

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 CH_2Cl_2

Показано, що хлорування активованого вугілля (АВ) парою CH_2Cl_2 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 CH_2Cl_2 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.

Для встановлення температурних інтервалів приєднання хлору до поверхні АВ було проведено хлорування паром CH_2Cl_2 вугілля марок СКН та ГСГД в температурному інтервалі від 25°C до 800°C за різних швидкостей нагріву, а саме: 3, 5 та $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ (рис. 1). Незалежно від швидкості нагріву, криві хлорування за неізотермічних умов мають два максимуми приросту маси в інтервалі $50\text{-}200^\circ\text{C}$ та $600\text{-}800^\circ\text{C}$. Перший максимум, відноситься до процесів, пов'язаних з фізичною адсорбцією-десорбцією хлоруючого агента на поверхні зразків, тоді як другий пологий максимум – до процесів хемосорбції і десорбції хемосорбованого хлору [10]. Слід відмітити,

що процеси хлорування за високих температур (більше 300°C) є радикальними. Високі температури другого максимуму свідчать про необхідність значної активації хлоруючого агента та про утворення доволі стійких поверхневих форм хлору. У низькотемпературній області (до 300°C) приріст маси для вугілля СКН та ГСГД є близьким, в той же час у високотемпературній області зростання маси зразка ГСГД порівняно з СКН є більшим практично в 2 рази. Максимальний приріст маси при хлоруванні паром CH_2Cl_2 спостерігається при $700\text{-}800^\circ\text{C}$. При більш високих температурах починають переважати процеси десорбції.

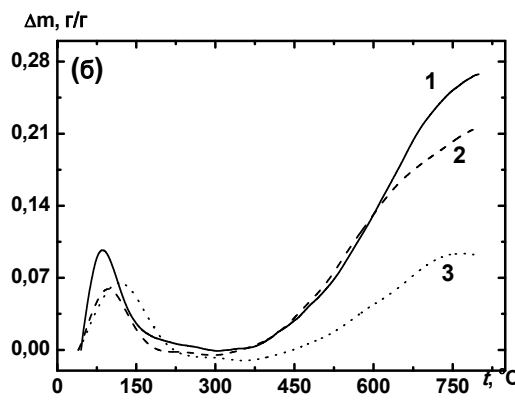
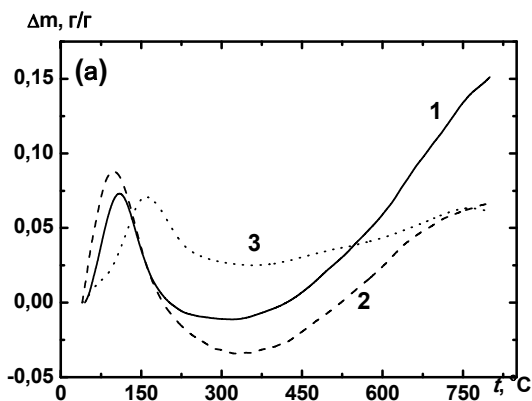


Рис. 1. Кінетичні криві хлорування за неізотермічних умов для СКН (а) та ГСГД (б) Швидкість нагріву: 1 – 3, 2 – 5, 3 – $10^\circ\text{C}/\text{хв}$

Враховуючи вищенаведені дані, дослідження кінетики хлорування в ізотермічних умовах було проведено при $500, 600$ і 700°C . На рис. 2 наведено кінетичні криві хлорування паром CH_2Cl_2 зразків АВ за ізотермічних умов. Так, зі збільшенням температури хлорування маса зразків зростає, причому приріст маси у зразках ГСГД є значно більшим ніж у зразках СКН. Інтенсивне зростання маси без виходу на насичення у випадку зразків ГСГД можна пояснити внеском на фоні прищеплення хлору також і приєднання вуглецю в матрицю вугілля. Вуглець утворюється в результаті термічного розкладання дихлорметану вже за температур вище 500°C : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{C} + 2\text{HCl}$. Подібний характер кривої (без виходу на насичення) спостерігається і у випадку зразка СКН, однак лише за температур вище 700°C (рис. 2, а). Інтенсивне приєднання вуглецю може бути пояснено більшою практично в 2 рази питомою поверхнею АВ марки ГСГД в порівнянні з СКН, що і обумовлює проходження реакції за температур нижчих ніж у випадку останнього.

