстурных характеристик углеродных адсорбентов δ - и γ - методами..... 59
52. А.А.Курилкин, В.М.Мухин
Повышение скорости парогазовой активации за счёт применения неорганических добавок..... 60
53. В.М.Мухин, О.А. Глебова
Оценка импортируемых активных углей по российским методикам..... 61
54. В.М.Мухин, И.Д. Зубова , И.Н.Зубова
Разработка технологии получения деминерализованных углеродных адсорбентов..... 62
55. Т. Г. Лупашку, Н. И. Цымбалюк , М. М. Чобану, Г. А. Петухова
Исследование процессов сорбции смесей красителей и ПАВ активными углями..... 63
56. О. М. Петухов, Н. И. Цымбалюк, Т. Г. Лупашку, Г.А. Петухова, А. Н. Мафтуляк
Влияние структуры активных углей на адсорбцию красителя конго красного..... 64

57. А.В. Жуков, А.А. Ревина, Нгуен Хунг Чан, Э.Г. Раков
Влияние термохимической обработки углеродных нановолокон на кинетику адсорбции наноразмерных частиц серебра..... 65
58. В.А. Лихолобов, Л.Г. Пьянова, А.И. Боронин, А.Н. Саланов, А.В. Веселовская
Исследование химических свойств поверхности углеродных сорбентов, функционализированных азот- и кислородсодержащими группами..... 66
59. Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Ю.А. Саврасова
Синтез углеродных адсорбентов из лигноцеллюлозных материалов термохимической активации с NaOH..... 68
60. М.А. Цветнов, Н.П. Моргун, А.П. Артемьянов, В.В. Хабалов
Массоперенос L- гистидина при адсорбции—десорбции на активированном углеродном волокне «Актилен-Б»..... 69
61. А.П. Артемьянов, М.В. Маруневич, Н.П. Моргун
Исследование условий получения углеродных волокон, модифицированных соединениями марганца методом плазменно-искрового осаждения..... 70
62. Н.П. Моргун, А.П. Артемьянов, Е.И. Нестерова, Л.М. Ватрогова, М.А. Цветнов, В.В. Хабалов
Исследование электрохимических свойств углеродных волокон, модифицированных электрохимическим методом в окислительной среде..... 71
63. Е.В. Яковлева, А.В. Яковлев, А.И. Финаенов
Новые материалы на основе терморасширенного графита для очистки воды..... 72
64. Ю.М. Вольфович, А.Ю. Рычагов, Д.А. Бограчев, А.А. Михалин
Сорбционно – емкостные свойства суперконденсаторных электродов высокой емкости на основе активированного углерода..... 73
65. Т.Д. Хохлова, Н.К. Шония, О.Б. Поповичева
Кинетика сорбции насыщенных паров воды на модифицированных сажах..... 74
66. Н.С. Лукичева, А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Е.В. Саклакова
Оценка сорбционной способности различных видов углеродных материалов по отношению к ионам серебра..... 75
67. Н.К. Куликов, С.Г. Киреев, А.О. Шевченко, В.М. Мухин, С.Н.Ткаченко
Влияние термообработки на кинетику адсорбции паров воды на модифицированном гопкалите..... 76
68. М.Г. Исмаилова
Исследование поверхности активированного угля, окисленного кислородом воздуха..... 77
69. Е.М. Стриженов, А.А. Жердев, Ю.В. Никифоров, А.А. Фомкин
Адсорбция метана в микропористом углеродном адсорбенте..... 78

70.	Д.Е. Виткина, Е.И. Школьников Исследование нанопористой структуры углей, полученных из карбидов металлов, методом равновесной сушки.....	79
71.	Е.И. Кнерельман, Г.И. Зверева, М.Б. Кислов, Г.И. Давыдова, А.В. Крестинин Исследование продуктов на основе одностенных углеродных нанотрубок методом адсорбции азота.....	80
