



**ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«АКТУАЛЬНЫЕ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ И СИНТЕЗА
НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

**ПАМЯТИ
ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН
В.А. АВРАМЕНКО**



СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА

**17 - 21 ОКТЯБРЯ, 2022
г. МОСКВА, ИФХЭ РАН**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Российская академия наук

Отделение химии и наук о материалах

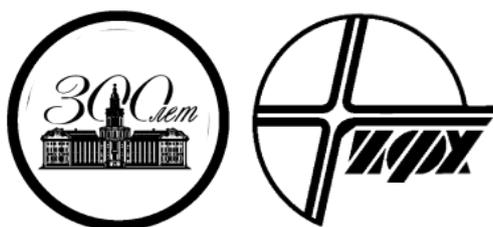
Научный Совет РАН по физической химии

Комиссия Российской Федерации по делам ЮНЕСКО

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Российской академии наук



**ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«АКТУАЛЬНЫЕ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ И СИНТЕЗА
НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

**ПАМЯТИ
ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН
В.А. АВРАМЕНКО**

СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА

17 – 21 ОКТЯБРЯ, 2022

г. МОСКВА, ИФХЭ РАН

УДК 54
ББК 24.5
А437

Утверждено к печати Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

А437 Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов: всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный памяти чл.-корр. РАН В.А. Авраменко, 17 – 21 октября, 2022, Москва, Россия. *Сборник трудов симпозиума*. — М.: ИФХЭ РАН, 2022. – 274 с.

ISBN 978-5-00202-176-5

В сборнике представлены материалы Всероссийского симпозиума с международным участием «Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов», посвященного памяти чл.-корр. РАН Валентина Александровича Авраменко – выдающегося российского ученого, физикохимика, специалиста в области теории и практики направленного синтеза функциональных высокоселективных сорбционных материалов, внесшего громадный вклад в мировую науку, развитие промышленности и защиту человечества от неблагоприятных воздействий окружающей среды.

В сборнике представлены результаты научных исследований, отражающие последние достижения в области теории и практики адсорбционных процессов. Обсуждаются актуальные проблемы адсорбции в нано- и микропорах твердых тел, кинетики и динамики адсорбции в различных условиях, неинертности и селективности адсорбентов. Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований термодинамики адсорбции для энергетических адсорбционных систем, разработки феноменологических подходов и теоретических концепций адсорбции индивидуальных веществ и смесей, процессов самоорганизации и ассоциирования в адсорбате. Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований термодинамики адсорбции для энергетических адсорбционных систем, разработки феноменологических подходов и теоретических концепций адсорбции индивидуальных веществ и смесей. Рассмотрены задачи численного моделирования адсорбции в пористых материалах и на поверхности адсорбентов методами молекулярной динамики, Монте-Карло. Рассмотрены новые физико-химические подходы определения характеристик адсорбционной деформации, особенностей молекулярной диффузии в порах и на поверхности.

В сборнике представлены результаты исследований в области синтеза и адсорбционных свойств новых углеродных и минеральных адсорбентов, силикагелей, металлорганических каркасных структур, синтетических и природных композиционных и функциональных материалов. Оценены возможности применения новых материалов в высокоэнергетических адсорбционных системах для газовой и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности, химических технологиях, для молекулярно-ситового разделения газов, использования в сельском хозяйстве, медицине, а также в технологиях защиты окружающей среды. Широко представлены новые высокоактивные адсорбенты, полученные из отечественного сырья.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Для широкого круга химиков, физиков, экологов, инженеров, специалистов научно-исследовательских групп, организаций, аспирантов и студентов.

Научное издание

Редакционная коллегия:

д.ф.-м.н. Фомкин А.А., к.х.н. Петухова Г.А., д.х.н. Алехина М.Б., д.х.н. Дударев В.И., д.т.н. Мухин В.М., д.х.н. Пьянова Л.Г., д.х.н. Самонин В.В.

ISBN 978-5-00202-176-5

© Авторы научных статей, 2022

© ИФХЭ РАН, 2022



Памяти
члена-корреспондента РАН
Валентина Александровича
АВРАМЕНКО
1952 – 2018

Валентин Александрович Авраменко – выдающийся советский и российский физикохимик, специалист в области теории и практики направленного синтеза функциональных высокоселективных сорбционных материалов, член-корреспондент РАН, родился 20 мая 1952 года в г. Фергане Узбекской ССР. С 5 лет научился читать и в школе увлёкся химией. История семьи Валентина Александровича была связана с Владивостоком, он с детства много интересного слышал об этом городе от матери и деда, поэтому для поступления выбрал химический факультет именно Дальневосточного государственного университета (ДВГУ). После окончания ДВГУ в 1974 он поступил в аспирантуру, в 1977 году защитил кандидатскую диссертацию и продолжил работать в ДВГУ. В 1988 году Авраменко В.А. перешел на постоянную работу в Институт химии ДВНЦ АН СССР, где возглавил лабораторию сорбционных процессов. В 2011 году лаборатория вошла в состав Отдела сорбционных технологий, которым до последних дней жизни он руководил.

С 1978 года по 1985 год Авраменко В.А. работал преподавателем кафедры неорганической химии ДВГУ, впоследствии читал в ДВГУ отдельные курсы. В 2011 году с образованием Дальневосточного федерального университета Авраменко В.А. возглавил кластер химических кафедр Школы естественных наук и заложил основы радиохимического образования на Дальнем Востоке.

Значительный научный потенциал Авраменко В.А. проявился уже в его ранних работах по термодинамике поверхностных явлений. Впервые предложенный им метод независимого экспериментального определения термодинамического параметра - избыточного объема - позволил существенно расширить классические представления о сорбционных равновесиях, описать адсорбцию растворов в системах, близких к расслаиванию, и исследовать явление капиллярного расслаивания в пористых телах. Результаты этих работ и в настоящее время используются для расчетов хроматографического разделения при высоких давлениях. Позже под руководством Авраменко В.А. были проведены систематические исследования сорбции и электросорбции белков на нескольких сериях новых функциональных материалов, обобщены значительные

массивы экспериментальных данных, что позволило предложить и обосновать механизм взаимодействия белков с поверхностью тонкослойного диоксида титана. Полученные фундаментальные результаты легли в основу новых, защищенных авторскими свидетельствами, способов очистки и выделения белков и функциональных сорбционных материалов для их осуществления.

В начале 90-х годов Авраменко В.А. начал активно развивать новое направление в синтезе селективных сорбентов для радионуклидов. Авраменко В.А. теоретически и экспериментально обосновал принципиально новый подход к получению методами золь-гель технологии композитных сорбентов в пористых матрицах с учетом возможности протекания реакции образования наноразмерного кристаллического нерастворимого соединения, как на поверхности пористой частицы, так и во внутрипоровом пространстве. Выявленные закономерности изменения сорбционных свойств селективных наноразмерных сорбентов в различных средах и разработка теоретических моделей, описывающих процесс реагентной сорбции, позволили в результате многолетних исследований создать принципиально новые функциональные сорбционно-реагентные наноматериалы для извлечения долгоживущих радионуклидов цезия, стронция и кобальта. Полученные результаты легли в основу докторской диссертации В.А. Авраменко, защищенной в 2003 году.

Значительное преимущество разработанных сорбентов по сравнению с мировыми аналогами подтверждено испытаниями в научных центрах Росатома. Ряд сорбентов и технологий очистки ЖРО был внедрен на предприятиях Росатома, атомных электростанциях России и объектах ФГУП «ДальРАО». Под руководством Авраменко В.А. были разработаны и использовались на ФГУП ДВЗ «Звезда» технологии пленочно-электрохимической и пленочно-сорбционной дезактивации радиационно-загрязненных поверхностей.

Для комплексного решения проблемы переработки радиоактивных отходов атомных электростанций (АЭС) под руководством Авраменко В.А. предложена технология гидротермальной переработки ЖРО, содержащих высокоустойчивые комплексы радионуклидов с органическими лигандами; разработан ряд новых макропористых катализаторов для повышения

эффективности процесса гидротермального окисления. В работах Авраменко В.А. доказано, что в процессе гидротермальной переработки ЖРО не только происходит деструкция органических соединений, но и синтезируются наноразмерные кристаллические вещества, селективно включающие в свою кристаллическую решетку радионуклиды. Применимость технологии доказана стендовыми испытаниями гидротермальной технологии очистки кубовых остатков на Нововоронежской, Курской и Чернобыльской АЭС.

В 2008 году Валентин Александрович был избран членом-корреспондентом РАН по Отделению химии и наук о материалах. Он много сделал для разработки научных основ синтеза новых селективных сорбентов и технологии утилизации радиоактивных отходов атомных объектов на Дальнем Востоке и атомных электростанциях центральной России, Чернобыльской атомной станции. После аварии на атомной станции о. Фукусима в Японии, участвовал в экспертизе проектов дезактивации станции. Долгие годы он активно сотрудничал по научным проблемам селективной сорбции радиоактивных элементов из водных растворов с коллегами, являясь членом Научного совета РАН по адсорбции, а затем Научного совета РАН по физической химии. С 1997 года Авраменко В.А. являлся экспертом и руководителем исследовательских программ МАГАТЭ в области технологий обращения с радиоактивными отходами. Авраменко В.А. автор более 300 научных работ и изобретений, под его руководством подготовлено семь кандидатов и один доктор наук. В 2009 году за значительный вклад в развитие научно-технологического потенциала Российской Федерации Авраменко В.А. награжден орденом «За заслуги перед Отечеством II степени».

В.А. Авраменко ушел из жизни во Владивостоке 30 апреля 2018 года.

