

УДК 541.11

Н. Усенко, канд. хім. наук,
 Н. Котова, канд. хім. наук, nkotova61@gmail.com
 КНУ імені Тараса Шевченка
 М. Іванов, канд. хім. наук
 Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ
 Н. Головата, канд. хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка

ТЕРМОХІМІЯ СПЛАВОУТВОРЕННЯ ФЕРУМУ ІЗ СТИБІЄМ: ЕКСПЕРИМЕНТ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

Методом високотемпературної калориметрії в ізоперіболічному режимі визначено термодинамічні властивості рідких сплавів подвійної системи Fe-Sb. Дослідження парціальних ентальпій змішування виконано при 1723-1820 К у середовищі чистого гелію. Показано, що вивчені розплави цієї системи утворюються із незначним виділенням теплоти і характеризуються дуже малими екзотермічними теплотами змішування ($\Delta_m H_{\min} = -2,3 \pm 0,2$ кДж·моль⁻¹ при мольній частці стибію 0,5), що свідчить про слабку хімічну взаємодію між компонентами у розплавах феруму із стибієм. Розраховано ентальпії змішування для всього концентраційного інтервалу за моделлю "оточеного атому" та теорією ідеального асоційованого розчину (MIAP). Показано, що застосування і моделі "оточеного атома", і моделі ідеального асоційованого розчину для металічних систем аналогічного типу є досить успішним. Цей факт надає можливість широкого використання їх для прогнозування термодинамічних властивостей складних в експериментальному відношенні об'єктів.

Ключові слова: ферум, стибій, високотемпературна калориметрія, ентальпії змішування, модель "оточеного атома", теорія ідеального асоційованого розчину

Вступ. Фізико-хімічні властивості сплавів перехідних і рідкісноземельних металів із стибієм, що демонструють унікальні термоелектричні та магнітні властивості, систематично досліджуються останнім часом. Так, антимоніди перехідних металів є компонентами нового класу напівпровідників, яким притаманні цікаві фізичні властивості: магнітне упорядкування, низька теплопровідність, значний коефіцієнт Зеебека та велетенський магнітний опір [1]. Магнітні властивості рідких сплавів Fe-Sb нещодавно досліджували автори [2]. Увагу дослідників привертала також феромагнітні властивості аморфних сплавів цієї системи [3].

Достовірна інформація щодо термодинамічних властивостей рідких сплавів системи Fe-Sb є необхідною для встановлення фазового складу в залежності від температури для багатоконпонентних систем, що утворюються за участю вказаних елементів.

На діаграмі стану системи Fe-Sb наявні дві інтерметалідних фази: ε-FeSb, що плавиться конгруентно і характеризується широкою областю гомогенності, та FeSb₂, що плавиться інконгруентно [4]. Дослідження термодинамічних властивостей сплавів Fe-Sb сконцентровані, в-основному, на визначенні властивостей твердих фаз зазначеного вище складу. Автори досліджень [5-7] використовували різні варіанти калориметричних методик та отримали результати, що непогано узгоджуються між собою. В цілому для твердих фаз можна орієнтуватись на отримані нещодавно дані [7], згідно з якими ентальпії утворення фаз становлять відповідно

$\Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}_{0,55}\text{Sb}_{0,45}) = -5,1 \pm 0,4$ та $\Delta_f H_{298}^0(\text{Fe}_{0,333}\text{Sb}_{0,667}) = -11,8 \pm 0,9$ кДж·моль⁻¹. В роботі [8] методом Кнудсена та в роботі [9] методом ЕРС досліджували активності компонентів твердих сплавів Fe-Sb, для яких було виявлено невеликі додатні відхилення від закону Рауля при температурах 900–1150 К.