72.	В.П. Колганов Расчет коэффициентов подобия газов и паров на активных углях	81
73.	Б.Н. Окунев Влияние макрокинетических параметров на эффективность термодинамических циклов адсорбционных холодильных машин, использующих низкопотенциальную теплоту.....	82
74.	О.К. Красильникова, Т.Ю. Гранкина, Н.В. Серебрякова, И.И. Бардышев, А.М. Волощук Физико-химические свойства углеродного адсорбента, полученного с использованием в качестве темплата МСМ-41.....	83
75.	Н.С. Казбанов, А.В. Матвеева, О.К. Красильникова Обратная температурная зависимость изотерм адсорбции фенола различными углеродными адсорбентами.....	84
76.	Б.В. Спицын, С.А. Денисов Высокотемпературное модифицирование порошков детонационного наноалмаза в газовых средах.....	85
77.	А.А. Прибылов, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова Определение адсорбционного объема пористых адсорбентов в закритической области.....	86
78.	С.Н. Ланин, Т.А. Стрепетова Адсорбционные свойства золотосодержащего композита на основе ультрадисперсного алмаза.....	87
79.	Л. Д. Белякова, С.А. Паркаева, А.А. Ревина, Л.Н. Коломиец, О.Г. Ларионов, А. О. Ларионова, Г.Г. Муттик Влияние радиационно-химической обработки на адсорбционные свойства ультрадисперсного алмаза.....	88
80.	С.А. Паркаева, О.К. Красильникова, Л.Д. Белякова, О.Г. Ларионов Влияние функционализирования поверхности ультрадисперсных алмазов на их пористую структуру.....	89
81.	Ю.М. Вольфович, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская Исследование пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств каталитических слоев топливных элементов.....	90
82.	Ю.А. Тарасенко, А.А. Каленюк, В.Е. Клименко, В.С. Куць Триггерное поведение систем «восстановительный сорбент – комплекс благородного металла».....	91

83.	А.О. Байкова, М.Б. Алехина Оптимизация процесса активации цеолитов типа X для адсорбционного разделения воздуха.....	93
84.	Н.П. Козлова, В.Н. Шубина, Ю.С. Груздева, Н.Ц. Гатапова Синтез и исследование свойств титаносиликатного цеолита.....	94
85.	Б.И. Кутепов, О.С. Травкина, М.Л. Павлов Новые синтезы из каолина высокоэффективных гранулированных цеолитных адсорбентов.....	95
86.	И.Н. Павлова, Р.С. Илибаев, О.С. Травкина Адсорбционные свойства катионообменных форм гранулированных цеолитов X без связующих веществ.....	96
87.	Л.А. Зайцева, С.Б. Путин, С.И. Симаненков О возможности применения гидрофобных цеолитов для очистки воздуха от вредных примесей.....	97
88.	В.А. Дроздов*, Н.Н. Леонтьева, Т.И. Гуляева, Г.Г. Савельева, Л.А. Белая, В.П. Доронин Исследование относительной кристалличности цеолитов в мезопористых оксидных матрицах методами рентгенофазового анализа и адсорбции.....	98
89.	Г.У. Рахматкариев, О.К. Эргашев Дифференциальные теплоты Адсорбции CO ₂ в цеолите NaX.....	99
90.	Г.У. Рахматкариев, З.З. Жумабаева Дифференциальные теплоты Адсорбции CO ₂ в цеолите LiZSM-5.....	100
91.	Raisa Nastas, Vasile Rusu, Tudor Lupascu Modified carbonaceous and mineral adsorbents.....	101