*Член-корреспондент РАН
С.Ю. Братская*

*Доктор физико-математических наук
А.А. Фомкин*

СОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Фомкин А.А.

*Лаборатория сорбционных процессов, Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, 119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4
fomkinaa@mail.ru*

По экспертным оценкам запасы нефти на планете могут обеспечить энергетику и транспорт на ближайшие 40-60 лет [1]. Использование продуктов переработки нефти, ископаемого угля, древесины, торфа приводит к выбросу углекислого газа, приводящего к изменению климата на планете, выделению в атмосферу канцерогенных углеводородов, соединений серы, формальдегидов, оксидов азота, тяжёлые металлы [2]. В связи с этим поиск новых, более экологичных видов топлива, разработка технологии его хранения и использования, является актуальной проблемой. Энергетические газы, такие как природный газ (метан) и водород наиболее полно отвечают предъявляемым требованиям и могут быть использованы в установках для получения энергии. Их использование на теплоэлектростанциях и в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) технически реализовано с высоким КПД. Важно, что существующие и перспективные запасы природного газа значительно превышают запасы нефти [3,4]. По данным различных литературных источников, использование природного газа в ДВС и на тепловых электростанциях в разы может уменьшить долю вредных выбросов [5,6]. Вредные выбросы при горении водорода практически отсутствуют.

Основной проблемой использования природного газа при нормальных условиях (293 К; 101 кПа) является его низкая плотность и соответственно низкая объемная энергетика. Известные системы трубопроводного транспорта газа выгодны для больших потребителей, жестко привязаны к ним по географическому принципу, поэтому экономически уязвимы и дороги для небольших потребителей. Транспортировка газа в ожиженном состоянии (СПГ) выгодна для крупных потребителей, но сам газ существенно дороже из-за

энергозатрат на ожижение. Кроме того, на транспорте расширяется использование компримированного природного газа (КПГ), хранящихся в баллонах высокого давления при 20-25 МПа.

Адсорбционные системы аккумуляции природного газа (АПГ) по аппаратному оформлению близки к системам КПГ, но обладают рядом преимуществ:

- системы АПГ могут содержать такое же количество газа при давлении 3-4 раза меньшем, чем системы КПГ, так как адсорбция/десорбция является нелинейной функцией давления;
- системы АПГ обладают повышенной пожаро- и взрывобезопасностью из-за кинетических затруднений при десорбции метана из микропористой структуры адсорбента;
- заправочное оборудование может быть рассчитано на меньшие давления и обладает меньшим энергопотреблением;
- для АПГ-систем может быть использован термодинамический режим пониженного давления (до 1 МПа), что позволяет разместить газозаправки в пределах населенных пунктов.

Системы АПГ с использованием водорода пока находятся в стадии разработки. Проводятся испытания различных адсорбентов, чаще всего активных углей, MOF-структур.

В работе проведен обзор результатов аккумуляции метана и водорода на микропористых углеродных адсорбентах при давлениях до 20-30 МПа и общепромышленных температурах.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена по Государственному заданию ИФХЭ РАН № 122011300053-8.

Литература

1. Bentley R. W. // Energy Policy. 2002. Vol. 30. P. 189-205.
2. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник. Под ред. А. С. Калверта, Г. М. Инглунда. М.: Металлургия. 1988.
3. Кузниченков Ю.Н. Мировой рынок газа // ГАЗинформ. 2011. № 1/32 2011. С. 3–6.
4. BP Statistical Review of World Energy: BP, 2021.
5. Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L. // Science of the Total Environment. 2006. Vol. 355. P. 64–77.
6. Solar C. // Natural Gas. 2010. P. 205–224.

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОГРАНИЧЕННОСТИ ОБЪЕМА СИСТЕМЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПАР – ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ

Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Россия
zaya261011@gmail.com*

Характер распределения адсорбированного вещества в пористых материалах играет важную роль в процессах переноса веществ и в установлении в них равновесного состояния [1]. При температурах T ниже критической температуры расслаивания флюида $T_{cr}(H)$, реализуется двухфазное состояние адсорбата «пар в поре» и «жидкость в поре» в виде двух сосуществующих фаз [2]. Условия расслаивания флюида зависят от ширины поры H и энергий взаимодействий адсорбент – адсорбат Q . В реальных условиях объем отдельных пор являются ограниченными и важную роль играют структурные параметры пористого материала, отражающие не только ширину пор, но и их протяженности и наличие искажений в геометриях пор от традиционных идеальных структур.

Целью данной работы является изучение молекулярных распределений адсорбата на границе раздела фаз между паром и жидкостью, находящимися в ограниченной по объему поре в виде прямоугольного параллелепипеда. Состояние сосуществующих фаз «пар в поре» и «жидкость в поре» удовлетворяет равенству химического потенциала, исключая появление метастабильных состояний.

Закрытая пора имеет форму прямоугольного параллелепипеда на примитивной кубической решетке с к.ч. $z = 6$. Задаются размеры поры в форме параллелограмма (см. рис. 1) M_x , M_y и M_z в числах монослоев шириной в межмолекулярное расстояние λ . Поле стенки действует на r_s число монослоев ($r_s = 5$ на рис. 1). Потенциалы полей стенок с удалением от стенки от первого монослоя к пятому спадают как 1:0.21:0.06:0.03:0.01.

Внутри параллелепипеда содержатся однородные объемы пара и жидкости равных объемов $M_{vap} = M_{x/v} M_{y/v} M_{z/v}$ и $M_{liq} = M_{x/l} M_{y/l} M_{z/l}$ соответственно: $M_{x/v} = M_{x/l}$, $M_{y/v} = M_{y/l}$, $M_{z/v} = M_{z/l}$.

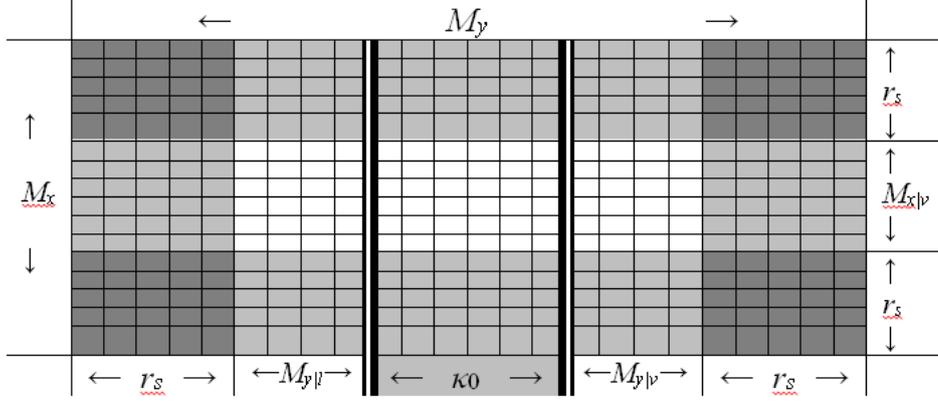


Рис. 1. Плоское сечение поры

На рис. 1 центральная часть, окрашенная в белый, образует центр системы без влияния поля стенок. Светло-серая часть – область влияния одной стенки, в которой каждый монослой, лежащий на разном расстоянии от соответствующей стенки, образует отдельный тип. Темно-серая часть – область влияния двух стенок, в которой каждая ячейка обладает собственным типом. На рис. 1 выделена переходная область жидкость – пар шириной κ_0 двойными жирными линиями по обе стороны. Слева и справа от этой области находятся жидкость и пар (области, закрасненные белым) и их переходные области со стенками поры (светло-серая и темно-серая области).

Молекулярные распределения описываются в квазихимическом приближении учета взаимодействия между ближайшими молекулами [2, 3]. Локальные числовые плотности θ_f частиц А в узлах типа f , $1 \leq f \leq t$, связаны с давлением P как:

$$\beta v_0 a_f P = \theta_f^A \Lambda_f / (1 - \theta_f^A), \quad \Lambda_f = \prod_g [1 + t_{fg} x_{AA}]^{z_{fg}}, \quad (1)$$

где t_{fg} – это условные вероятности, рассчитываемые как $t_{fg} = 2\theta_g / [\delta_{fg} + b_{fg}]$,

$$\delta_{fg} = 1 + x_{AA}(1 - \theta_f - \theta_g), \quad b_{fg} = \left\{ [\delta_{fg}]^2 + 4x_{AA}\theta_f\theta_g \right\}^{1/2}, \quad x_{AA} = \exp\{-\beta\varepsilon_{AA}\} - 1, \quad \beta = 1/(R_B T), \quad R_B$$

– газовая постоянная, T – температура, ε_{AA} – энергия взаимодействия частиц в первой к.с.; $a_f = a_f^0 \exp\{\beta Q_f\}$ – константа Генри частиц в узлах f , a_f^0 – предэкспоненциальный фактор.

На рис. 2 показаны диаграмма с изолиниями локальных плотностей (кривые с символами-квадратами) в сечении закрытой поры с разницей в потенциалах стенок $Q_{yz} = 0.3$, $Q_{x1} = 1.5$, $Q_{x2} = 0$ с малой высотой $M_x = 57$ и малыми основаниями $M_y = M_z = 30$ вдоль середины одной из боковых сторон $r_z = r_s + 1$ при температуре $\tau = 0.82$. У каждой изолинии по центру оси ординат подписана своя плотность. Жирной кривой с символами-звездами на рис. 2 отмечена эквимолекулярная поверхность, которая образует угол γ_1 с боковыми стенками поры.