Що стосується рідких сплавів, то для них невеликі, також додатні, відхилення від ідеальності було отримано в обмежених концентраційних інтервалах як для Sb (у роботі [9] при 1823 К у концентраційному інтервалі 0–4 % ат. Sb), так і для Fe (у роботі [7] при температурах 900–1100 К у концентраційному інтервалі 75–99 ат% Sb). Автори [10] наводять також розраховане значення $-4,2$ кДж·моль⁻¹ для ентальпії утворення рідкого сплаву складу (0,75Fe+0,25Sb).

Прийняті на даний момент термодинамічні властивості для рідких сплавів системи Fe-Sb при 1823 К представ-

лено в довіднику [11]. Так, значення екстремальних величин ентальпій, наведених в цій роботі, такі: $\Delta_m H^{extr} = -6,2$ кДж·моль⁻¹ при $x_{\text{Sb}} = 0,4$; $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^{\infty} = -5,3$ кДж·моль⁻¹; $\Delta \bar{H}_{\text{Sb}}^{\infty} = -35,8$ кДж·моль⁻¹. Проте, слід зазначити, що ці дані отримано на підставі проведеної авторами [12] термодинамічної оптимізації, що базувалась на застосуванні до опису рідких і твердих розчинів цієї системи моделі регулярного розчину (для рідкої фази було використано активності, визначені в [9] при 1823 К та [10] від 900 до 1141 К).

З аналізу літературних даних можна зробити висновок, що надійні експериментальні термодинамічні дані для всього інтервалу складу розплавів системи Fe-Sb відсутні. В той же час такі дані є необхідними для виконання оптимізаційних термодинамічних розрахунків в багатоконпонентних системах, що містять Fe та Sb. Тому в даній роботі методом ізоперіболічної калориметрії проведено визначення ентальпій змішування рідких сплавів подвійної Fe-Sb системи у всьому концентраційному інтервалі.

Об'єкти та методи дослідження. Сплави заліза та стибію, як відомо, дуже важко вивчати внаслідок високої температури плавлення феруму та високого тиску насиченої пари стибію. Експерименти в системі проводились з використанням високотемпературного ізоперіболічного калориметру в захисній атмосфері гелію при тиску 10⁵ Па та температурах 1723-1820 К. Апаратура і методика проведення експерименту аналогічні застосовуваним у більш ранніх дослідженнях [13].

Чистота використаних металів була 99,95 % для Fe та 99,99% для Sb. Зразки феруму переплавлялись у вакуумі в тиглях з оксиду алюмінію при 1850 К.

Парціальні теплоти змішування компонентів в подвійних розплавах Fe-Sb вимірювались в процесі послідовного введення зразка металу при 298 К до ванни з рідким металом. У кожній експериментальній серії зразки металів незначної маси (в межах 0,01-0,03 г) скидалися до калориметричної ванни (рідкий метал). Початкова маса металу у ванні складала приблизно 2–3 г. Зміна концентрації сплаву після кожної добавки становила менше 1,5 ат. %. Отже, ми визначали парціальні молярні ентальпії з достатньою точністю.

Експериментальний метод зазначений на вимірюванні різниці температур ΔT (визначення температури проводились з застосуванням термопари WRe5/WRe20) між

зразком та еталонним зразком (тиглем, що вміщував Мо або W), нанесеної на графік як функції від часу релаксації температури (t). Подробиці експериментів, методика калібрування та процедури обчислення були такими ж, як описано в роботі [13].

Результуючий тепловий баланс для ендотермічних ефектів описується таким рівнянням:

$$k \int \Delta T(t) dt = \Delta H_{i,298}^T + \Delta \bar{H}_i \quad (1)$$

де k – молярна термічна константа калориметру; $\Delta H_{i,298}^T$ – стандартна ентальпія нагрівання зразків (на 1 моль металу, скинутого до ванни) від 298 К до температури рідини у ванні, запозичена з [14]; $\Delta \bar{H}_i$ – вимірювана парціальна молярна ентальпія змішування i -того компонента. Значення стандартної ентальпії нагрівання металів, що використовувалося в експериментах, також могло містити як внесок ентальпію плавлення компонента (у випадку Fe), якщо температура плавлення була вищою за температуру експерименту. За стандартний стан приймався стан рідких компонентів.

