



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический
университет»
Научный совет Российской Академии Наук по физической
химии

Всероссийская научная конференция

Актуальные проблемы адсорбции и катализа

Сборник трудов

Иваново
2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»
Научный совет Российской Академии Наук по физической химии

Всероссийская научная конференция
**"Актуальные проблемы адсорбции и
катализа"**

27 июня – 3 июля 2016 года

СБОРНИК ТРУДОВ

Иваново, Плес
2016

УДК 536:544.723.2/544.47/544.72
ББК 24.54 П75

ISBN 978-5-9616-0520-4

Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». 27 июня – 3 июля 2016 г. Плёт: Сборник трудов конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос.хим.-технол. ун-т. Иваново. 2016. – 390 с.

В сборнике опубликованы тезисы и материалы докладов Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа», прошедшей с 27 июня по 3 июля 2016 г. в г. Плёт Ивановской области.

Тезисы опубликованы в авторской редакции

Ответственные за выпуск:

Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В.

Подготовка материалов к печати:

Афинеевский А.В.

ISBN 978-5-9616-0520-4

©ФГБОУ ВО Ивановский государственный
химико-технологический университет, 2016

Организационный комитет конференции

Председатель:

д.х.н., чл.-корр. РАН, президент ИГХТУ

Койфман О.И.

Сопредседатели:

д.ф.-м.н., заведующий лабораторией равновесной адсорбции ИФХЭ РАН

Фомкин А.А.

д.т.н., заведующий кафедрой технологии неорганических веществ ИГХТУ

Ильин А.П.

д.х.н., профессор кафедры органической и физической химии ИвГУ

Клюев М.В.

Организационный комитет конференции:

к.х.н., научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ

Прозоров Д.А.

к.т.н., научный сотрудник кафедры технологии неорганических веществ

Румянцев Р.Н.

к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ

Ильин А.А.

к.х.н., научный сотрудник физической и коллоидной химии ИГХТУ

Афинеевский А.В.

к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ

Лукин М.В.

д.х.н., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии ИГХТУ

Шлыков С.А.

д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ

Лефедова О.В.

д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ

Смирнов Н.Н.

СПОНСОРЫ

**ООО «Современное
лабораторное оборудование»
(ООО «СОЛО»)**

Контакты:

630128, г. Новосибирск, ул.

Николаева, 13

+7(383) 363-31-29, 286-15-16

Факс: (383) 336-18-09

Эл. почта: info@sovlab.su

<http://sovlab.su>

ООО "СИ-ЛАБ"

Контакты:

107150, г. Москва ул. Бойцовая, д. 27,

офис 217

+7 (495) 739-58-55

+7 (495) 739-58-56

info@sy-lab.ru

<http://www.sy-lab.ru>

указывает на то, что такие прямые эмульсии стабилизируются растворимыми в воде комплексами ГН/ЦТАБ и неустойчивы в присутствии крупных агрегатов ГН/ЦТАБ.

Таким образом, установлено, что поверхностные реологические характеристики, оптические свойства и устойчивость эмульсий, стабилизированных смесями ГН/ЦТАБ, определяются соотношением компонентов системы. Варьируя соотношение компонентов в смесях ГН/ЦТАБ, учитывая свойства солей гуминовых кислот и ЦТАБ и особенности их взаимодействий при образовании комплексов, можно получать устойчивые эмульсии.

Литература

1. Langevin D. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. V. 147-148. P. 170.
2. McLoughlin D., Langevin D. // *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004. V. 250. P. 79.
3. Ishiguro M., Tan W., Koopal L.K. // *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. V. 306. P. 29.
4. Guo-Ping Sheng, Meng-Lin Zhang, Han-Qing Yu // *J. Colloid Interface Sci*. 2009. V. 331. P. 15.
5. Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А // *Коллоид. журн.* 2001. Т. 63. № 5. С. 706.
6. Shang Ch., Rice J.A. // *J. Colloid Interface Sci*. 2007. V. 305. P. 57.
7. Русанов А.И., Прохоров В.А. *Межфазная тензиометрия*. СПб: Химия, 1994. 400 с.
8. Langevin D. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001. V. 89-90. P. 467.

ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ ФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ НА МАГНИТНЫХ ОКСИДАХ ЖЕЛЕЗА

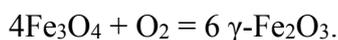
*А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, А. Ю. Журавлева, В.И. Корнев
Удмуртский государственный университет, г. Ижевск*

Среди множества неорганических природных и синтетических сорбентов, применяемых в процессах сорбции, разделения и концентрирования в различных средах, в настоящее время особый интерес вызывает изучение возможности использования нанопорошков и, в частности, наночастиц магнитных оксидов железа (МОЖ) (маггемит, магнетит). Они достаточно широко распространены в природной среде и обладают такими уникальными свойствами как развитая удельная поверхность, магнетизм, способность к регенерации, низкая стоимость. Кроме того, данные соединения являются перспективными в качестве носителей для модифицирования различными органическими соединениями при получении новых сорбционных материалов. Одним из подходов к модифицированию их поверхности может служить применение органических соединений, способных образовывать хелатные комплексы с атомами металлов, и содержащих функциональные группы, не участвующие в образовании комплекса. Представляет теоретический и практический интерес изучение возможности гетерогенизации на их поверхности фосфорорганических комплексов (ФК), обладающих высокой сорбционной способностью по отношению к различным неорганическим фазам за счет наличия в их структуре $-PO(OH)_2$ групп [1-3].

В настоящей работе представлены результаты исследования по модифицированию МОЖ (магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma-Fe_2O_3$) такими представителями фосфоновых комплексов как нитрил(триметиленфосфоновая) кислота (НТФ), 1-оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (ФБТК), гидроксипропилендифосфоновая кислота (ГЭИДФ) (табл.1).

Используемые в работе препараты МОЖ были синтезированы по общепринятым методикам. Получение магнетита проводили путем окисления соли $Fe(II)$ в щелочной среде при $90^\circ C$:

$3FeSO_4 \cdot 7H_2O + KNO_3 + 6KOH = Fe_3O_4 + KNO_2 + 24H_2O + 3K_2SO_4$. Полученный осадок черного цвета после многократного промывания дистиллированной водой сушили при $75^\circ C$. Маггемит был получен из магнетита путем окисления на воздухе при $250^\circ C$ в течении 2 ч:



Модифицирование поверхности МОЖ проводили путем обработки сорбентов (0,4 г) раствором ФК с концентрацией (20 ммоль/дм³) при рН=5–6 (НТФ, ОЭДФ) и рН=2–3 (ГЭИДФ, ФБТК) в течение 30 мин, после чего модифицированные сорбенты промывали водой и сушили на воздухе. Содержание ФК на поверхности оценивали по данным потенциометрического

Таблица 1. Структура изучаемых комплексонов и константы устойчивости нормальных комплексонов Cu^{2+} (25⁰С, I=0,1)

Комплексон	Формула	$\lg\beta(\text{CuL}^{2-n})$
Оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФ, HEDP) H_4Hedp	$\begin{array}{c} \text{PO(OH)}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{PO(OH)}_2 \end{array}$	12,5
Нитрилтриметиленфосфовая кислота (НТФ, NTMP) H_6Ntmp	$\begin{array}{c} (\text{HO})_2\text{OP} \\ \\ \text{N} \\ \\ (\text{HO})_2\text{OP} \end{array}$	17,8
2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (ФБТК, PBTC) H_5Pbtc	$\begin{array}{c} \text{PO(OH)}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	10,1
Гидроксиэтилениминодифосфовая кислота (ГЭИДФ, HEIDPH) H_4Heidp	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{N} \\ \\ (\text{HO})_2\text{OP} \end{array}$	11,6

титрования и термического анализа модифицированных образцов. Концентрация модификаторов на поверхности варьировалась в пределах 0,12-0,29 ммоль ФК/г. Эксперименты по десорбции ФК с поверхности МОЖ раствором фоновой электролита (KNO_3 , I=0,1, 30 мин) показали, что модифицирующее покрытие стабильно в диапазоне рН=2–7. Удельная площадь поверхности МОЖ, определенная по изотермам низкотемпературной сорбции азота четырехточечным методом БЭТ, равна: $S_{\text{уд Fe}_3\text{O}_4}=15,6-36,8 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}=22,5-35,7 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для характеристики изменений, связанных с хемосорбцией на поверхности МОЖ комплексонов, были использованы методы ИК-спектроскопии, термического анализа и кислотно-основного титрования сорбентов (рис.1-3).