Згідно даних хімічного аналізу хлорованих зразків АВ (табл. 1), кількість приєданого хлору збільшується із зростанням температури. Слід відмітити, що кількість приєданого хлору у випадку СКН є більшою, порівняно з ГСГД, що може бути пов'язано з більшою реакційною здатністю матриці вугілля СКН, яке активувалось протягом меншого часу у порівнянні з ГСГД.

Таблиця 1

Концентрація хлору в модифікованих зразках СКН та ГСГД		
Марка АВ	$t, ^\circ\text{C}$	$c_{\text{Cl}}, \text{ммоль/г}$
СКН	500	4,2
	600	7,8
	700	8,7
ГСГД	500	2,8
	600	3,7
	700	4,5

Стан поверхні хлорованих зразків АВ було вивчено за допомогою термодесорбційних (ТД) досліджень з

мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються. З даних, наведених на рис. 3, спостерігається інтенсивний пік десорбції води (маса 18) до 300°C та десорбція приєданого хлору у вигляді молекули HCl (маса 36 та 38) для двох марок АВ. Характерною особливістю зразків вугілля СКН є десорбційні піки молекули HCl в температурному інтервалі від 100°C до 300°C , на відміну від зразків вугілля ГСГД, в яких десорбція хемосорбованого хлору починається лише при температурах вище 300°C . Утворення більш стійких зв'язків C-Cl у випадку ГСГД також підтверджує меншу реакційну здатність цієї матриці порівняно з СКН.

Кінетика хлорування зразків СКН за температур 500 і 600°C описується кривими з насиченням (рис. 2, а). Встановлення постійної маси досліджуваних зразків практично через чотири з половиною години від початку хлорування може бути пояснено як повільною взаємодією частини активних центрів поверхні з хлором, так і дифузійними ускладненнями транспорту останнього у мікропорах АВ. Кінетичні криві 1 та 2 (рис. 2, а) описуються рівнянням другого порядку:

$$r = \frac{dm_{\text{Cl}}}{d\tau} = kc_{\text{Cl}}(m_{\text{max}} - m_{\text{Cl}}), \quad (1)$$

де k – константа швидкості хлорування, c_{Cl} – концентрація хлоруючого агента в потоці, $(m_{\text{max}} - m_{\text{Cl}})$ – різниця між максимальною та поточною масами приєданого хлору. Оскільки концентрація хлоруючого агента знаходиться в надлишку, рівняння (1) перетворюється на рівняння першого порядку:

$$r = \frac{dm_{\text{Cl}}}{d\tau} = k_{\text{ef}}(m_{\text{max}} - m_{\text{Cl}}), \quad (2)$$

де $k_{\text{ef}} = kc_{\text{Cl}}$. Рівняння (2) в інтегральній формі має наступний вигляд:

$$\ln(m_{\text{max}} - m_{\text{Cl}}) = \ln m_{\text{max}} - k_{\text{ef}}\tau \quad (3)$$

і лінеаризується в напівлогарифмічних координатах. Типова кінетична крива хлорування зразків СКН в напівлогарифмічних координатах наведена на рис. 4. Кінетичні параметри хлорування було визначено з напівлогарифмічних залежностей та представлено в табл. 2.