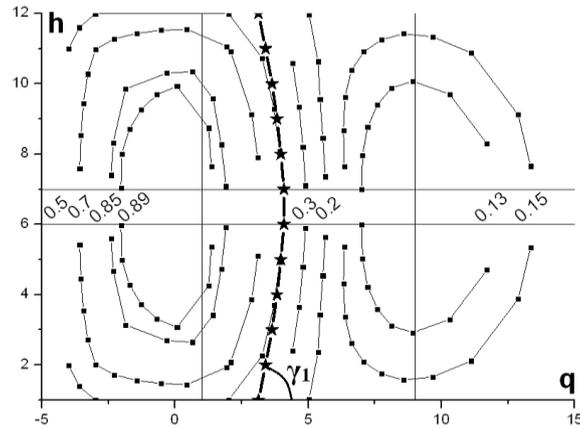


Рис. 2. Диаграмма с изолиниями плотности

Изолинии плотности на диаграммах на рис. 2 дают представление о форме фаз в закрытой поре.

Поверхностное натяжение. ПН рассчитываются через избыток свободной энергии границы раздела фаз (по Гиббсу) на каждой из трех видах двухфазных границ раздела [4]. ПН в области флюид – твердое запишется как:

$$\sigma A = \sum_{q=1}^{r_s+1} [\pi_q - \pi_{r_s+1}], \quad (2)$$

где A – площадь единичной поверхности (площадь ячейки), которая является константой для ПН твердое – жидкость и твердое – пар; q – порядковый номер монослоя, отсчитываемый от стенки поры, $1 \leq q \leq r_s + 1$.

Выражение на локальное значение ПН пар – жидкость $\sigma_{h,k}$ в монослое на расстоянии h и k от двух смежных боковых стенок параллелепипеда имеет вид:

$$\sigma_{h,k} A_{h,k} = \sum_{q=1}^{\rho_{h,k}} [\pi_{h,k,q} - \pi_{h,k,1}] + \sum_{q=\rho_{h,k}+1}^{\kappa} [\pi_{h,k,q} - \pi_{h,k,\kappa}], \quad (3)$$

где комбинации индексов h, k и q отвечает свой порядковый номер типа узлов f ; ρ_h – положение эквимолекулярной границы в монослое с индексами h и k ; q – порядковый номер монослоя, отсчитываемый от жидкости, $q = 1$, через переходную область жидкость – пар, $2 \leq q \leq \kappa - 1$, до пара, $q = \kappa$.

Взвешивая вклады локальных ПН $\sigma_{h,k}$ (3), получаем усредненное значение ПН σ_{lv}^{av} жидкость – пар по ширине поры. В табл. приведены нормированные значения ПН жидкость – пар в центре поры σ_{lv}^* , усредненного ПН жидкость – пар σ_{lv}^{av} , ПН твердое – жидкость σ_{sl} и твердое – пар σ_{sv} , а также контактные углы γ_1 .

Таблица. ПН трех двухфазных границ и контактный угол

M_x	$M_y =$ M_z	κ_0	Q_{x1}	Q_{x2}	Q_{yz}	σ_{lv}^* $\sigma_{lv}(b)$	σ_{lv}^{av} $\sigma_{lv}(b)$	σ_{sl} $\sigma_{lv}(b)$	σ_{sv} $\sigma_{lv}(b)$	$\text{tg}\gamma_1$
10^6	10^6	10	1.5	0	0.3	1	1	-12.6379	0.0698	2.002
10^6	30	6	1.5	0	0.3	0.7799	0.7799	-12.6388	0.0701	4.083
57	30	7	1.5	0	0.3	0.8356	0.8296	-12.6857	0.0708	3.728
57	30	7	0.3	0.3	0.3	0.8432	0.8360	-0.0067	-0.3596	3.728
57	30	6	0.3	0.3	0.4	1.0168	1.0530	0.0050	-0.3439	3.844

Проведенные расчеты показывают, что микроскопическая модель позволяет определять трехфазные контактные углы на микроуровне непосредственно из знания потенциальных функций и молекулярных распределений молекул без использования данных о поверхностных натяжениях, активно используемых в термодинамических построениях [1].

Литература

1. Радушкевич Л.В. // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
2. Ю.К. Товбин, Молекулярная теория адсорбции в пористых телах (Физматлит, Москва, 2012), 624 с.
3. Товбин Ю.К. // ЖФХ 1992. Т. 66. №5. С. 1395.
4. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.

СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ГЕРБИЦИДАМИ

Мухин В.М.^{1,2}, Глинушкин А.П.¹, Старцев В.И.¹, Абубикеров В.А.¹

¹ ФГБНУ ВНИИФ фитопатологии РАН, 143050, Моск. обл., п/о Большие Вяземы,
ул. Институт, стр. 5, glinatel@mail.ru

² АО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»,
144001, г. Электросталь, Московская обл., ул. К.Маркса, д. 4,
victormukhin@yandex.ru

Широкомасштабное использование в мировой сельскохозяйственной практике разнообразных химикатов, в том числе пестицидов, обострило медико-экологические проблемы, обусловленные загрязнением продуктов растениеводства, животноводства и биосферы в целом. В настоящее время ассортимент применяемых в различных странах мира ядохимикатов насчитывает около тысячи наименований (по действующим веществам), при этом широко используют около трёхсот [1].

При решении экологических задач агропромышленного комплекса (АПК) активные угли характеризуют такие преимущества, как избирательность сорбции органических токсикантов, универсальность сорбционных свойств, высокая поглощательная способность, гидрофобность, удобная препаративная форма (зерна, порошок) и низкая стоимость.

Суть метода углеадсорбционной детоксикации почв состоит во внесении в почву с использованием сельскохозяйственной техники активных углей с объёмом микропор 0,2-0,3 см³/г дозами 50-200 кг/га (иногда до 400 кг/га) с последующей их заделкой на глубину 10-15 см. Выбор конкретных приёмов внесения этих материалов в почву в рамках данного метода осуществляется с учётом токсикологических показателей почв и агроклиматических особенностей зоны посева [2].

Применение активного угля марки Агросорб позволяет сохранить урожай тест-культуры по отношению к загрязненному контролю на 20-80 % вне зависимости от типа гербицида и его концентрации, а в ряде случаев и полностью сохранить урожай.

Известно, что противогазовая коробка снаряжается не в чистом виде активным углем, а медно-хромовым катализатором на его основе, причем

наибольшая доля (более 80 %) в каталитическом комплексе принадлежит меди [3], поэтому мы приготовили агросорбенты, содержащие медь в количестве 5 % масс. двумя методами: пропиткой медьсодержащим раствором активного угля с последующей сушкой (образец Купрамит), и с введением меди в угольно-смоляную пасту на стадии смешения компонентов (образец МАС).

Результаты эксперимента приведены в таблице, причём в качестве эталона сравнений взят классический Агросорб.

Таблица – Результаты испытаний по сравнительной оценке антидотной эффективности различных марок АУ; дерново-подзолистая почва; рапс – сорт Ратник (ЛИК ФГБНУ ВНИИФ, отдел гербологии, 2022 г.)

Вариант	Доза АУ, кг/га	Доза гербицида Зингер, СП, г/га	Надземная масса тест-растений, г						Снижение массы тест-растений, % к контролю
			по повторностям					средняя	
			1	2	3	4	5		
Купрамит	100	0,4	5,6	5,2	5,1	5,5	5,6	5,4	3,6
	200	0,4	5,8	7,5	5,2	5,9	6,2	6,1	-8,9
МАС	100	0,4	3,7	4,1	3,6	3,5	3,7	3,7	31,0
	200	0,4	4,6	4,2	4,2	3,1	3,4	3,9	30,4
Агросорб	100	0,4	5,9	5,1	4,9	5,0	4,2	5,0	10,7
	200	0,4	5,2	5,4	4,9	5,4	5,5	5,3	5,4
Контроль (Зингер)		0,4	3,7	4,0	3,8	3,9	3,8	3,8	32,1
Контроль без АУ и гербицида		-	4,8	6,4	5,7	6,4	4,7	5,6	0

Примечание: отрицательные значения – стимуляция роста растений

Как следует из результатов, приведенных в таблице, введение каталитической добавки меди в активный уголь, используемый для детоксикации почв методом пропитки, позволяет повысить сохранность урожая на 10-15 % по сравнению с типовым Агросорбом.

Литература

1. Мухин В.М., Тарасов В.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Металлургия. 2000. - 352 с.
2. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. - 305 с.
3. Мухин В.М., Клушин В.Н., Нистратов А.В. и др. Модифицирование в технологии углеродных адсорбентов. Монография. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2022. - 326 с.

SORPTION-CATALYTIC METHOD OF DETOXIFICATION OF SOILS CONTAMINATED WITH HERBICIDES

Mukhin V.M.^{1,2}, **Glinushkin A.P.**¹, **Startsev V.I.**¹, **Abubikerov V.A.**¹

¹ *FGBNU VNIIF of Phytopathology of the Russian Academy of Sciences, 143050, Moscow region, Bolshye Vyazemy, Institute str., p. 5, glinatel@mail.ru*

² *JSC "Elektrostal Scientific and Production Association "Neorganica", 144001, Elektrostal, Moscow region, K.Marx str., 4, victormukhin@yandex.ru*

The large-scale use of various chemicals, including pesticides, in world agricultural practice has exacerbated medical and environmental problems caused by contamination of crop products, animal husbandry and the biosphere as a whole. Currently, the range of pesticides used in various countries of the world has about a thousand names (according to active substances), while about three hundred are widely used [1].

When solving environmental problems of the agro-industrial complex (AIC), activated carbons are characterized by such advantages as selectivity of sorption of organic toxicants, versatility of sorption properties, high absorption capacity, hydrophobicity, convenient preparative form (grains, powder) and low cost.