По результатам измерения ИК-спектров исходных и модифицированных образцов установлено, что помимо характерных пиков при 580 см⁻¹ (магнетит) и 550 и 630 см⁻¹ (маггемит) (валентные колебания связи Fe–O) на спектрах наблюдается усиление поглощения в области 900-1250 см⁻¹, что может указывать на появление на поверхности депротонированных фосфовых групп (валентные колебания связи P=O при 1200–1100 см⁻¹ и валентные симметричные и ассиметричные колебания O–P–O при 1015 и 940 см⁻¹) (рис.1).

Термогравиметрические кривые, характеризующие изменение массы образца при нагревании и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, указывающие на тепловые эффекты, вызванные химическими и фазовыми превращениями в ходе нагрева, также имеют некоторые различия для исходных и модифицированных сорбентов (рис.2, табл.2). Уменьшение массы образцов при температурах ниже 200⁰С обусловлено удалением слабосвязанной воды. Для всех модифицированных сорбентов при 290-305⁰С наблюдается ярко выраженный экзо-пик, связанный с разложением фосфонатов с образованием

различных amino- и иминофосфоновых, а также неорганических (фосфористой и фосфорной) кислот.

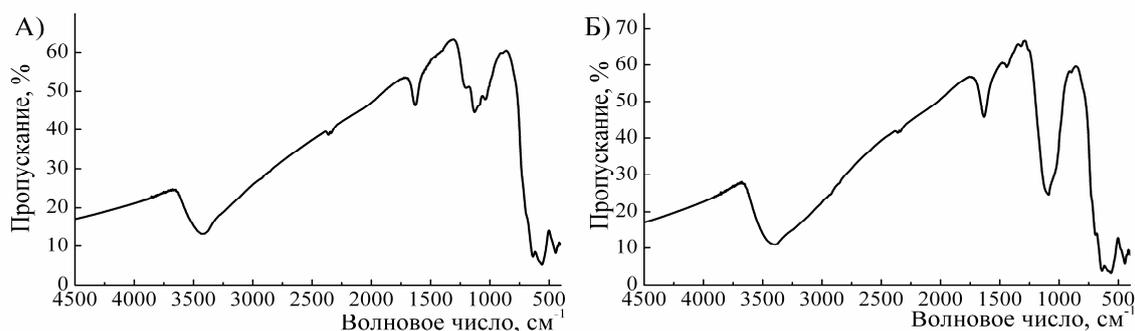


Рис.1. ИК-спектры маггемита (А), НТФ- модифицированного маггемита (Б)