92.	И.В. Глазунова, Ю.Я. Филоненко, Г.А. Петухова, В.Ю. Филоненко Исследование разделительной способности алюмосиликатов, модифицированных органосилоксанами, в бинарных углеводородных растворах.....	102
93.	Г.У. Рахматкариев, С.Д. Курбанов, Ф.Г. Усманова Теплоты адсорбции спиртов в силикалите.....	103
94.	В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, А.А. Тарасова Влияние электромагнитного поля на сорбцию паров воды неорганическими сорбентами.....	104
95.	Н.Ф. Федоров, О.В. Черникова, М.О. Пунгас Активные наполнители для нанокompозитов на основе механохимически модифицированного бентонита.....	105
96.	А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева, С.В. Королькова Сорбционные свойства комплексно-модифицированных монтмориллонитовых глин.....	106

97. Л.И. Бельчинская, Л.А. Битюцкая
Эффекты самоорганизации в наноразмерных природных минералах при обработке импульсным магнитным полем..... 107
98. Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская, Л.А. Битюцкая
Ингибирование десорбционных процессов в природных наноразмерных структурах под действием импульсного магнитного поля..... 108
99. Г.А. Петухова, Л.А. Дубинина, Л.Д. Белякова, С.А. Паркаева
Влияние модифицирования поверхности кремнезема наночастицами палладия на адсорбцию пара воды..... 109
100. О.Ю. Стрельникова, Л.И. Бельчинская, Г.А. Петухова
Влияние реагентной обработки на состояние поверхности минеральных сорбентов..... 110
101. Т.Ф. Кузнецова, А.И. Ратько, С.И. Еременко
Синтез микро-мезопористого кремнезема с нейтральным темплатом..... 111
102. V.G. Tsitsishvili, G.P. Tsintskaladze, S.L. Urotadze, N.A. Osipova, T.K. Kvernadze, N.O. Burkiashvili
Investigation of the structural changes of georgian natural laumontite 112
103. С.Л. Уротадзе, Л.К. Джапаридзе, Ц.С. Габелиа, Э.Ш. Салуквадзе
Регулирование свойств природного бентонита (аскангеля) Грузии..... 113
104. В.В. Потапов, А.А. Сердан, Д.Г. Кузнецов, Л.М. Антипин
Характеристики пор нанопорошков кремнезема, выделенных из гидротермальных растворов..... 114
105. В.В. Потапов, Е.С. Шитиков, Л.М. Антипин, Д.Г. Кузнецов
Использование нанопорошков кремнезема для повышения прочностных характеристик цементных образцов..... 115
106. Т.М. Рощина, Н.К. Шония, О.Я. Таякина
Связь термодинамических характеристик адсорбции со структурой привитых октильных слоев на кремнеземе..... 116
107. А.А. Прибылов, С.З. Муминов, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова, О.К. Красильникова, Н.С. Казбанов
Исследование адсорбции газов на набухающих монтмориллонитах различных ионообменных форм..... 117
108. С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, Х. Буждакова, Ю. Буждак, Т.П. Петренко, Н.В. Сыч
Сорбционное извлечение органических загрязнителей различной молекулярной массы морскими и речными донными осадками и некоторыми глинистыми адсорбентами..... 118
109. С.З. Муминов, Д.А. Хандамов
Теплота адсорбции паров метилового спирта на микропористом глинистом адсорбенте..... 119

110.	Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева Исследование состава, пористой структуры и адсорбционной селективности бифункционального сорбента из сапропеля.....	120