The essence of the method of carbon adsorption detoxification of soils consists in introducing activated carbons with a micropore volume of 0,2-0,3 cm³/g in doses of 50-200 kg/ha (sometimes up to 400 kg/ha) into the soil using agricultural machinery, followed by sealing them to a depth of 10-15 cm. The choice of specific methods of introducing these materials into the soil within the framework of this method is carried out taking into account the toxicological indicators of soils and agro-climatic features of the sowing zone [2].

The use of activated carbon of the Agrosorb brand allows you to save the yield of the test crop in relation to the contaminated control by 20-80 %, regardless of the type of herbicide and its concentration, and in some cases completely preserve the harvest.

It is known that the gas mask box is equipped not with pure activated carbon, but with a copper-chromium catalyst based on it, and the largest share (more than 80 %) in the catalytic complex belongs to copper [3], so we prepared agrosorbents containing copper in an amount of 5 % by weight by two methods: impregnation with a copper-

containing solution of activated carbon with subsequent drying (Cupramite sample), and with the introduction of copper into the coal-resin paste at the stage of mixing the components (WT sample).

The results of the experiment are shown in the table, and the classic Agrosorb is taken as a reference for comparisons.

Table – Test results for comparative evaluation of antidote efficacy of various brands of AC; sod-podzolic soil; rapeseed – Ratnik variety (FACE of the VNIIF Federal State Budgetary Institution, Department of Herbology, 2022)

Variant	Dose AC, kg/ha	Herbicide dose Singer, SP, g/ha	Aboveground mass of test plants, g					Weight reduction of test plants, % to control	
			by repetition						average
			1	2	3	4	5		
Kupramit	100	0,4	5,6	5,2	5,1	5,5	5,6	5,4	3,6
	200	0,4	5,8	7,5	5,2	5,9	6,2	6,1	-8,9
MAC	100	0,4	3,7	4,1	3,6	3,5	3,7	3,7	31,0
	200	0,4	4,6	4,2	4,2	3,1	3,4	3,9	30,4
Agrosorb	100	0,4	5,9	5,1	4,9	5,0	4,2	5,0	10,7
	200	0,4	5,2	5,4	4,9	5,4	5,5	5,3	5,4
Control (Singer)		0,4	3,7	4,0	3,8	3,9	3,8	3,8	32,1
Control without AU and herbicide		-	4,8	6,4	5,7	6,4	4,7	5,6	0

Note: negative values – stimulation of plant growth

As follows from the results shown in the table, the introduction of a catalytic copper additive into the activated carbon used for soil detoxification by impregnation allows to increase the safety of the crop by 10-15% compared with a typical agricultural Sorb.

Literature

1. *Mukhin V.M., Tarasov V.V., Klushin V.N.* Active coals of Russia. – M.: Metallurgy. 2000. - 352 p.
2. *Mukhin V.M., Klushin V.N.* Production and application of carbon adsorbents. Textbook. – M.: D.I. Mendeleev Russian Technical University. 2012. - 305 p.
3. *Mukhin V.M., Klushin V.N., Nistratov A.V. et al.* Modification in the technology of carbon adsorbents. Monograph. - M.: D.I. Mendeleev Russian Technical University. 2022. - 326 p.

АКТИВНЫЙ УГОЛЬ ИЗ СТЕБЛЕЙ ПОДСОЛНЕЧНИКА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ГЕРБИЦИДОМ ЗИНГЕР, СП

Мухин В.М.^{1,2}, Глинушкин А.П.¹, Старцев В.И.¹, Абубикеров В.А.¹

¹ ФГБНУ ВНИИФ фитопатологии РАН, 143050, Моск. обл., п/о Большие Вяземы, ул. Институт, стр. 5, glinatel@mail.ru

² АО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», 144001, г. Электросталь, Московская обл., ул. К.Маркса, д. 4, victormukhin@yandex.ru

Интенсификация растениеводства во всех передовых агропромышленных странах привела к значительному увеличению объёмов соломы зерновых, масличных, технических и других культур. Так только объёмы соломы зерновых и крупяных культур составляют в России свыше 80-100 млн. тонн. Эти объёмы соломы в настоящее время утилизируются не совсем рационально: запахиваются в почву или сжигаются. В то же время солома сельхозкультур является перспективным сырьем для получения на ее основе активных углей для детоксикации почв, загрязненных гербицидами [1].

Рациональность получения активных углей их отходов растениеводства, обусловлена тем, что такие активные угли сразу будут вноситься в почву для ее детоксикации в месте образования исходного сырья и на тех же площадях.

Учитывая особенности структуры каждого из названных видов растительных отходов, в каждом конкретном случае нужно подбирать оптимальные режимы термической обработки сырья на стадиях карбонизации и активации, чтобы обеспечить оптимальное развитие микропористой структуры, а с другой - не допустить озоления гранул.

Стебель подсолнечника является самой многотоннажной по весу и объему не утилизируемой частью данной культуры, что показывает перспективность их использования для получения активных углей.

Методика получения АУ из стеблей подсолнечника заключалась в следующем. Стебли измельчали, загружали в стальную реторту, которую закрывали крышкой с отводами и помещали в электропечь, подавая в реторту азот для создания инертной атмосферы. Реторту нагревали со скоростью подъёма температуры 5-7 °С/мин до 450-500 °С и выдерживали при конечной температуре карбонизации в течение 30 минут. После завершения процесса карбонизации

реторту переводили в режим активации водяным паром при 850-870 °С. Время активации варьировалось от 40 до 60 минут.

Полученные из стеблей подсолнечника активный уголь имел следующие показатели качества: насыпная плотность – 88,5 г/дм³; суммарный объем пор – 3,5 см³/г; содержание золы – 16,9 %; активность по йоду – 45,7 %. Общий выход активного угля от исходного сырья составил 5,8 %.

Вегетационные опыты по детоксикации загрязненных гербицидом Зингер СП, действующим веществом в котором является метилсульфурон-метил, почв были выполнены в лаборатории искусственного климата ФГБНУ ВНИИ фитопатологии. Методика оценки антидотной эффективности была следующей.

Выращивание тест-растений осуществляли в контролируемых условиях лаборатории искусственного климата (ЛИК) в камерах Фетч (ФРГ): влажность воздуха в камере 70%, длительность светового дня 16 ч, ночи - 8 ч, освещенность днем 20 тыс. лк, температура воздуха днем 25°С, ночью - 16°С, влажность почвы поддерживали на уровне 60% от полевой влагоемкости (ПВ) путем ежедневного полива по массе каждого вегетационного сосуда водопроводной обессоленной водой. Через 30 суток надземную массу тест-растений срезали и взвешивали. Об уровне антидотной эффективности опытных образцов активных углей судили по снижению массы надземных органов тест-растений в сравнении с контрольным вариантом без гербицида и активного угля.

Полученные данные приведены в таблице.

Таблица. Влияние активных углей на фитотоксичность метсульфурон-метила (Зингер, СП) на примере растений подсолнечника

Вариант	Доза АУ, кг/га	Доза гербицида Зингер, СП, г/га	Надземная масса тест-растений, г						Снижение массы тест-растений, % к контролю
			по повторностям					средняя	
			1	2	3	4	5		
Подсолнечник	50	0,4	5,6	6,4	6,2	6,3	7,0	6,3	6,0
	100	0,4	8,5	6,2	7,4	7,3	7,2	7,3	-6,5
	200	0,4	7,9	8,1	5,4	7,8	9,7	7,8	-16,4
Агрсорб	50	0,4	5,4	4,2	6,2	4,8	4,7	5,1	23,9
	100	0,4	6,4	6,6	6,0	5,5	6,8	6,3	6,0
	200	0,4	6,3	5,2	5,3	7,0	6,2	6,0	10,4
Контроль (Зингер)		0,4	5,3	4,9	4,6	4,3	5,1	4,8	28,4
Контроль без АУ и гербицида		-	7,7	5,6	6,6	6,8	6,8	6,7	0

Как следует из приведенных в таблице данных, активный уголь из стеблей подсолнечника показал весьма высокие детоксикационные свойства по

отношению к гербициду Зингер СП. Причем не только не снизил вегетационную массу растений по отношению к чистому контролю, но даже в случае загрязнения почвы Зингер СП в дозе 0,4 г/га, привел к стимуляции роста на 20-25 %.

Это, по-видимому, обусловлено высоким развитием объема макропор в активном угле из стеблей подсолнечника, что снизило диффузионное сопротивление при транспортировке метилхлорсульфурон-метила к микропорам и его быструю фиксацию в объеме микропор.

Таким образом показано, что развитие большого объема макропор в АУ почвенного применения повышает его детоксикационную активность.

Литература

1. *V.M. Mukhin, N.I. Bogdanovich. Activated carbons from vegetable waste // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2022. Vol. 7, No. 2, P. 135-148*

ACTIVATED CARBON FROM SUNFLOWER STALKS AND ITS USE FOR DETOXIFICATION OF SOILS CONTAMINATED WITH THE HERBICIDE SINGER, SP

Mukhin V.M.^{1,2}, Glinushkin A.P.¹, Startsev V.I.¹, Abubikerov V.A.¹

¹ *FGBNU VNIIF of Phytopathology of the Russian Academy of Sciences, 143050, Moscow region, Bolshye Vyazemy, Institute str., p. 5, glinate1@mail.ru*

² *JSC "Elektrostal Scientific and Production Association "Neorganica", 144001, Elektrostal, Moscow region, K.Marx str., 4, victormukhin@yandex.ru*

The intensification of crop production in all advanced agro-industrial countries has led to a significant increase in the volume of straw of cereals, oilseeds, industrial and other crops. So only the volume of straw of grain and cereal crops in Russia is over 80-100 million tons. These volumes of straw are currently being disposed of not quite rationally: they are plowed into the soil or burned. At the same time, straw of agricultural crops is a promising raw material for obtaining active coals based on it for detoxification of soils contaminated with herbicides [1].