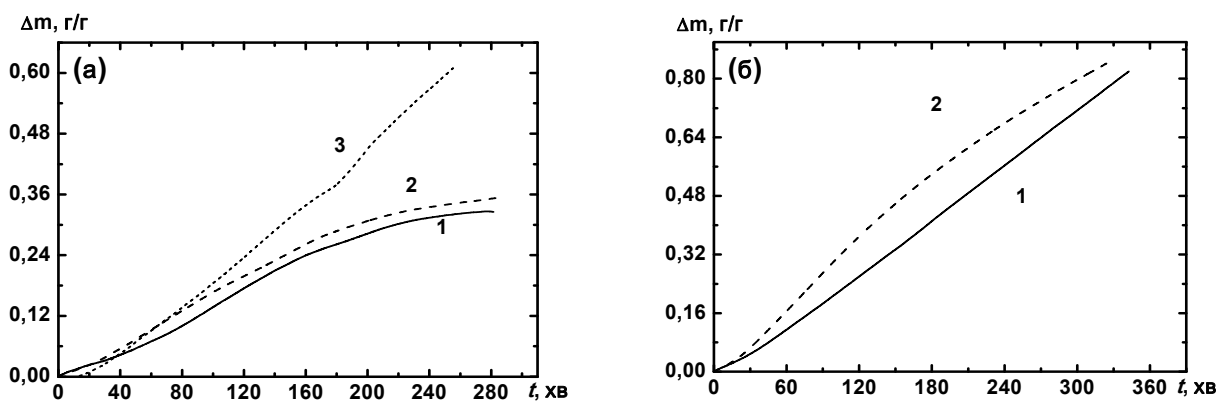


Рис. 2. Кінетичні криві хлорування СКН (а) та ГСГД (б) за різних температур: 1 – 500; 2 – 600; 3 – 700°C

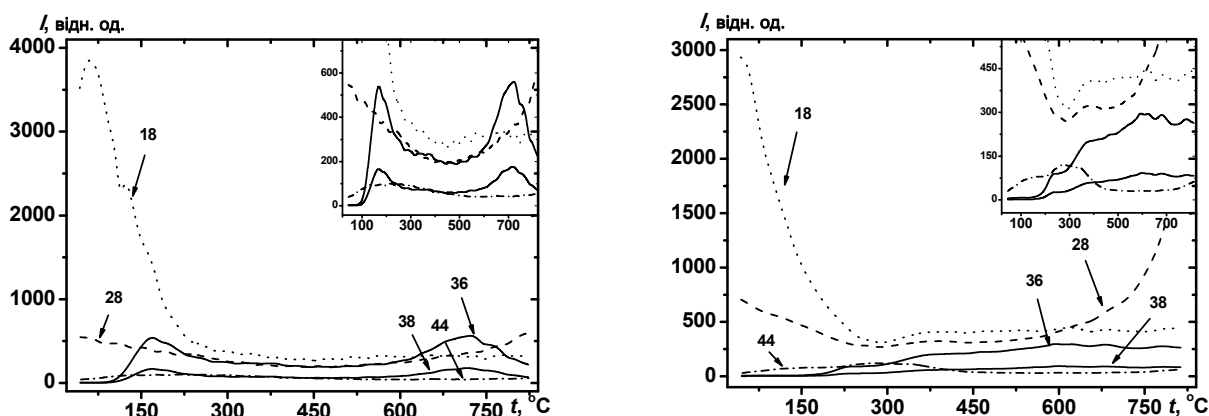


Рис. 3. Типові ТД профілі відповідних мас для хлорованих зразків СКН (а) та ГСГД (б) при 500 °С

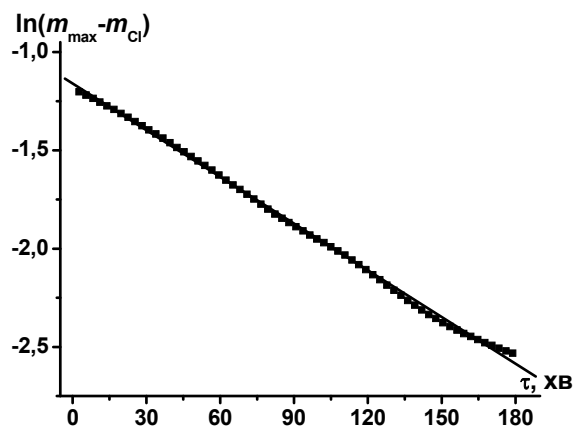


Рис. 4. Типова кінетична крива хлорування АВ в напівлогарифмічних координатах

Слід відмітити, що кінетичні характеристики було оцінено лише для кривих приєднання хлору, а саме для зразків СКН, хлорованих при 500 і 600°C (рис. 2, а). З даних, наведених у таблиці кінетичних характеристик хлорування АВ, видно, що ефективні константи хлорування парою CH_2Cl_2 дещо зростають з температурою.