111.	Б.Р. Сайфутдинов, С.В. Курбатова Термодинамика сорбции некоторых 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов из водно-ацетонитрильных растворов на модифицированном кремнеземном адсорбенте.....	121
112.	Л.Ю. Грунин Анализ пористых систем природного происхождения – чувствительность ЯМР релаксации.....	122
113.	С.Ю. Васильева, Е.В. Бородина, Д.Л. Котова Адсорбционное закрепление витамина Е на клиноптилолитовом туфе.....	123
114.	А. Ю. Эльтеков, А. К. Буряк Влияние размеров пор адсорбента на сорбцию макромолекул белков.....	124
115.	С.И.Карпов, Ф. Рёсснер, Ф. Адриан, В.Ф.Селеменев Поверхностные свойства мезопористого материала МСМ-41 силилированного производными фенилсилана.....	125
116.	А.С. Сергунин, С.И. Симаненков, Н.Ц. Гатапова Исследование сорбентов-осушителей для короткоциклового безнагревной адсорбции применительно к бортовым кислорододобывающим установкам.....	126
117.	Н.Н. Почеховская, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов Исследование влияния комплексообразующих соединений на сорбционные свойства полиэфирного волокна.....	127
118.	Е.Е. Ломовцева, М.А. Ульянова, В.П. Андреев Адсорбция водяных паров сорбентом на основе органического материала.....	129
119.	В.А. Авраменко, С.Ю. Братская, В.Ю. Майоров, А.Ю. Мироненко Макропористые катализаторы для гидротермального окисления металлоорганических комплексов.....	130
120.	К. К. Хамитова, Б.Б. Демеев, М.К. Наурызбаев, В.В. Могильный Адсорбционное модифицирование природных шунгитов.....	131
121.	Е.В. Крисилова, Т.В. Елисеева, Г.Ю. Орос, В.Ф. Селеменев Особенности гидратации мембраны МФ-4СК в аминокислотных формах.....	132
122.	V. Sydorhuk, S. Khalameida, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda Some new approaches to synthesis of functional materials of type nanoparticles in porous matrices.....	133
123.	S. Khalameida, V. Sydorhuk, V. Zazhigalov, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda Regulation of porous structure of amorphous phosphates under hydrothermal, microwave and mechanochemical treatments.....	134

124. С.Н. Ланин, Е.В. Власенко, Л.Е. Горленко, Г.И. Емельянова,
К.С. Ланина, Т.Д. Хохлова, Д.Н. Хрящикова
Адсорбция органических соединений на окисленных озонем
серебросодержащих нанокompозитах на основе кремнезема..... 135
125. Н.К. Шония, Т.М. Рощина, О.Я. Таякина, F. Bernardoni,
A.Y. Fadeev
Пористая структура и свойства кремнезёмов, лиофобизованных
перфторгексилсиланом..... 136
126. О.Н. Ставинская, И.В. Лагута, П.А. Кузема
Влияние высокодисперсного кремнезёма на водопоглощение
желатиновых материалов..... 137
127. С.С. Ставицкая, X. Буждакова, Ю. Буждак, В.М. Викарчук,
Т.П. Петренко, Н.В. Сыч
Сорбционные и бактерицидные свойства композиционных
материалов из донных отложений и модифицированных углей... 138
128. Е.А. Чиркова, И. Андерсоне, В. Бизикс, Н.И. Курносова,
Б. Андерсонс
Изменение гидрофильных свойств древесины березы при
термообработке..... 139
129. Б.Р. Сайфутдинов, С.В. Курбатова, В.А. Даванков, М.М. Ильин
Закономерности сорбции некоторых ароматических
гетероциклов из растворов на нанопористом сверхсшитом
полистироле..... 140
130. Н.И. Сотникова, С.Г. Киреев, В.М. Мухин, В.Н. Клушин,
И.С. Ткаченко