The rationality of obtaining active coals of their crop waste is due to the fact that such active coals will immediately be introduced into the soil for its detoxification at the place of formation of the feedstock and on the same areas.

Taking into account the peculiarities of the structure of each of these types of plant waste, in each case it is necessary to select the optimal modes of heat treatment of raw materials at the stages of carbonization and activation in order to ensure the optimal development of the microporous structure, and on the other hand, to prevent the salting of granules.

The sunflower stalk is the most non-recyclable part of this crop in terms of weight and volume, which shows the prospects of their use for the production of active coals.

The method of obtaining AU from sunflower stalks was as follows. The stems were crushed, loaded into a steel retort, which was closed with a lid with taps and placed in an electric furnace, feeding nitrogen into the retort to create an inert atmosphere. The retort was heated at a temperature rise rate of 5-7 ° C/min to 450-500 ° C and kept at the final carbonation temperature for 30 minutes. After

completion of the carbonation process, the retort was switched to the steam activation mode at 850-870 ° C. The activation time ranged from 40 to 60 minutes.

The activated carbon obtained from sunflower stalks had the following quality indicators: bulk density – 88.5 g/dm³; total pore volume – 3.5 cm³/g; ash content – 16,9 %; iodine activity – 45,7 %. The total yield of activated carbon from the feedstock was 5,8 %.

Vegetation experiments on detoxification of soils contaminated with the herbicide Singer SP, the active ingredient in which is methylsulfuron-methyl, were performed in the laboratory of artificial Climate of the Federal State Budgetary Research Institute of Phytopathology. The methodology for evaluating the antidote effectiveness was as follows.

The cultivation of test plants was carried out under controlled conditions of the artificial climate laboratory (LIC) in the Fetch chambers (Germany): humidity in the chamber 70%, daylight duration 16 hours, night - 8 hours, daytime illumination 20 thousand lux, daytime temperature 25 ° C, night - 16 ° C, soil moisture they were maintained at the level of 60% of the field moisture capacity by daily watering by weight of each vegetative vessel with tap desalinated water. After 30 days, the aboveground mass of test plants was cut and weighed. The level of antidote effectiveness of experimental samples of activated carbons was judged by the weight reduction of aboveground organs of test plants in comparison with the control variant without herbicide and activated carbon.

The data obtained are shown in the table.

Table - The effect of active carbons on the phytotoxicity of metsulfuron-methyl (Singer, SP) on the example of sunflower plants

Variant	Dose AC, kg/ha	Herbicide dose Singer, SP, g/ha	Aboveground mass of test plants, g					Weight reduction of test plants, % to control	
			by repetition						average
			1	2	3	4	5		
Sunflower	50	0,4	5,6	6,4	6,2	6,3	7,0	6,3	6,0
	100	0,4	8,5	6,2	7,4	7,3	7,2	7,3	-6,5
	200	0,4	7,9	8,1	5,4	7,8	9,7	7,8	-16,4
Agrosorb	50	0,4	5,4	4,2	6,2	4,8	4,7	5,1	23,9
	100	0,4	6,4	6,6	6,0	5,5	6,8	6,3	6,0
	200	0,4	6,3	5,2	5,3	7,0	6,2	6,0	10,4
Control (Singer)		0,4	5,3	4,9	4,6	4,3	5,1	4,8	28,4
Control without AC and herbicide		-	7,7	5,6	6,6	6,8	6,8	6,7	0

As follows from the data given in the table, activated carbon from sunflower stalks showed very high detoxification properties in relation to the herbicide Singer SP. Moreover, not only did not reduce the vegetative mass of plants in relation to pure control, but even in the case of soil contamination, Singer SP at a dose of 0,4 g/ha, led to growth stimulation by 20-25 %.

This, apparently, is due to the high development of the volume of macropores in the activated carbon from sunflower stalks, which reduced the diffusion resistance during transportation of methyl chlorosulfuron-methyl to micropores and its rapid fixation in the volume of micropores.

Thus, it is shown that the development of a large volume of macropores in the AU of soil application increases its detoxification activity.

References

1. *V.M. Mukhin, N.I. Bogdanovich*. Activated carbons from vegetable waste // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2022. Vol. 7, No. 2, P. 135-148

ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВНОГО УГЛЯ ИЗ СКОРЛУПЫ ДИКОГО ОРЕХА

Мухин В.М.¹, Самойленко С.А.², Мидин А.В.¹

¹ АО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», 144001, г. Электросталь, Московская обл., ул. К.Маркса, д. 4, victormukhin@yandex.ru

² ООО «Vill Carbon», 352812, Краснодарский Край, Туапсинский р-н, пос. Дзеберкой, ул. Щелевая, д. 5, ssacoal1961@yandex.ru

Роль активных углей в жизни современного общества существенно выросла за последние 100 лет. Это обусловлено тем, что они позволяют решать широкий круг вопросов в промышленности, сельском хозяйстве, защите биосферы, здравоохранении, освоении космоса и многих других основополагающих сферах человеческой деятельности.

Широта применения активных углей обусловлена наличием у них уникальных физико-химических свойств, таких как развитая микропористая структура, огромная удельная поверхность, гидрофобность, низкое содержание золы, широкий спектр исходного углеродосодержащего сырья, применяемого для их изготовления, а также, в ряде случаев, достаточно простая технология получения, что предопределяет невысокую стоимость готового продукта.

Актуальность синтеза новых отечественных активных углей на современном этапе обусловлена импортозамещением. Импорт активных углей в Российской Федерации составляет почти 90 % наших потребностей, причем основная доля приходится на активные угли из скорлупы кокосового ореха, которые являются наиболее эффективными с точки зрения цена-качество. Продолжительные исследования, проведенные нами по получению активных углей из уплотненного растительного сырья – косточек абрикоса и персика – привели к созданию технологии получения активного угля МеКС [1].

Однако возможные объемы косточек абрикоса и персика в нашей стране ограничены. И здесь важной сырьевой базой для производства активного угля может явиться новый тип уплотненного растительного сырья – скорлупа черного (дикого) ореха. Эти плоды широко культивировались в нашей стране до 1917 г. как важное сырье для получения йода. Потому культурные и дикие посадки черного ореха в Краснодарском и Ставропольском Краях достаточно обширны и,

по предварительным подсчетам, обеспечат сырьевую базу для производства активного угля в размере не менее 50-70 т/год.

Методика получения образцов активного угля на основе этого типа сырья была следующая: исходный орех карбонизировали при температуре 520 °С в ретортной печи, карбонизат подвергали дроблению с высевом фракции 1-3 мм, после чего активировали водяным паром при температуре 850 °С в режиме прогрессирующей активации от 4 до 10 часов. В таблице приведены показатели качества полученного активного угля в режиме прогрессирующей активации.

Таблица – Показатели качества активного угля, полученного из скорлупы черного ореха

№ п/п	Δ , г/дм ³	V_{Σ} , см ³ /г	Обгар, %	Адсорбционная активность по йоду, %	Пр., %
1	597 (карбонизат)	0,30	0	11,4	95,0
2	532	0,56	10,9	48,2	93,0
3	480	0,70	19,5	71,0	96,0
4	453	0,73	24,1	80,0	95,0
5	417	0,84	30,1	87,5	95,0
6	394	0,90	34,0	88,0	88,0

Как следует из данных, приведенных в таблице, при обгаре 30 % полученный активный уголь имел весьма высокую динамическую активность по йоду (принятого в сорбционной технике в качестве тестового вещества) до 88 % и не снижал своей прочности, которая держалась на уровне 95 %, и только после обгара 34 % она незначительно снизилась. Следует заметить, что полученные в аналогичных условиях активные угли из скорлупы кокосового ореха при таком же уровне обгара снижали свою прочность на 5-10 %.

Таким образом, уникальные прочностные свойства активных углей из скорлупы черного ореха в сочетании с высокой адсорбционной активностью открывают им широкие перспективы в различных областях сорбционной техники, в том числе как основы при изготовлении химических поглотителей и катализаторов.

Литература

1. V.M. Mukhin, N.I. Bogdanovich. Activated carbons from vegetable waste // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2022. Vol. 7, No. 2, P. 135-148.

OBTAINING, RESEARCH AND PROSPECTS FOR THE USE OF ACTIVATED CARBON FROM WILD NUT SHELLS

Mukhin V.M.¹, Samoylenko S.A.², Midin A.V.¹

¹ JSC "Elektrostal Scientific and Production Association "Neorganica", 144001, Elektrostal, Moscow region, K.Marx str., 4, victormukhin@yandex.ru

² LLC "Willy Carbon", 352812, Krasnodar Territory, Tuapse district, village Dzeberkoi, 5, Shchelevaya str., ssacoal1961@yandex.ru

The role of active coals in the life of modern society has grown significantly over the past 100 years. This is due to the fact that they allow solving a wide range of issues in industry, agriculture, biosphere protection, healthcare, space exploration and many other fundamental spheres of human activity.

The breadth of application of activated carbons is due to their unique physicochemical properties, such as a developed microporous structure, a huge specific surface area, hydrophobicity, low ash content, a wide range of carbon-containing raw materials used for their manufacture, as well as, in some cases, a fairly simple production technology, which determines the low cost of the finished product.