Масив експериментальних даних $\Delta \bar{H}_i$ для кожного компонента оброблявся статистично (у вигляді парціальної α -функції, визначеної як $\alpha_i = \Delta \bar{H}_i(1-x_i)^{-2}$) за методом найменших квадратів з використанням ортогональних поліномів Форсайта [15], які на заключному етапі перетворювались у степеневі. Процедура обчислення, яка базується на рівнянні Гіббса-Дюгема, дозволяє отримувати згладжені значення обох парціальних для компонентів та інтегральної ентальпії змішування з довірчими інтервалами, що дорівнюють подвоєному стандартному відхиленню відповідної апроксимуючої α -функції. Для отримання самоузгодженого виразу для вимірюваних парціальних ентальпій для всього складу дві гілки інтегральної α -функції ($\alpha = \Delta_m H \cdot x_i^{-1}(1-x_i)^{-1}$) обробляли сумісно з обох сторін чистих компонентів для отримання за методом найменших квадратів найбільш оптимальної згладжуючої кривої.

Результати та їх обговорення. Експериментальні величини ентальпії змішування рідких сплавів Fe-Sb виміряні у всьому концентраційному інтервалі при 1723-1820 К. При визначенні парціальної ентальпії змішування стибію при температурі дослідів 1820 К спостерігалось помітне випаровування Sb (до 7 % мас.), цей факт враховано при розрахунках концентрації розплаву (стандартний стан Fe – переохолоджений рідкий). Виміри парціальної ентальпії змішування феруму проведено при нижчій температурі (1723 К), тому випаровування Sb було помірним (~ 3 % мас.), що також враховано при визначенні складу розплаву.

Отримане інтерполяційне рівняння для концентраційної залежності інтегральної ентальпії змішування розплавів системи Fe-Sb при 1723-1820 К для всієї області концентрацій має наступний вигляд, кДж·моль⁻¹:

$$\begin{aligned} \Delta_m H_{Fe-Sb} = & x_{Sb}(1-x_{Sb}) \cdot \\ & (-7,21 - 2,90x_{Sb} - 24,43x_{Sb}^2 + \\ & + 75,19x_{Sb}^3 - 72,12x_{Sb}^4 + 23,32x_{Sb}^5). \end{aligned} \quad (2)$$

На рис. 1 наведено масиви експериментальних точок та показано отримані криві, що апроксимують концентраційну залежності ентальпії змішування в розплавах системи Fe-Sb.

Самоузгоджені парціальні для обох компонентів та інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів системи Fe-Sb представлені в таблиці.

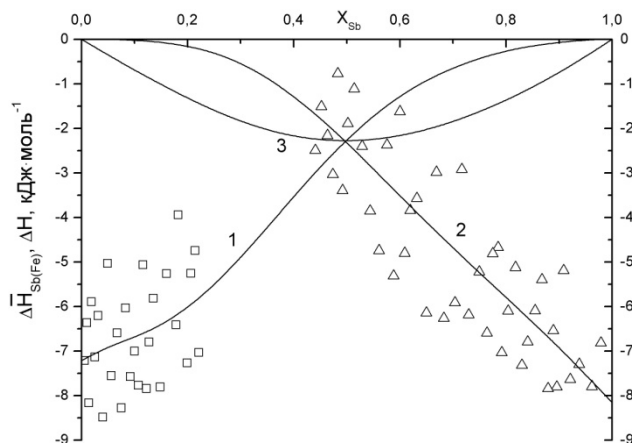


Рис. 1. Ентальпії змішування розплавів системи Fe-Sb при 1723-1820 К: суцільні криві – розраховані самоузгоджені значення (1 – $\Delta \bar{H}_{Sb}$; 2 – $\Delta \bar{H}_{Fe}$; 3 – $\Delta_m H$); квадрати та трикутники – експериментальні дані