Исследование влияния химического и фазового состава на
адсорбционное равновесие в системе «гопкалит-вода»..... 141
131. Н.И. Сотникова, С.Г. Киреев, В.М. Мухин, В.Н. Клушин,
И.С. Ткаченко
Кинетические адсорбционные характеристики системы
«гопкалит-вода»..... 142
132. Н.И. Сотникова, С.Г. Киреев, В.М. Мухин, В.Н. Клушин,
И.С. Ткаченко
К вопросу о хемосорбции паров воды на гопкалите..... 143
133. А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, Е.М. Морозова, Н.П. Соколова,
А.М. Волощук, Г.А. Петухова, И.И. Бардышев, А.М. Горбунов,
И.Я. Полякова, В.Н. Титова, А.А. Явич, А.В. Дорохов,
О.П. Шапохина, А.А. Аверин
Тканевые сорбенты с протонопроводящими слоями кислых
форм цикламов химически модифицированной пористой
поверхности пвх, капсулирующего волокна целлюлозы..... 144

134. А.Я. Фридман, А.Ю. Цивадзе, Е.М. Морозова, Н.П. Соколова, А.М. Волощук, Г.А. Петухова, И.И. Бардышев, А.М. Горбунов, И.Я. Полякова, В.Н. Титова, О.П. Шапохина, А.А. Аверин
Асбестовая ткань с химически модифицированной развитой поверхностью со слоями цикламов..... 145
135. С.Ф. Гребенников, А.В. Внучкин, Ю.С. Чулкова
Осмотические явления в сорбционных полимерных системах..... 146
136. Н.А.Зубарева, Т.Д.Хохлова
Синтез и спектральные характеристики золотосодержащих композитов на основе аминоксилата..... 147
137. О.В. Кибальникова
Исследование межмолекулярного взаимодействия трехмерных молекул, образованных за счет водородных связей, при их адсорбции композиционным материалом на основе ТПЭ..... 148
138. В.В. Угрозов
О гидратации наночастиц биополимера..... 149
139. М.П. Турелик, А.Л. Петрановская, В.Н. Мищенко, П.П. Горбик
Адсорбция иммуноглобулина на гидроксипатитовую поверхность магниточувствительных нанокompозитов..... 150
140. М.П. Турелик, А.Л. Петрановская, П.П. Горбик
Адсорбция малеимид-активированных иммуноглобулинов на поверхность нанокompозитов, функционализированных тиольными группами..... 151
141. И.Д. Трошкина, А.В. Шилев
Кинетика десорбции трибутилфосфата со стиролдивинилбензольного сополимера..... 152
142. А.А. Исакова, В.Ф. Иванов, О.В. Соловцова, О.К. Красильникова, О.Л. Грибкова, В.Т. Иванова, М.В. Ильина, А.В. Ванников
Сорбционные свойства полианилина и его интерполимерных комплексов..... 153
143. Т.Р. Асламазова, В.А. Котенев, Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе
Поверхностное и объемное модифицирование полимерной матрицы на основе водоразбавляемых алкил(мет)акрилатов высокополярным фталоцианином..... 154
144. В.А. Котенев, Д.Н. Тюрин, А.Ю. Цивадзе
Распознавание образов в зондовой микроскопии тонкослойных металл-оксидных нанокompозитов..... 155
145. Д.Н. Тюрин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе
Информационно-поисковая система в области металл-оксидных наноматериалов на основе самоорганизующихся карт кохонена.. 156
146. Л.А. Купчик, М.П. Купчик, Е.В. Ребенок
Способы получения сорбентов путем окисления картофельного крахмала..... 157

147. N. Sych, A. Puziy, Z. Aktas, E. Yagmur, S. Stavitskaya, S. Trofymenko, M. Kovtun
Porous structure peculiarities of novel lignocellulosic precursor – dogwood stone..... 158