The relevance of the synthesis of new domestic active coals at the present stage is due to import substitution. The import of activated coals in the Russian Federation accounts for almost 90% of our needs, with the main share falling on coconut shell activated coals, which are the most effective in terms of price and quality. Long-term research conducted by us on the production of activated carbons from compacted vegetable raw materials – apricot and peach seeds - led to the creation of the technology for the production of activated carbon MeKS [1].

However, the possible volumes of apricot and peach seeds in our country are limited. And here an important raw material base for the production of activated carbon can be a new type of compacted vegetable raw materials – the shell of a black (wild) nut. These fruits were widely cultivated in our country until 1917 as an important raw material for the production of iodine. Therefore, cultural and wild black walnut plantings in the Krasnodar and Stavropol Territories are quite extensive and, according to preliminary estimates, will provide a raw material base for the production of activated carbon in the amount of at least 50-70 tons/year.

The method of obtaining samples of activated carbon based on this type of raw material was as follows: the initial nut was carbonized at a temperature of 520 °C in a retort furnace, the carbonizate was crushed with a seeding fraction of 1-3 mm, after which it was activated with water vapor at a temperature of 850 °C in a progressive activation mode from 4 to 10 hours. The table shows the quality indicators of the obtained activated carbon in the progressive activation mode.

Table – Indicators of the quality of activated carbon obtained from the shell of a black walnut

№	Δ , g/dm ³	V_{Σ} , cm ³ /g	Obgar, %	Adsorption activity by iodine, %	Pr., %
1	597 (carbonizate)	0,30	0	11,4	95,0
2	532	0,56	10,9	48,2	93,0
3	480	0,70	19,5	71,0	96,0
4	453	0,73	24,1	80,0	95,0
5	417	0,84	30,1	87,5	95,0
6	394	0,90	34,0	88,0	88,0

As follows from the data given in the table, when 30 % was burned, the resulting activated carbon had a very high dynamic activity for iodine (used in sorption technology as a test substance) up to 88 % and did not reduce its strength, which was kept at 95 %, and only after 34 % was burned, it decreased slightly. It should be noted that the active coals obtained under similar conditions from the coconut shell at the same level of burning reduced their strength by 5-10%.

Thus, the unique strength properties of black walnut shell activated carbons combined with high adsorption activity open up wide prospects for them in various fields of sorption technology, including as a basis for the manufacture of chemical absorbers and catalysts.

References

1. V.M. Mukhin, N.I. Bogdanovich. Activated carbons from plant waste // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2022. Vol. 7, No. 2, P. 135-148.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ФРАГМЕНТАХ, ИХ АЗОТЗАМЕЩЁННЫХ АНАЛОГАХ И ОКИСЛЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Купреенко С.Ю.¹, Левин М.М.¹, Архипова Е.А.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия
kupreenko@kge.msu.ru

Углеродные наноматериалы (УНМ) широко используют для очистки воздуха от летучих органических соединений (ЛОС) [1]. Функционализация поверхности (привитие функциональных групп) и внедрение гетероатомов в структуру УНМ способствует адсорбции определённых ЛОС [1]. Работы, посвящённые изучению влияния внедрения гетероатомов и функционализации поверхности на кинетику адсорбции паров органических растворителей углеродными наноматериалами отсутствуют. Поэтому предложено изучить влияние допирования азотом и окислительной функционализации (кипячения в азотной кислоте) на скорость диффузии пара в поры УНМ.

Для достижения цели исследования необходимо изучить адсорбцию на модельных структурах. В качестве модельных структур выбраны углеродные нанотрубки (УНТ), малослойные графеновые фрагменты (МГФ). Эти материалы содержат графеновые слои, скрученные в трубки или сложенные в стопки, соответственно. УНТ и МГФ получены пиролизом гексана, а N-УНТ и N-МГФ пиролизом ацетонитрила по методике описанной в [1]. УНТок получены окислением в кипящей азотной кислоте с обратным холодильником в течение 6 ч, а МГФок в течение 1 ч.

Адсорбцию паров органических растворителей изучали весовым методом с помощью прибора DVS Advantage (Surface Measurement Systems, Великобритания). Для измерения кинетики адсорбции использовали кварцевые сферически симметричные чашечки. Перед каждым измерением чашечку с изучаемым образцом обдували потоком ОСЧ азота (99,999%, “НИИ КМ”) 100 мл/мин в течение как минимум 5 ч, а затем увеличивали давление паров до $p/p_0 = 90\%$, продувая азотом ёмкость с растворителем (в нашем случае, либо толуолом,

либо ацетонитрилом). При достижении условия $dm/dt \leq 0.002\%/мин$ в течение 10 мин подряд или после 6 ч работы в указанном режиме, давление уменьшали обратно до $p/p_0=0\%$, продолжая регистрировать изменение массы.

Зависимости массы УНМ от времени в процессах адсорбции и десорбции (рис. 1) использовали для определения скоростей межчастичной диффузии D по формуле:

$$\frac{m_t}{m_\infty} \approx \frac{2A}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1),$$

справедливой в области $m_t/m_\infty < 0.3$ [2]. A/V — отношение внешней поверхности к объёму частиц адсорбента. Средние размеры частиц взяты из статистики данных просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2100 F/Cs/GIF/EDS (JEOL, Япония). Пример линейной аппроксимации в соответствии с уравнением (1) приведён на рис. 2.

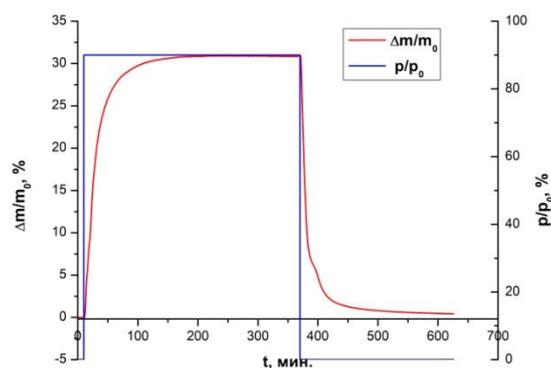


Рис.1. Зависимость относительного изменения массы $\Delta m/m_0$ УНТ от времени при изменении давления паров p/p_0 толуола.

Также изучены зависимости скорости диффузии от температуры в термостате (проведены измерения при температурах 20, 25, 30, 35°C) и от давления пара (проведены измерения кинетики не только для $p/p_0 = 90\%$, но и для $p/p_0 = 30$ и 60%).

Установлено, что скорость диффузии паров ацетонитрила для всех изученных материалов больше, чем для толуола, что объясняется меньшим размером молекулы ацетонитрила. Однако, адсорбционная ёмкость всех УНМ больше по толуолу из-за сродства между бензольным кольцом и графеновыми плоскостями (π - π связывание). Введение азота в структуру УНМ ведёт к повышению скорости диффузии, однако ёмкость N-МГФ значительно меньше

ёмкости МГФ. При этом N-МГФ обладает рекордными значениями коэффициента диффузии ацетонитрила $D \sim 1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, что на 1-2 порядка больше, чем для других пар адсорбат-адсорбент, притом скорость диффузии, рассчитанная по циклу десорбции выше, чем по циклу адсорбции. Окисление УНМ также ведёт к ускорению процесса диффузии паров, однако для МГФок при этом уменьшается адсорбционная ёмкость. С увеличением температуры скорость диффузии ожидаемо растёт, однако аппроксимация уравнением Аррениуса не всегда даёт удовлетворительные результаты. При уменьшении давления паров скорость диффузии возрастает, что обусловлено уменьшением взаимодействия между диффундирующими частицами.

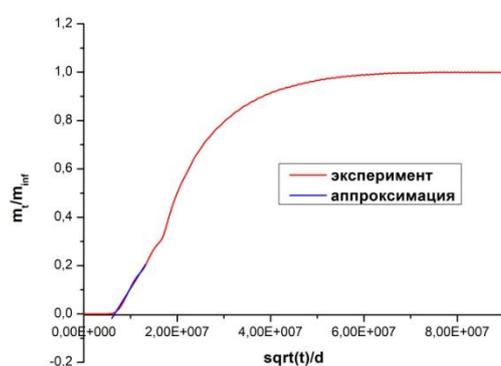


Рис.2. Линейная аппроксимация зависимости массы от времени (d – диаметр УНТ).

Стоит отметить, что полученные результаты могут найти применение не только в очистке воздуха от ЛОС, но и в датчиках пара, электрохимических устройствах (выбор оптимальной пары электродный материал-электролит), гетерогенном катализе (каталитическая конверсия спиртов).

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась в рамках гранта Президента РФ МК-4402.2022.1.3.

Литература

1. S.Y. Kupreenko, N.E. Strokova, E.A. Il'gova, A.S. Ivanov, E.A. Arkhipova, S.V. Savilov. Adsorption (2022) **28**, 55.
2. D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes (John Wiley & Sons, 1984), p. 168-170.

FEATURES OF ORGANIC SOLVENT VAPOUR ADSORPTION KINETICS ON CARBON NANOTUBES, FEW-LAYER GRAPHENE NANOFKAKES, NITROGEN-SUBSTITUTED COUNTERPARTS AND OXIDIZED MATERIALS

Kupreenko S.Yu.¹, Levin M.M.¹, Arkhipova E.A.¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry,
119991, Moscow, Russia
kupreenko@kge.msu.ru*

Carbon nanomaterials (CNMs) are widely used for air purification from volatile organic compounds (VOCs) [1]. Surface functionalization (grafting functional groups) and incorporation of heteroatoms into the CNMs structure promotes the adsorption of certain VOCs [1]. There are no works devoted to studying the effect of the heteroatoms incorporation and surface functionalization on the kinetics of organic solvent vapour adsorption by carbon nanomaterials. Therefore, it was proposed to study the effect of doping with nitrogen and oxidative functionalization (boiling in nitric acid) on the rate of vapour diffusion into CNMs pores.