Таблиця
Ентальпії змішування рідких сплавів системи Fe-Sb при 1723-1820 К, кДж·моль⁻¹

x_{Sb}	$\Delta \bar{H}_{Sb}$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{оточ. атом}$	$\Delta_m H_{МИАР}$
0.0	-7,2±1,0	0	0	0	0
0.1	-6,7±0,5	-0,02±0,06	-0,7±0,1	-0,7	-0,7
0.2	-6,0±0,6	-0,2±0,10	-1,3±0,2	-1,4	-1,3
0.3*	-4,9	-0,5	-1,8	-1,8	-1,8
0.4*	-3,5	-1,3	-2,2	-2,1	-2,2
0.5	-2,3±0,2	-2,3±0,2	-2,3±0,2	-2,2	-2,3
0.6	-1,3±0,1	-3,5±0,3	-2,2±0,2	-2,2	-2,2
0.7	-0,6±0,1	-4,7±0,4	-1,9±0,2	-1,9	-1,9
0.8	-0,3±0,1	-5,8±0,6	-1,4±0,2	-1,5	-1,4
0.9	-0,1±0,03	-6,9±0,7	-0,8±0,1	-0,9	-0,8
1.0	0	-8,2±0,9	0	0	0

*проектрапольовані значення

Як видно з таблиці, інтегральна ентальпія змішування розплавів системи Fe-Sb є досить незначною екзотермічною величиною і досягає мінімуму в $-2,3 \pm 0,2$ кДж·моль⁻¹ при еквіатомному складі.

З приводу результатів для системи Fe-Sb є певний сенс докладно порівняти ентальпії змішування розплавів цієї системи, визначені нами безпосередньо з калориметричного експерименту (класичного прямого методу визначення цих величин) та наведені в довіднику [11]. Останні отримано виходячи з проведеної у [12] термодинамічної оптимізації цієї системи із застосуванням даних для твердих фаз, а потім для рідкого стану було розраховано всі термохімічні функції змішування та активності обох елементів при 1823 К.

На рис. 2 наведено результати порівняння отриманих нами при 1723-1820 К ентальпії змішування та розрахованих в [11] при 1823 К.

Дані рис. 2 показують, що термохімічні властивості, визначені нами та в [11], абсолютно не узгоджуються між собою ні за величинами, ні за розташуванням екстремумів функції. Так, в [11] мінімум ентальпії припадає на $x_{Sb} = 0,4$, за нашими даними – на $x_{Sb} = 0,5$, що більше відповідає наявній діаграмі стану цієї системи, де в межах $x_{Sb} = 0,45-0,5$ існує фаза ϵ -FeSb, що конгруентно плавиться вже при температурі 1292 К. Щоправда, можна відзначити певну відповідність для складу FeSb між значенням інтегральної ентальпії, наведеної в [11] та визначеної в роботі [7] ентальпії утворення відповідної твердої фази.

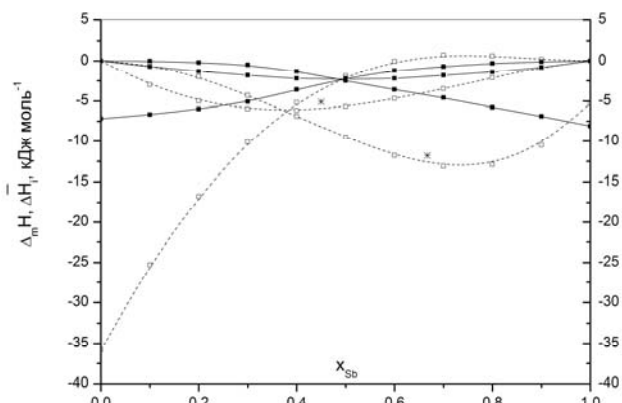


Рис. 2. Порівняння ентальпій змішування розплавів системи Fe-Sb, отриманих в дійсній роботі при 1723–1820 К (суцільні лінії з чорними квадратами) та в [11] при 1823 К (пунктирні лінії з білими квадратами); * – ентальпії утворення фаз ϵ -FeSb та FeSb₂ за [7]

Таким чином, визначення термодинамічних функцій рідких сплавів розрахунковими методами [11, 12], в основі яких покладено дані для твердих фаз та значення активностей компонентів рідких сплавів у обмежених концентраційних інтервалах ([9] та [10]), не є достатньо достовірним і перевагу слід віддати даним, отриманим безпосередньо з експерименту.