148. К.Е. Полуниин, И.А. Полунина, П.Н. Колотилов, А.В. Ларин
Адсорбционное разделение физиологически активных полиенов на керамических мембранах..... 159
149. С.С. Бочкарева, Н.Н. Шевелева, О.В. Лебедева, Н.С. Шаглаева, Ю.Н. Пожидаев
Основность и структура органо-неорганических композитов..... 160
150. Т.У. Grankina, N.A. Klestcheva, L.M. Timofeeva, O.K. Krasilnikova
Water vapors adsorption by poly(diallylammonium) polymers..... 161
151. Г.В. Медяк, В.И. Соколова, А.А. Шункевич
Волокнистые аниониты фибан – сорбенты природных органических веществ..... 162
152. С.Н. Ланин, Т.Д. Хохлова, Е.В. Власенко, Н.В. Ковалева, К.С. Ланина, И.С. Степанов, Д.Н. Хрящикова
Синтез Au, Ag- и Cu- содержащих нанокompозитов и их адсорбционная селективность..... 163
153. А.М. Кудратов
Адсорбционные характеристики адсорбционно-ионообменного материала на основе рисовых отходов..... 164
154. А.М. Кудратов
Селективность адсорбционно-ионообменного материала на основе рисовых отходов..... 165
155. М.Р. Киселев, А.Н. Ходан, А.А. Фомкин
Адсорбция, тепловое поведение и структура наноструктурированного оксигидроксидного алюминия..... 166
156. М.П. Архипова, Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков
Исследование кинетики адсорбции диоксида углерода листовым известковым хемосорбентом..... 167
157. Н.Ф. Федоров, М.А. Андреев, А.И. Кузнецова
Основы получения и свойства химического поглотителя кислорода для пищевой промышленности..... 168
158. В.Ф. Селеменев, Л.П. Бондарева, Д.В. Овсянникова
Особенности взаимодействий метионина с карбоксильными и аминокарбоксильными сорбентами..... 169
159. Т.С. Корниенко, Л.П. Бондарева, Е.А. Загорулько, А.А. Гапеев
Оценка влияния диффузионных сопротивлений во взаимодействующих фазах на кинетику сорбции..... 170
160. Т.Е. Баланова, В.В. Сафонов
Агрегация дифильных молекул и их бинарных смесей в среде органического растворителя (тетрахлорэтилена)..... 171

161.	Т.С. Лозовская, В.М. Болотов, Н.А. Биланова, В.М. Селеменев Адсорбция антоцианов неионогенным сорбентом МХДЭ-100....	172
162.	В.Б. Фенелонов, М.С. Мельгунов, М.В. Барматова, А.Н. Шмаков, В.И. Зайковский Синтез, структура и свойства поверхностно-слоистого (core-shell) носителя катализаторов и адсорбента.....	173
163.	А.М. Кудратов Синтез адсорбционно-ионообменных материалов на основе рисовых отходов.....	174
164.	И.А. Кировская Получение и исследование физико-химических объемных свойств адсорбентов на основе системы InP–CdS.....	175
165.	И.А. Кировская Адсорбционные свойства твердых растворов и бинарных компонентов системы InP–CdS.....	176
166.	А.Ю. Эльтеков, А.К. Буряк Различные варианты жидкостной хроматографии в исследовании коллоидных систем.....	177
167.	А.И. Андреев, С.Б. Селянина, А.В. Канарский, Н.И. Богданович Адсорбционные свойства сульфатного лигнина.....	178
168.	С.Д. Артамонова, Ф.Ф. Шарнина Адсорбция катионных красителей хитинсодержащими адсорбентами на основе высших грибов.....	179
169.	О.В. Соловцова, Т.Ю. Гранкина, Н.В. Серебрякова, С.М. Шинкарев, О.К. Красильникова Исследование кинетики адсорбции катионов металлов адсорбентами на основе хитозана.....	180
170.	А.А. Яковлева, Чыонг Суан Нам Адсорбции олеата натрия в суспензиях талька.....	181