To achieve the aim of the study, it is necessary to study adsorption on model structures. Carbon nanotubes (CNT) and few-layer graphene nanoflakes (GNF) were chosen as model structures. These materials contain graphene layers twisted into tubes or stacked, respectively. CNT and GNF were obtained by pyrolysis of hexane, and N-CNT and N-GNF by pyrolysis of acetonitrile according to the procedure described in [1]. CNTox were obtained by oxidation in boiling nitric acid under reflux for 6 h, and GNFox for 1 h.

The adsorption of organic solvent vapours was studied by the gravimetric method using a DVS Advantage instrument (Surface Measurement Systems, United Kingdom). Spherically symmetrical quartz pans were used to measure the adsorption kinetics. Before each measurement, the pan with studied sample was purged with a nitrogen flow (99,999%, “NII KM”) 100 ml/min for at least 5 h, and then the vapour pressure was increased to $p/p_0 = 90\%$ by purging with nitrogen the bottle with solvent (in our case, either toluene or acetonitrile). When the condition $dm/dt \leq 0.002\%/min$ was reached for 10 min or after 6 hours of operation in the specified mode, the pressure was reduced back to $p/p_0 = 0\%$, continuing to record the change in mass.

The time dependencies of the CNMs mass in the processes of adsorption-desorption (Fig. 1) were used to determine the rates of intraparticle diffusion D by the formula:

$$\frac{m_t}{m_\infty} \approx \frac{2A}{V} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (1),$$

which are correct in the region $m_t/m_\infty < 0.3$ [2]. A/V — the ratio of the outer surface to the volume of adsorbent particles. The average particle sizes were taken from the statistics of transmission electron microscopy data obtained on a JEM-2100 F/Cs/GIF/EDS instrument (JEOL, Japan). An example of a linear approximation in accordance with equation (1) is shown in Fig. 2.

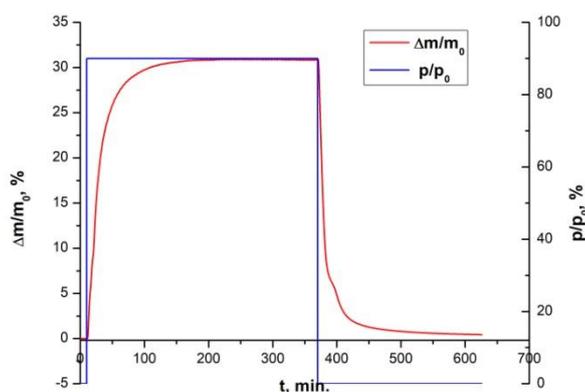


Рис.1. Dependence of the relative change in mass of CNT $\Delta m/m_0$ on time with a change in the vapour pressure p/p_0 of toluene.

We also studied the dependences of the diffusion rate on the temperature in the incubator (measurements were made at 20, 25, 30, 35°C) and on the vapour pressure (the kinetics were measured not only for $p/p_0 = 90\%$, but also for $p/p_0 = 30$ and 60%).

It was found that the rate of diffusion of acetonitrile vapour for all the studied materials is higher than for toluene, which is explained by the smaller size of the acetonitrile molecule. However, the adsorption capacity of all CNMs is greater for toluene due to affinity between the benzene ring and the graphene planes (π - π bonding). The introduction of nitrogen into the CNMs structure leads to an increase in the diffusion rate, but the capacity of N-GNF is much lower than the capacity of GNF. At the same time, N-GNF have record values of the acetonitrile diffusion coefficient

$D \sim 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{c}$, which is 1-2 orders greater than for other adsorbate-adsorbent pairs, moreover, the diffusion rate calculated for the desorption cycle is higher than for the adsorption cycle. Oxidation of CNMs also leads to an acceleration of vapour diffusion, but this reduces the adsorption capacity for GNFox. The diffusion rate increases with the temperature increase as expected, but approximation by the Arrhenius equation does not always give satisfactory results. The diffusion rate increases with a decrease in a vapour pressure, which is due to a decrease in the interaction between diffusing particles.

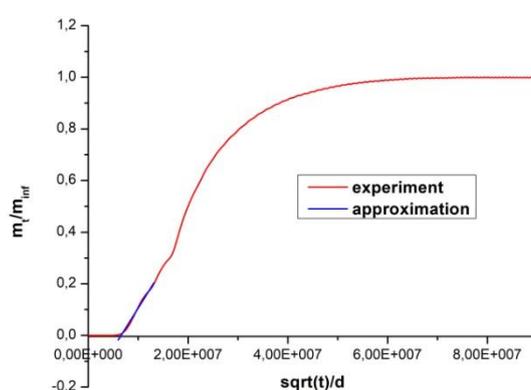


Fig.2. Linear approximation of mass versus time (d – diameter of CNT).

It should be noted that the obtained results can find application not only in air purification from VOCs, but also in vapour sensors, electrochemical devices (selection of optimal electrode material-electrolyte pair), and heterogeneous catalysis (catalytic conversion of alcohols).

Funding and acknowledgements

The work was carried out within the framework of the grant of the President of Russian Federation MK-4402.2022.1.3.

Literature

1. S.Y. Kupreenko, N.E. Strokova, E.A. Il'gova, A.S. Ivanov, E.A. Arkhipova, S.V. Savilov. Adsorption (2022) **28**, 55.
2. D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes (John Wiley & Sons, 1984), p. 168-170.

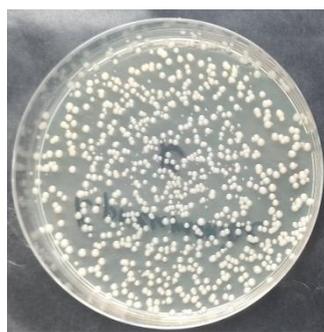
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА И СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Пьянова Л.Г., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Седанова А.В.,
Деягина М.С., Корниенко Н.В.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
Институт катализа СО РАН 644040, Омск, Россия*

Сульфосалициловая кислота с 40-х годов широко применяется в клиничко-биохимических лабораториях. В связи с тем, что сульфосалициловая кислота доступна, нетоксична, экологична, нелетуча, в последние годы стали изучать ее свойства для применения в аналитической химии, строительной, нефтеперерабатывающей промышленности, в производстве изделий из пластмасс и эластомеров. Особый научно-исследовательский интерес к данной кислоте проявлен со стороны фармацевтической промышленности и медицины, так как сульфосалициловая кислота, в отличие от салициловой кислоты, не вызывает раздражения кожных покровов, выраженной аллергической реакции, а в организме в процессе метаболизма легко окисляется и разлагается до CO_2 и H_2O , может проявлять антибактериальные свойства.

В Центре новых химических технологий ИК СО РАН на основе сорбента, полученного на основе наноглобулярного углерода, и сульфосалициловой кислоты разработан и получен материал с антибактериальными свойствами. Предложена методика синтеза, изучены физико-химические и медико-биологические свойства нового материала (рис. 1).



K. pneumoniae
(контроль)



после контакта с
исходным сорбентом



после контакта с
модифицированным
сорбентом

Рис. 1. Результаты микро-биологических исследований исследуемых образцов после 2 ч контакта со средой, содержащей штаммы бактерии *K. pneumoniae*

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

ОБОБЩЕННЫЙ ПОДХОД В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ФРАКТАЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ

Макаревич Н.А.

*Educational institution "Military Academy of the Republic of Belarus". Minsk. Belarus.
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov. Arkhangelsk.
Russia
nikma@tut.by*

В открытых (реальных) термодинамических системах, обменивающихся энергией и негэнтропией с внешней средой, протекают процессы спонтанного формирования сложных, как правило, фрактальных структур, благодаря информационному управлению [1,2,7]. В статистической теории открытых систем только энтропия обладает совокупностью свойств, позволяющих использовать её в качестве количественной меры статистической неопределённости в микросостояниях систем, например, адсорбционных, природных полимерных и любых других фрактальных систем [7]. В энтропийно-фрактальном подходе для равновесных систем эффективно «работает» уравнение энтропия Реньи Rn [1], а для открытых – энтропия Тсаллиса Ts [3]. Между этими энтропиями S и фрактальной размерностью d – важнейшей характеристикой реальных объектов установлена функциональная связь:

$S \approx \ln \varepsilon^{-d}$, где ε – элемент покрытия фрактального объекта. Эту связь легко проследить введением обобщенного фактора неидеальности систем $g \equiv \text{GNF}$ (The generalized factor of non-ideality of systems) в уравнения информационной энтропии. В результате [1,2,7] получены новые выражения информационной и термодинамической энтропий с термодинамическим моментом порядка g_{th} :

$$S_{g_{th}}^{M-Rn} = \frac{R}{g_{th}} \ln \left(\sum_{i=1}^N p_i^{g_{th}-1} \right) \quad (1) \quad ; S_{g_{th}}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1 - \sum_{i=1}^N p_i^{1-g_{th}})}{g_{th}} \quad (2),$$

описывающие самоорганизованные структуры равновесных (1) существенно неравновесных (2) систем. Строго математически GNF может быть представлен в виде:

$$g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle = 1 + \langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle \quad (3),$$

где $-\beta_{ord} \equiv 1/n \sum_i^n \beta_i$ и $\alpha_{nord} \equiv 1/n \sum_i^n \alpha_i$ – относительные средние характеристики (p_i – статистические вероятности) противоположно протекающих процессов (сжатие – расширение, адсорбция – десорбция,..). Термодинамический фактор g_{th} изменяется в интервале $0 \leq g_{th} \leq 2$ и зависит от того, какой из конкурентных процессов превалирует. Эти уравнения можно применять при изучении термодинамических свойств в процессах селективной адсорбции из газовой и жидких фаз на пористых и непористых материалах.. Фактор неидеальности систем выражен через фрактальные размерности сорбентов d и евклидову размерность D : $g = d/D$. Получены величины термодинамической энтропии ΔS систем (адсорбент – адсорбат) и оценены энтальпийный ΔH (изостерические теплоты q_{st}) и энтропийный $T\Delta S$ вклады в свободную энергию Гиббса ΔG .