Таблиця 2

Кінетичні характеристики хлорування АВ

Марка АВ	t , °С	m_{Cl} , г/г	$K_{\text{еф}}$ · 10 ² , хв ⁻¹
СКН	500	0,40	5,4
	600	0,43	6,2
	700	-	-

Таким чином, газофазне хлорування АВ дихлорметаном є ефективним методом модифікування та спричинює прищеплення хлору до 4,5 ммоль/г, у випадку ГСГД, та 8,7 ммоль/г, у випадку СКН. Більша концент-

рація приєданого хлору у випадку СКН, порівняно з ГСГД, пояснюється більшою реакційною здатністю його матриці. Отримані результати хлорування поверхні АВ парою CH_2Cl_2 демонструють перспективність використання цього методу модифікування АВ для отримання носіїв та сорбентів з високою концентрацією прищеплених груп. Особливістю хлорування АВ CH_2Cl_2 при високих температурах є інтенсивне зростання маси без виходу на насичення, що пояснюється внеском приєднання вуглецю в матрицю вугілля на фоні прищеплення хлору. Виявлено, що більша практично в 2 рази питома поверхня АВ марки ГСГД обумовлює інтенсивне проходження реакції приєднання вуглецю вже за температури 500°C на відміну від АВ марки СКН. ТПД МС дослідження показали, що незалежно від марки АВ прищеплений хлор є доволі реакційноздатним і десорбується лише у вигляді молекули HCl за помірних температур.

Список використаних джерел

1. Yantasee W., Lin Yu., Fryxell G. E., Alford K. L., Busche B. J., Johnson Ch.D. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 2759–2764.
2. Sevilla M., Fuertes A. B., Mokaya R. Energy Environ. Sci., 2011, 4, 1400–1410.
3. Yang Y., Ken Ch., Burke N. Catal. Today, 2011, 178, 197–205.
4. Діюк В.Є., Грищенко Л.М., Задерко О.М., Безугла Т.М., Яцимирський В.К. Укр. хім. журнал, 2011, 1/2, 34–39.
5. Wang J., Senkovska I., Kaskel S., Liu Q. Carbon, 2014, 75, 372–380.
6. Tellez-Juárez M. C., Fierro V., Zhao W., Fernández-Huerta N., Izquierdo M. T., Reguera E., Celzard A. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39, 4996–5002.
7. Vukičević R., Hierzenberger P., Hild S., Beuermann S. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2010, 48, 4847–4854.
8. Клипа К., Задерко О., Діюк В., Іщенко О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 1(49), 45–48.
9. Barpanda P., Fanchini G., Amatuoci G.G. Carbon, 2011, 49, 2538–2548.
10. Veselovska K. I., Veselovskiy V. L., Diyuk V. E., Gaidai S. V., Ishchenko O. V. J. Superhard Mater., 2015, 37(3), 189–193.

Надійшла до редколегії 25.05.15

K. Veselovskaya, asp., ki.veselovska@gmail.com

В. Веселовский, канд. хим. наук,

В. Диук, канд. хим. наук

Б. Мисчанчук, инж.

А. Беда, канд. хим. наук

Е. Ищенко, д-р. хим. наук

КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПУТЕМ ГАЗОФАЗНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ПАРАМИ CH_2Cl_2

Показано, что хлорирование активированного угля (АУ) парами CH_2Cl_2 обеспечивает привитие хлора до 4,5 ммоль/г для марки ГСГД и 8,7 ммоль/г для марки СКН. Выявлено, что интенсивный рост массы без выхода на насыщение при высоких температурах объясняется вкладом присоединения углерода в матрицу угля на фоне прививки хлора. Установлено, что независимо от марки АУ привит хлор десорбируется только в виде молекулы HCl . Получены кинетические параметры хлорирования для АУ марки СКН в температурном интервале 500–600°С.

Ключевые слова: активированный уголь, газофазное хлорирование, модифицирование поверхности, ТГА, ТПД МС.