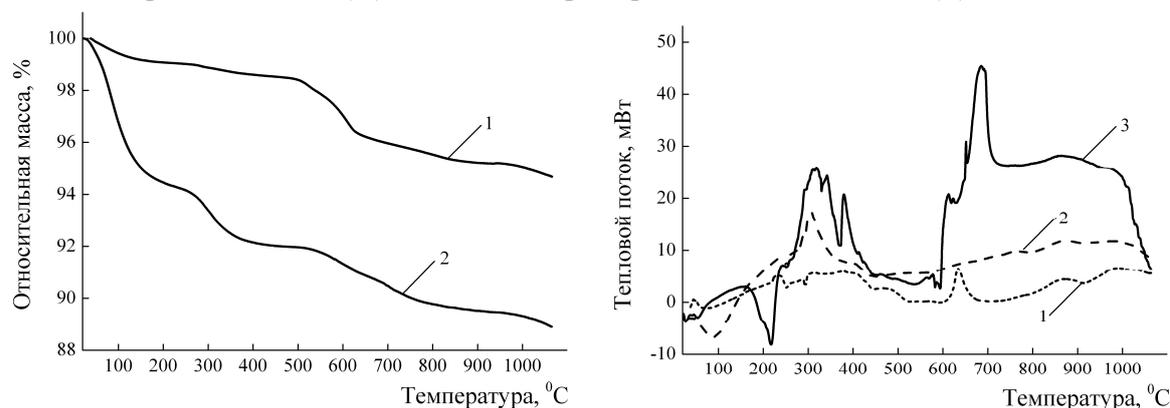


Рис. 2. Кривые термического анализа маггемита (1), НТФ-модифицированного маггемита (2), НТФ (3).

Таблица 2. Результаты термического анализа исходных и модифицированных образцов МОЖ

Образец	Потеря массы при $T < 200^{\circ}\text{C}$, %	Температура начала разложения ФК, $^{\circ}\text{C}$	Потеря массы при разложении ФК, %	Общая потеря массы, %
Fe_3O_4	~ 1,0	-	-	~ 7,5
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~ 1,0	-	-	~ 5,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ОЭДФ}$	~ 3,4	290	~ 6,4	~ 9,8
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{НТФ}$	~ 5,0	305	~ 6,0	~ 11,0
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ГЭИДФ}$	~ 1,3	300	~ 4,3	~ 5,6
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{ФБТК}$	~ 2,7	300	~ 4,0	~ 6,8

Кривые кислотно-основного титрования немодифицированных МОЖ (рис.3) указывают на наличие на его поверхности достаточно сильных кислотных центров $\equiv\text{FeOH}_2^+$, образующихся в ходе гидратации поверхности этих оксидов. При титровании ФК-МОЖ кривые значительно смещаются в более щелочную область, что свидетельствует о закреплении ФК за счет образования прочных ковалентных связей с оксидами железа (III) посредством одной или нескольких фосфоновых групп $-\text{PO}(\text{OH})_2$ (рис.4).

При исследовании сорбционных свойств модифицированных МОЖ по отношению к катионам Cu^{2+} было установлено, что на модифицированных и «чистых» сорбентах сорбция повышается с ростом pH раствора (рис.5). Сопоставление степени сорбции катионов ТМ от кислотности среды для исходного и НТФ-модифицированного МОЖ показывает, что на всех модифицированных сорбентах наблюдается смещение сорбционной кривой в кислую область, что говорит об увеличении устойчивости сорбированного состояния. Подобные же закономерности были установлены и для сорбции катионов Cd^{2+} . В случае же с ГЭИДФ-модифицированным маггемитом, напротив, сорбция катионов Cu^{2+} даже несколько падает по сравнению с «чистым» сорбентом. Причинами такого различия могут являться число свободных для связывания металла функциональных групп комплексона на поверхности, а

также величина константы устойчивости комплексона металла с данным комплексом в растворе (рис.4, табл.1). Так, устойчивость комплексонов Cu^{2+} с НТФ гораздо больше, чем с ОЭДФ, ГЭИДФ и ФБТК, поэтому сорбирующее действие НТФ-МОЖ выражено сильнее. Однако, в случае гетерогенезации ФБТК на поверхности оксидов можно ожидать увеличения сорбции катионов металла по сравнению с исходными сорбентами (за счет наличия в структуре поверхностно-связанного комплекса трех свободных карбоксильных групп – COOH), что и наблюдалось для ФБТК-модифицированного гетита (рис.5).