Встановлення термодинамічних властивостей елементів, сполук, фаз, розчинів при високих температурах є складним експериментальним завданням, що потребує значних матеріальних, енергетичних і трудових затрат. Крім того, багато сплавів систем, що використовують на практиці, є тугоплавкими. Тому розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних сплавів є надзвичайно важливим завданням, оскільки має суттєво зменшити витрати для встановлення цієї важливої інформації. Наш досвід показав, що для моделювання властивостей у недосліджених концентраційних областях має сенс застосовувати ті моделі, які базуються на обмеженій кількості експериментальних даних з метою інтерполяції властивостей на всю область концентрацій (наприклад, метод "оточеного атому"). З використанням моделі "оточеного атому" на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка було розроблено методику розрахунку ентальпій змішування бінарних рідких металічних сплавів в усій області концентрацій за експериментальними даними в обмежених областях складів [16]. Зокрема, було створено програми, які на основі застосування ітераційного методу дозволяють розраховувати ентальпії змішування в усій області концентрацій за двома експериментальними значеннями цієї величини або парціальними ентальпіями змішування двох компонентів при нескінченному розведенні.

Також було проведено моделювання термохімічних властивостей розплавів цієї системи з використанням одного з варіантів теорії асоційованих розчинів [17], а саме моделі ідеального асоційованого розчину (MIAP). Ця модель дозволяє застосовувати два дуже важливі наближення: рівність активностей компонентів у розплаві мольним долям відповідних мономерів та неза-

лежність констант рівноваги від аналітичної концентрації компонентів системи.

Так, ми розрахували інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Fe-Sb в усій області концентрацій за двома зазначеними методами ($\Delta_m H_{\text{оточ. атом}}$, $\Delta_m H_{\text{MIAP}}$) (для розрахунку за MIAP ми постулювали існування у розплаві асоціату FeSb) та порівняли отримані результати з експериментальними ($\Delta_m H$) (таблиця). Як видно з таблиці, для розплавів системи Fe-Sb ентальпії змішування, експериментальні та визначені за моделями "оточеного атому" та MIAP, практично співпадають, і різниця між розрахованими та експериментальними значеннями не перевищує похибку калориметричного експерименту, що зазвичай приймається рівною 10 %. Тому ці дві моделі є прийнятними для проведення розрахунків в системі Fe-Sb, а також в системах, аналогічних за складом компонентів.

Висновки. Ентальпії змішування рідких сплавів подвійної системи Fe-Sb визначено у всьому концентраційному інтервалі методом ізопериметричної високотемпературної калориметрії при 1723-1820 К. Ентальпія змішування цих розплавів характеризується незначними від'ємними величинами: $\Delta_m H_{\text{min}} = -2,3 \pm 0,2$ кДж·моль⁻¹ при 50 ат. % стибію.

Показано, що застосування і моделі "оточеного атому", і моделі ідеального асоційованого розчину для металічних систем аналогічного типу є досить успішним, що дає можливість досить широкого використання її для прогнозування термохімічних властивостей складних в експериментальному відношенні об'єктів.