K. Veselovska, PhD student, ki.veselovska@gmail.com,

V. Veselovskiy, PhD,

V. Diyuk, PhD,

B. Mischanchuk, engineer,

A. Byeda, PhD,

E. Ishchenko, Dr. Sci.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODIFICATION OF ACTIVATED CARBON BY THE GAS-PHASE CHLORINATION WITH CH_2Cl_2 VAPOR

It was shown that the gas-phase chlorination of Activated Carbon (AC) with dichloromethane is an effective method of modifying and provides grafting of chlorine up to 4.5 mmol/g for HSHD and 8.7 mmol/g for SCN. According to the chemical analysis of the chlorinated AC samples, the concentration of the grafted chlorine increases with the temperature increase. The higher concentration of the grafted chlorine in the case of the SCN in comparison with the HSHD, is explained by its greater matrix reactivity. The results obtained of the surface chlorination demonstrate perspective of using this method for modifying AC in order to obtain carriers and sorbents with a high concentration of grafted groups. The gas-phase chlorination of the AC samples (a batch of 50 mg), previously dried at 120 °C for 2 hours, was conducted with CH_2Cl_2 vapor in a stream of argon (40 cm^3/min) under non-isothermal and isothermal conditions using gravimetric control of the reaction. A characteristic feature of the SCN chlorination was an intensive growth of the mass without achieving saturation at high temperatures, which is explained by contribution of attaching carbon to the coal matrix on the background of the grafting chlorine. A similar character of the chlorination curve (without achieving saturation) was observed in the case of the SCN sample, but only at temperatures above 700 °C. The Surface condition of the chlorinated AC samples was studied using temperature programmed desorption mass spectrometry (TPD MS) analysis of particles that were desorbed. The TPD MS studies showed that regardless of the AC brand the grafted chlorine is quite reactive and is desorbed only as HCl molecules at moderate temperatures. Also the kinetic parameters for the SCN chlorination in the temperature range 500–600°C were calculated.

Key words: activated carbon gas-phase chlorination, surface modification, TGA, TPD MS.

УДК 544.47:544.344 + 546.73 + 546.74 + 546.264-31

М. Жлуденко, асп.,

Т. Захарова, канд. хим. наук,

С. Гайдай, канд. хим. наук, gaidaisv@mail.ru,

А. Яцимирський, канд. хим. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

АКТИВНІСТЬ Co-Ni НАНЕСЕНИХ НА ТЕРМОРОЗШИРЕНИЙ ГРАФІТ ТА SiC КАТАЛІЗАТОРІВ В РЕАКЦІЇ CO_2+H_2

Досліджено каталітичну активність Co-Ni каталізаторів, нанесених на ТРГ та SiC в реакції CO_2+H_2 та отримано каталізатори, що стабільно працюють з високою селективністю в інтервалі температур 300–500 °С. Для зразків на основі SiC отримано більш низькотемпературні каталізатори в порівнянні з носієм ТРГ, що може бути пов'язано із графітизацією каталізаторів.

Ключові слова: реакція CO_2+H_2 , Co-Ni каталізатори, терморозширений графіт, карбід кремнію.

Вступ. На сьогоднішній день однією з найбільш гострих екологічних проблем людства є проблема парникового ефекту [1]. Завдяки зростаючим викидам вуглекислого газу життя людей та стан довкілля зазнають впливу глобального потепління і, як наслідок, змін клімату. Для зменшення концентрації CO_2 у атмосфері застосовуються такі методи, як утилізація [2, 3] і хімічна рециркуляція CO_2 [4]. Однак використання CO_2 як сировини в хімічних перетвореннях (реакція Сабатьє та ін.) для синтезу екологічно безпечного палива або цінних продуктів є найбільш практичним методом. Раніше при розробці каталізаторів для реакції метанування CO_2 основну увагу приділяли нанесеним Ru, Rh, Pd, Pt, Re каталізаторам, оскільки вони проявляють високу каталітичну активність, зокрема при низьких температурах [5]. Але дані метали мають високу вартість, низьку селек-

тивності в хімічних перетвореннях (реакція Сабатьє та ін.) для синтезу екологічно безпечного палива або цінних продуктів є найбільш практичним методом. Раніше при розробці каталізаторів для реакції метанування CO_2 основну увагу приділяли нанесеним Ru, Rh, Pd, Pt, Re каталізаторам, оскільки вони проявляють високу каталітичну активність, зокрема при низьких температурах [5]. Але дані метали мають високу вартість, низьку селек-