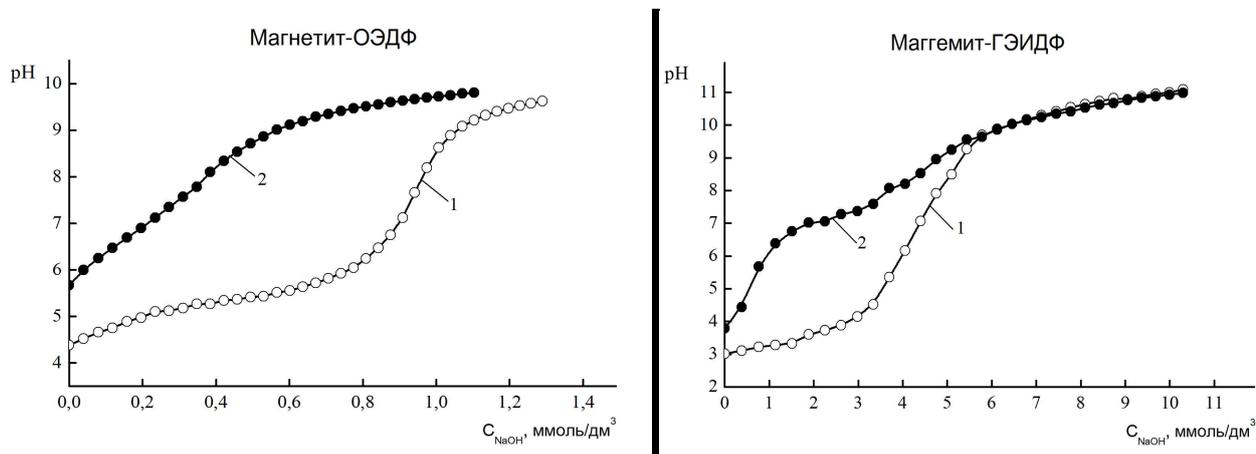


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования суспензий МОЖ (1) и ФК-модифицированных МОЖ (2). $C_{\text{магнетит}}=1 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{маггемит}} = 10 \text{ г/дм}^3$