Список використаних джерел

1. Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K. Science, 1996, 272(5266), 1325–1328.
2. Satoru O., Shuta T., Tatsuya O. J. Phys. Soc. Jpn., 2012, 81(11), 114714–114719.
3. Xiao G., Chie C.L. J. Magn. Magn. Mater., 1986, 54(1), 241–242.
4. Massalski T.B. (Ed.) Binary Alloy Phase Diagrams. 1-st ed., ASM International, Metals Park, OH, 1986, 2224 p.
5. Körber F., Oelsen W. Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, 1937, 19, 209–219.
6. Predel B., Vogelbein W. Thermochim. Acta, 1978, 24(1), 155–165.
7. Boa D., Hassam S., Rogez J., Kotchi K.P. J. Alloys Compd., 2004, 365, 228–232.
8. Dynan J., Miller E. J. Chem. Thermodyn., 1975, 7, 12, 1163–1172.
9. Tomilin A. IAEA-Conference Proceedings – Radioisotopes in the Physical Science and Industry, 1, Copengagen, 1960, 225–233.
10. Вечер А.А., Гейдерих В.А., Герасимов Я.И. Журнал физической химии, 1961, 35(7), 1579–1585.
11. Vecher A.A., Geiderich V.A., Gerasimov Ya.I. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1961, 35(7), 1579–1585.
12. Franke P., Neuschütz D. Fe-Sb (Iron – Antimony). Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1 Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry, 2007, 19B5, 1–3.
13. Pei B., Björkman B., Sundman B., Jansson B. Calphad, 1995, 19(1), 1–15.
14. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Berezutski V. Int. J. Mater. Res., 2013, 104(1), 46–50.
15. Dinsdale A.T. Calphad, 1991, 15, 317–425.
16. Bale C.W., Pelton A.D. Metall. Trans., 1974, 5, 2323–2337.
17. Баталин Г.И., Белобородова Е.А. Журнал физической химии, 1971, 45(8), 1954–1960.
18. Batalin G.I., Bieloborodova E.A. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1971, 45, 8, 1954–1960.
19. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green and Co. London – New-York – Toronto, 1954, 502 p.

Надійшла до редколегії 28.04.15

Н. Усенко, канд. хім. наук, Н. Котова, канд. хім. наук, nkotova61@gmail.com
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
 М. Іванов, канд. хім. наук
 Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАНУ, Київ
 Н. Головатая, канд. хім. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ТЕРМОХІМІЯ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА С СУРЬМОЙ: ЕКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме определены термохимические свойства жидких сплавов двойной системы Fe-Sb. Исследование парциальных энтальпий смешения выполнено при 1723-1820 К. Показано, что изученные расплавы этой системы образуются с незначительным выделением теплоты и характеризуются очень малыми экзотермическими теплотами смешения ($\Delta_m H_{\min} = -2,3 \pm 0,2$ кДж·моль⁻¹ при мольной доле сурьмы 0,5), что свидетельствует о слабом химическом взаимодействии между компонентами в расплавах железа с сурьмой. Рассчитаны энтальпии смешения для всего концентрационного интервала по модели "окруженного атома" и по модели идеального ассоциированного раствора (МИАР). Показано, что применение и модели "окруженного атома", и модели идеального ассоциированного раствора для металлических систем аналогичного типа является достаточно успешным. Это дает возможность широкого использования их для прогнозирования термохимических свойств сложных в экспериментальном отношении объектов.

Ключевые слова: железо, сурьма, высокотемпературная калориметрия, энтальпии смешения, модель "окруженного атома", модель идеального ассоциированного раствора

N. Usenko, PhD, N. Kotova, PhD, nkotova61@gmail.com
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
 M. Ivanov, PhD
 Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv
 N. Golovata, PhD
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THERMOCHEMISTRY OF FORMATION OF IRON AND ANTIMONY ALLOYS: EXPERIMENT AND MODELING