171.	А.А. Яковлева, Во Дай Ту Дисперсионный анализ суспензий талька.....	182
172.	А.А. Яковлева, М.А. Бочарова Кинетика осаждения дисперсного талька в присутствии ПАВ.....	183
173.	В.В. Милютин, В.М. Гелис, С.В. Михеев Сравнительные сорбционные характеристики ферроцианидных сорбентов по отношению к радионуклидам цезия.....	184
174.	С.В. Прокопов, С.В. Курбатова Механизмы сорбции некоторых производных адамантана в условиях ОФ ВЭЖХ.....	185
175.	И.Ж. Бунин, И.А. Хабарова, Е.В. Копорулина Влияние мощных наносекундных импульсов на сорбционные и флотационные свойства пирротина и пентландита.....	186
176.	Е.В. Бородина, Ф. Ресснер, С.И. Карпов, В.Ф. Селеменев Объемные и поверхностные свойства анионообменных органико- неорганических материалов на основе МСМ-41.....	187

177.	В.И. Васильева, Н.А. Зайченко, О.В. Григорчук, А.Н. Зяблов Исследование изменения пористой структуры ионообменных мембран при электродиализе.....	188
178.	В.И. Васильева, Е.А. Воробьева, О.В. Григорчук Разделение фенилаланина и дигидрофосфата калия методом диализа с сульфокатионообменной мембраной.....	189
179.	В.М. Седелкин, М.Г. Поздеева, О.В. Пачина, Л.Н. Потехина Адсорбционные свойства ацетатцеллюлозных наномембран.....	190
180.	И.А. Екимова, Т.С. Минакова, Е.А. Ляпина Адсорбция паров воды на оксидах и фторидах магния, кальция, стронция, бария.....	191
181.	В.Д. Ягодковский, Н.А. Галимова, И.Г. Братчикова, Н.Н. Лобанов Влияние модифицирования поверхности платины введением меди и плазмохимическими обработками на энергию связи H-Pt	192
182.	Н.С. Емельянова, С.В. Курбатова, Б.Р. Сайфутдинов Зависимость удерживания циклоалкилтиофенов от строения их молекул в условиях ОФ ВЭЖХ.....	193
183.	И.В. Воронюк, А.А. Хмырова, Т.В. Елисеева Равновесные характеристики сорбции метаналя низкоосновным анионообменником.....	194
184.	Л.Л. Ферапонтова, Н.Ф. Гладышев, Н.А. Булаев Гибкий сорбирующий материал на неорганической основе.....	195
185.	Ю.А. Гроховская, В.Н. Шубина, С.И. Симаненков, М.В. Ланецкая Разработка технологии получения высокопрочного водостойкого регенерируемого поглотителя диоксида углерода на основе гидроксида циркония.....	196
186.	М.Ю. Плотников, Н.Ф. Гладышев, Р.В. Дорохов, С.Б. Путин Кинетика взаимодействия диоксида углерода с регенеративным продуктом на матрице РПК-П.....	197
187.	Е.В. Афонина, В.И. Исаева, О.П. Ткаченко, Г.И. Капустин, И.В. Мишин, М.А. Баркова, Л.М. Кустов Синтез и исследование адсорбционных и структурных свойств металлоорганических координационных полимеров основе ионов Zn^{2+} с лигандами различной природы.....	198
188.	М.С. Мельгунов, К.А. Коваленко Текстура катализаторов на основе металл-органического полимера МП-101.....	199
189.	А.М. Макогон, Е.В. Калашникова, Т.И. Титова, А.А. Аверин О механизме структурно-топологической модификации ГТС при 1273К в токе H_2 ; He; по данным АГХ, ЭПР и КР.....	200
190.	Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Е.А. Никольская, В.И. Таланцев Структура и свойства аморфных областей целлюлозы.....	201
191.	Р.Н. Куклин, В.В. Емец Факторы химической активности металлической поверхности....	202