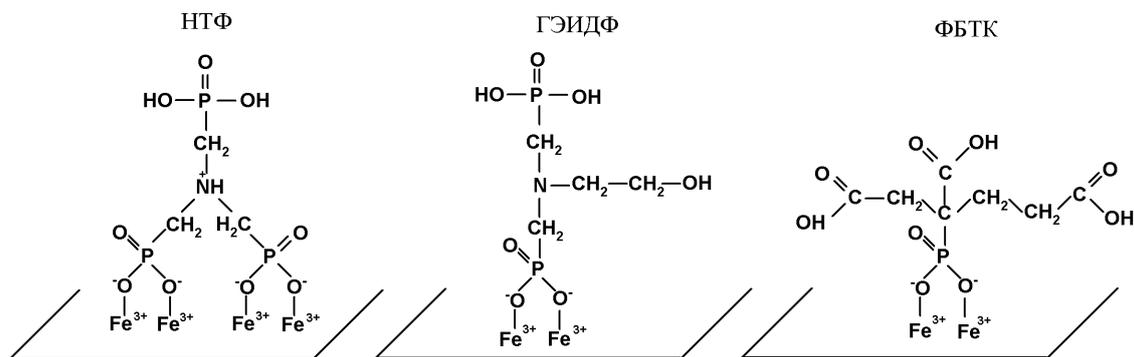


Рис.4. Возможные схемы связывания ФК с поверхностью МОЖ

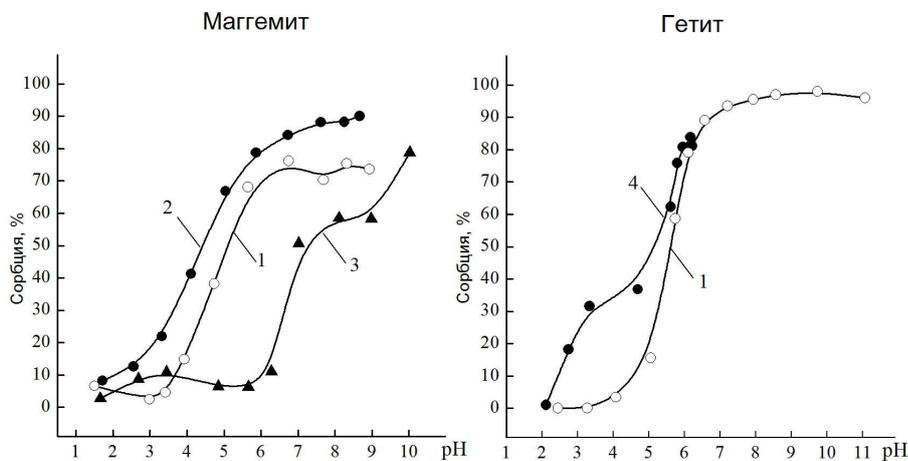


Рис.5. Зависимость степени сорбции Cu^{2+} маггемитом/гетитом(1) и ФК-модифицированным маггемитом/гетитом (2-НТФ, 3-ГЭИДФ, 4-ФБТК) от кислотности среды. $C_{\text{ТМ}}=10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $C_{\text{сорбент}}=1 \text{ г/дм}^3$, $I=0,1$

Таким образом, в ходе работы была показана принципиальная возможность гетерогенизации поверхности МОЖ (магнетит, маггемит) хелатирующими лигандами на основе фосфорорганических комплексонов, а также возможность их дальнейшего применения с целью извлечения катионов металлов из жидких сред. Сорбционная эффективность ФК-модифицированных оксидов железа определяется строением и комплексообразующими свойствами ФК в растворе. Чем больше число свободных функциональных групп ФК на поверхности МОЖ и чем выше устойчивость комплексоната металла в растворе, тем выше степень извлечения ионов металла из раствора модифицированными сорбентами.

Литература

1. Nowack B., Stone A.T. The Influence of Metal Ions on the Adsorption of Phosphonates onto Goethite // Environ. Sci. Technol. 1999. Vol. 3. P. 3627-3633.
2. Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Рабинович Ю.В., Корнев В.И. Комплексоны как реагенты для демеетализации загрязненных седиментов // Журнал прикладной химии. 2014. Т.87. Вып.10. С. 1421-1428.
3. Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Колида Ю.Я., Корнев В.И. Применение модифицированных фосфоновым комплексоном магнитных оксидов железа для сорбции катионов тяжелых металлов// Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 6. С. 280-289.

АДСОРБЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ РАСТВОР – ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Е.А. Стрельцова, А.А. Мазурик

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) на твердых адсорбентах имеет практическое и теоретическое значение [1, 2]. Это обусловлено тем, что в водных растворах ПАВ ведут себя совсем иначе, чем большинство растворимых в воде веществ. Во-первых, в результате адсорбции ПАВ свойства границы раздела фаз изменяются при более низких концентрациях по сравнению с другими веществами, не проявляющими поверхностную активность. Во-вторых, вследствие кооперативной самоассоциации в разбавленном водном растворе в узком интервале концентраций происходит агрегация ПАВ с образованием мицелл, способных модифицировать твердые поверхности [3].

В данном сообщении представлены результаты систематического изучения адсорбции анионного (АПАВ), катионного ПАВ (КПАВ) и неионогенных ПАВ (НПАВ) на низкоэнергетической поверхности парафина из водных растворов.

Объектами исследования служили: АПАВ – додецилсульфат натрия (ДДСН), КПАВ – хлорид додециламмония (ХДДА) и НПАВ – Твины со средним числом оксиэтильных групп 20 – Твин-40 (оксиэтильный монопальмитат сорбитана), Твин-60 (оксиэтильный моностеарат сорбитана) и Твин-80 (оксиэтильный моноолеат сорбитана). В качестве адсорбента использовали 1 % водную суспензию парафина.

Для описания процесса адсорбции и взаимодействия ДДСН, ХДДА и Твинов на поверхности парафина была проведена оценка применимости различных уравнений адсорбции (уравнения Темкина, Фрейндлиха, Лэнгмюра, Хилла–де Бура, а также уравнения Гильдебранда, полученного в рамках решеточной модели), к описанию экспериментальных изотерм адсорбции [4, 5].

Установлено, что уравнение изотермы Лэнгмюра практически полностью описывает экспериментально полученные изотермы адсорбции ДДСН, ХДДА и Твинов поверхностью парафина. Остальные уравнения изотерм адсорбции позволяют определить область концентраций, которые являются наиболее информативными для получения основных параметров процесса адсорбции, установления его механизма и предположения о возможном