The thermochemical properties of binary liquid Fe-Sb alloys were determined by high temperature isoperibolic calorimetry. The determination of the partial enthalpies of mixing was carried out at 1723-1820 K in purified helium medium. It is shown that the process of alloying formation is accompanied by slight heat effects. The minimum value of the integral enthalpy of mixing ($\Delta_m H_{\min}$) in the Fe-Sb system is evaluated to be (-2.3 ± 0.2) kJ·mol⁻¹ at mole fraction of antimony equal to 0.5. The values of partial enthalpies for components at infinite dilution are equal to (-8.2 ± 0.9) kJ·mol⁻¹ for iron and (-7.2 ± 1.0) kJ·mol⁻¹ for antimony. These facts indicate a weak chemical interaction between the components of investigated alloys of iron with antimony due to the great size difference of the components. It is found that estimations of thermodynamic properties of liquid alloys based on the data for solid phases are not sufficiently reliable. Preference should be given to data obtained directly from the experiment. The simulation of mixing enthalpies of Fe-Sb melts is also performed using the model of "surrounded atom" and the associated ideal solution model. The complete applicability of these models to description of concentration dependences of the enthalpies of mixing for this system is shown. This fact allows wide use of these models for predictions of thermochemical properties of multicomponent systems which are difficult for direct experimental investigation.

Keywords: iron; antimony, high temperature calorimetry, enthalpy of mixing, model of "surrounded atom", ideal associated solution model.

УДК 544.4, 544.723+661.183.2

К. Веселовська, асп., ki.veselovska@gmail.com,
 В. Веселовський, канд. хім. наук,
 В. Діюк, канд. хім. наук,
 Б. Місчанчук, інж.,
 О. Бєда, канд. хім. наук,
 О. Іщенко, д-р. хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МОДИФІКУВАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ШЛЯХОМ ГАЗОФАЗНОГО ХЛОРУВАННЯ ПАРЮЮ CH₂Cl₂

Показано, що хлорування активованого вугілля (АВ) парою CH₂Cl₂ забезпечує прищеплення хлору до 4,5 ммоль/г для марки ГСГД та 8,7 ммоль/г для марки СКН. Виявлено, що інтенсивне зростання маси без виходу на насичення за високих температур пояснюється внеском приєднання вуглецю в матрицю вугілля на фоні прищеплення хлору. Встановлено, що незалежно від марки АВ прищеплений хлор десорбується лише у вигляді молекули HCl. Отримано кінетичні параметри хлорування для АВ марки СКН в температурному інтервалі 500-600°C.

Ключові слова: активоване вугілля, газофазне хлорування, модифікування поверхні, ТГА, ТПД МС.

Ефективне застосування АВ як носіїв для каталізаторів, електродних матеріалів, зокрема, для паливних елементів, сорбентів у процесах поглинання газів, пари та розчинених речовин, а також – колектора мікродомішок металів в аналітичній хімії та у промисловості особливо чистих речовин обумовлює перспективність розвитку хімії таких матеріалів [1-5]. Так, хімічне модифікування поверхні АВ дозволяє створювати матеріали з наперед заданими адсорбційно-каталітичними властивостями [3-7]. Причому значна увага приділяється дослідженню саме впливу гетероатомів на властивості модифікованого АВ [6-10], оскільки останні можуть суттєво змінювати не тільки структуру, але й хімічні властивості поверхні вугілля.

Метою представленої роботи було газофазне модифікування поверхневого шару АВ дихлорметаном та дослідження фізико-хімічних властивостей одержаних

зразків вугілля. У роботі було використано АВ марок ГСГД (гемосорбент гранульований делігандизуючий) та СКН (сферичне нітроген-вмісне вугілля) з питомою поверхнею 2 000 м²/г і 1 100 м²/г, та загальним об'ємом пор 1,8 см³/г і 0,41 см³/г, відповідно. Хлорування зразків АВ (наважка 50 мг), попередньо висушених при 120°C протягом 2 год, було проведено парою CH₂Cl₂ в потоці аргону (40 см³/хв) за неізотермічних та ізотермічних умов з використанням гравіметричного контролю за проходженням реакції. Слід відмітити, що безпосередньо перед хлоруванням за ізотермічних умов досліджувані зразки нагрівались в потоці аргону від кімнатної до заданої температури з подальшим їх витриманням до досягнення постійної маси. Унаслідок проведення такої процедури з поверхні зразків відбувалася десорбція сорбованої води та деструкція частини поверхневих функціональних кисневмісних груп.