192. К.Е. Анчуков, И.В. Богданова, А.А. Ревина
Оптические свойства органометаллических наноструктур..... 203
193. Ю.В. Аграфонов, Н.А. Зеленцов, И.А. Меленчук, В.С. Петрушин,
И.С. Петрушин, М.Ю. Просекин, И.Г. Просекина
Расчет локального упорядочения жидкостей в наноразмерных
зазорах методом функций распределения..... 204
194. Д.Л. Тытик, В.И. Кузьмин, А.Ф. Гадзаов, Д.К. Белашенко,
А.Н. Сиренко
Динамические свойства кластеров серебра. Численное
моделирование..... 205
195. Е.В. Бутырская, Г.М. Белашова, Л.С. Нечаева,
В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев
Квантовохимическое моделирование структуры и ИК спектра
сульфокатионообменника в форме глицина..... 206
196. М.В. Ланецкая, В.Н. Шубина, Ю.А. Гроховская, Н.Ц. Гатапова
Методы исследования твердофазной реакции получения
регенерируемого поглотителя на основе гидроксида циркония... 207
197. Е.В. Соломоненко, Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева,
Э.И. Симаненков
Синтез сорбента на основе пероксида кальция по
энергосберегающей технологии..... 208
198. Albert M. Voloshchuk, Olga K. Krasilnikova, Natalia V.
Serebriakova, Ali D. Aliev, Elena V. Khozina, Rajender S. Varma,
Subhas K. Sikdar
Clay minerals modified with iron(3+) nitrate for ultra-deep
desulfurization of transportation fuels..... 209
199. В.Н. Симонов
Использование кварцевых пьезорезонансных сенсоров для
контроля параметров наноразмерных пленок..... 210
200. Л.С. Петрунина, Т.Е. Баланова, В.В. Сафонов
Каталитическая десорбция жиромасляных веществ с
текстильных материалов..... 211
201. Т.В. Смотрина
Процессы протонной магнитной релаксации в системе полимер
– вода..... 212
202. А.А. Исакова, В.Ф. Иванов, О.В. Соловцова,
О.К. Красильникова, О.Л. Грибкова, В.Т. Иванова, М.В. Ильина,
А.В. Ванников
Сорбционные свойства полианилина и его интерполимерных
комплексов..... 213
203. Л.С. Семко, С.В. Хуторный, Л.П. Сторожук, П.П. Горбик,
Н.В. Абрамов
Синтез, структура и свойства магнитоуправляемых адсорбентов
для экстракции ДНК..... 214

204.	Н.В. Мироненко, Т.А. Брежнева, В.Ф. Селеменев Кинетика сорбции сапони́на анионитом АВ-17-2П.....	215
205.	Г.В. Славинская, О.В. Куренкова Оценка кинетических свойств сорбентов при твердофазном концентрировании анионного ПАВ.....	216
206.	И.И. Бардышев, Б.Ф. Ляхов, Ю.М. Полукаров Изменение атомно-электронной структуры в системе Pd:H при абсорбции водорода.....	217
207.	М.Ю. Теплякова, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов Исследование сорбционных процессов в процессе колорирования льняных волокон при обработке поликарбонатными кислотами.....	218
208.	Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков Влияние химической природы наполнителя на свойства синтетического каучука.....	219
209.	А.С. Погосян, О.К. Красильникова, Н.В. Серебрякова, А.В. Патрикеев Получение и применение монолитного аэрогеля оксида алюминия	220
210.	Р.А. Нурманова Изучение адсорбции о-этил-п-сульфофенил-тиокарбамат натрия (флотореагента МФТК) на ртутном электроде.....	222
211.	Р.А. Нурманова, Б.Б. Демеев, М.К. Наурызбаев Электроосаждение меди на медном электроде, модифицированном пленкой органического адсорбата.....	223
212.	В.А. Созаев, А.З. Кашежев, М.Х. Понежев, А.Г. Мозговой Смачиваемость новых реакторных сталей тяжелым жидкометаллическим теплоносителем на основе свинец- висмутовой эвтектики.....	224
213.	А.П. Артемьянов, О.В. Юматова, Н.П. Моргун, М.С. Васильева Метод адсорбции паров воды для характеристики пористой структуры фазы, полученной методом плазменно- электролитического осаждения силиката натрия на титане.....	225
214.	Т.Г. Андроникашвили, Т.Н. Кордзахия, Л.Г. Эприкашвили, Н.В. Пирцхалава, М.Г. Зауташвили Оптимизация хроматографического анализа спиртных напитков	226
215.	Т.Н. Кордзахия, Л.Г. Эприкашвили, Н.В. Пирцхалава, М.Г. Зауташвили, М.А. Дзагания Повышение эффективности хроматографических колонок путём насыщения газа-носителя парами органических добавок.....	227
216.	Н.А. Беланова, С.И. Карпов, Е.О. Чепелева, В.Ф. Селеменев Определение (+)-катехина в тонком слое сорбента.....	228
217.	Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков Взаимодействие макромолекул полистирола с адсорбентами различной природы.....	229