А полный набор термодинамических функций изменения энтальпии ΔH , энтропии ΔS , свободных энергий Гельмгольца ΔF , Гиббса ΔG и молярной теплоемкости ΔC_m поучен по предложенному ранее автором алгоритму вычисления адсорбционно-термодинамических функций в различных модельных приближениях (БЭТ, Дубинина-Астахава, Хюттига, Деллайса, Аранвича и др.) по единственной изотерме адсорбции [3], а также модифицированные (с GNF) уравнениям изотерм адсорбции Ленгмюра [3]: для многокомпонентной адсорбции

$$\text{по } i \text{ компоненту: } \theta_i = \frac{a_i}{a_{mi}} = \frac{(K_{L,i} p_i)^{1/g}}{(1 + \sum_i (K_{L,i} p_i)^{1/g})}. \quad (3) \text{ и адсорбции Генри [3] } a_i =$$

$(K_{Hi} p_i)^{1/g} = K_{gi} p_i^{1/g}. \quad (4)$ Обе изотермы адсорбции «работают» как для непористых, так и пористых абсорбентов (катализаторов).

Получены величины термодинамической энтропии ΔS систем (адсорбент - адсорбат) и оценены энтальпийный – ΔH (изостерические теплоты q_{st} плюс теплота конденсации адсорбата) и энтропийный – $T\Delta S$ вклады в свободную энергию Гиббса ΔG . Например, для адсорбции н-гексана на образцах активных углей с фрактальными размерностями $d = 2,75; 2,87; 2,65;$ и $2,75$ энтропия S , Кдж/моль при 298К в диапазоне статистических вероятностей $0 \div 1$ при рассмотрении системы как квазиравновесной (M-Rn) уменьшается, соответственно: $42,7 \div 40,5; 42,8 \div 40,1; 48,5 \div 43,5; 45,3 \div 41,8$ КДж/моль [6]. В то

время как в этих же условиях, но при рассмотрении системы как открытой, неравновесной (M-Ts) диапазон изменений энтропий для этих же обрезцов, соответственно, следующий: $8,7 \div -91,3$; $8,8 \div -91,2$; $9,4 \div -90,5$; $9,0 \div -99,9$ КДж/моль. Одновременно расчеты энтальпий адсорбции для указанных углей показывают, что в диапазоне относительных давлений $p/p_s = 0 \div 1$ изменяются, соответственно, $\Delta H = -42,2 \div -20,9$; $-43,1 \div -21,4$; $-47,2 \div -23,1$; $-45,2 \div -22,5$ КДж/моль·К. Далее проводится расчет свободной энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Нами установлено, что адсорбционно-термодинамическое поведение *наноадсорбентов* в газовой и жидкой фазах определяет термодинамический фактор $T\Delta S$. Таким образом, с введением в энтропийно-фрактальный математический аппарат критерия неидеальности реальных систем GNF, включая адсорбционные и гетерогенный катализ, открываются широкие возможности для анализа любых реальных объектов закрытых и открытых систем [7].

Литература

1. *Renyi A.*, Probability Theory, North-Holland, University Amsterdam, 1970.
2. *Tsallis C.* Possible generalization of Boltzmann – Gibbs statistics // J. Stat. Phys. 1988. Vol. 52. pp. 479-487
3. *Макаревич Н.А.* Фактор неидеальности в классических уравнениях для реальных газов и конденсированных систем. // Докл. АН Беларуси, 2016. Т. 60. № 1. С. 94 – 101.
4. *Макаревич Н.А.* Межфазная граница «газ-жидкость-твердое тело»: монография –Архангельск: САФУ, 2018.–411с.
5. *Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Третьяков С.И.* Успехи в химии и химической технологии. Т. XXXV. 2021. № 13. С. 52 – 58.
6. *Makarevich N. A.* Nonideality Factor in the Thermodynamic Analysis of Real Polymer Solutions. *Polymer Science, Series A* 6464, p.p.128-144 (2022).

Information about the author

Nikolay A. Makarevich – D. Sc. (Chemistry), Professor (professor of the department of Physics, Educational Institution “Military Academy of the Republic of Belarus”), Nezalezhnosti prosp., 220, Minsk, 220000, Republic of Belarus. Professor of the Higher School of Natural Sciences and Technologies, Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov. 163002, Arkhangelsk, Severnaya Dvina Emb. 17, Russia. E-mail: nikma@tut.by; nikma18@yandex.ru.

ПОДХОД К ОПИСАНИЮ АДсорбЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ПРИ АДсорбЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

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

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Лаборатория сорбционных процессов им. М.М. Дубинина,
119071, Москва, Ленинский пр. 31, корп. 4
shkolin@phychе.ac.ru*

Микропористые твердые тела с порами менее ~3.0-3.2 нм, при адсорбции газов и паров могут немонотонно знакопеременно деформироваться, изменяя свои размеры и форму. Эти изменения зависят не только от величины адсорбции, но и от упругопластических свойств самого адсорбента, а также от температуры и внешнего давления. По данным непосредственных исследований адсорбционная деформация большинства промышленных адсорбентов не велика и не превосходит нескольких процентов. Поэтому в процессах осушки, очистки, разделения смеси газов при малых концентрациях и давлениях, адсорбционной деформацией можно пренебречь.

Однако при высоких давлениях или высоких концентрациях целевого компонента, термодинамические функции адсорбционной системы становятся зависимыми от интенсивности адсорбционной деформации с изменением самой адсорбции. Поэтому деформация адсорбента при расчете адсорбционного процесса должна быть учтена. Учет адсорбционной деформации также важен при расчете высокоскоростных адсорбционных процессов, таких как PSA- и TSA-процессы. Продолжительность работы адсорбента в таком процессе существенно зависит от его параметров и, в частности, насколько сильно меняется адсорбент в адсорбционном цикле, когда число циклов составляет несколько миллионов. Экспериментальные исследования адсорбционной деформации до сих пор носят фрагментарный характер, особенно в области высоких давлений. Модели для прогнозирования зависимостей адсорбционной деформации микропористых адсорбентов от адсорбции или давления целевого компонента все еще недостаточно разработаны.

В настоящей работе представлены результаты применения термодинамического подхода [1] к описанию адсорбционной деформации микропористых адсорбентов на основе использования структурно-энергетических характеристик адсорбента, определенных с использованием Теории объемного заполнения микропор, при адсорбции диоксида углерода.

В расчетах использовали следующие допущения:

(1) Адсорбционно-стимулированную деформацию микропористых углеродных адсорбентов считали изотропной [2].

(2) В общем случае полагалось, что на линии давления насыщенного пара $p=p_s$ свойства адсорбата термодинамически эквивалентны свойствам свободной жидкости. Иными словами, внутреннее давление σ_a считалось равным кинетическому давлению в жидкости $p_{кин}$ [3].

(3) Предполагалось, что каркас твердого тела несжимаем, т.е. адсорбционно-стимулированная деформация самого адсорбента происходит только за счет изменения объема микропор.

Уравнение для описания относительной линейной адсорбционной деформации микропористого адсорбента имеет вид:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta l_{0,T}}{l} + \left(-\lambda \frac{-A}{\beta E_0} \exp\left(-\left(\frac{-A}{\beta E_0}\right)^2\right) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - \lambda) \left(1 - \operatorname{Erf}\left(\frac{-A}{\beta E_0}\right)\right) \right) \frac{\sigma_a^*}{3K}, \quad (1)$$

здесь $\Delta l_{0,T}/l$ – деформационный стресс-скачок в начальной области заполнений при соответствующей температуре, равный экспериментально измеренной (или теоретически рассчитанной) относительной линейной деформации в начальной области заполнений при величине адсорбции, соответствующей заполнению в 1 молекулу в микропоре; λ – коэффициент энергетической восприимчивости; A – дифференциальная мольная работа адсорбции; $K = 1/\gamma_a$ – модуль всестороннего сжатия; σ_a^* – приведенное адсорбционное напряжение или внутреннее давление адсорбата в микропорах; β – коэффициент аффинности; E_0 – характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол.

Модуль всестороннего сжатия адсорбента определяли через сжимаемость адсорбированной фазы γ_a , по [4] (2):

$$\gamma_a = 3 \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{p=ps} (P_{кин} - p)^{-1} = 3 \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{p=ps} \left(-T \left(\frac{dv}{dT} \right)_p / \left(\frac{dv}{dp} \right)_T - p \right)^{-1} \quad (2)$$

где $P_{кин}$ – кинетическое давление в жидкости.

Адсорбцию в области сверхкритических температур, а также предельные величины адсорбции и стандартное давление определяли при использовании подхода [5].

На примере адсорбционной системы «Sorbonorit-4 – диоксид углерода» представлено сравнение расчетных и экспериментальных значений адсорбционной деформации, рисунок 1.

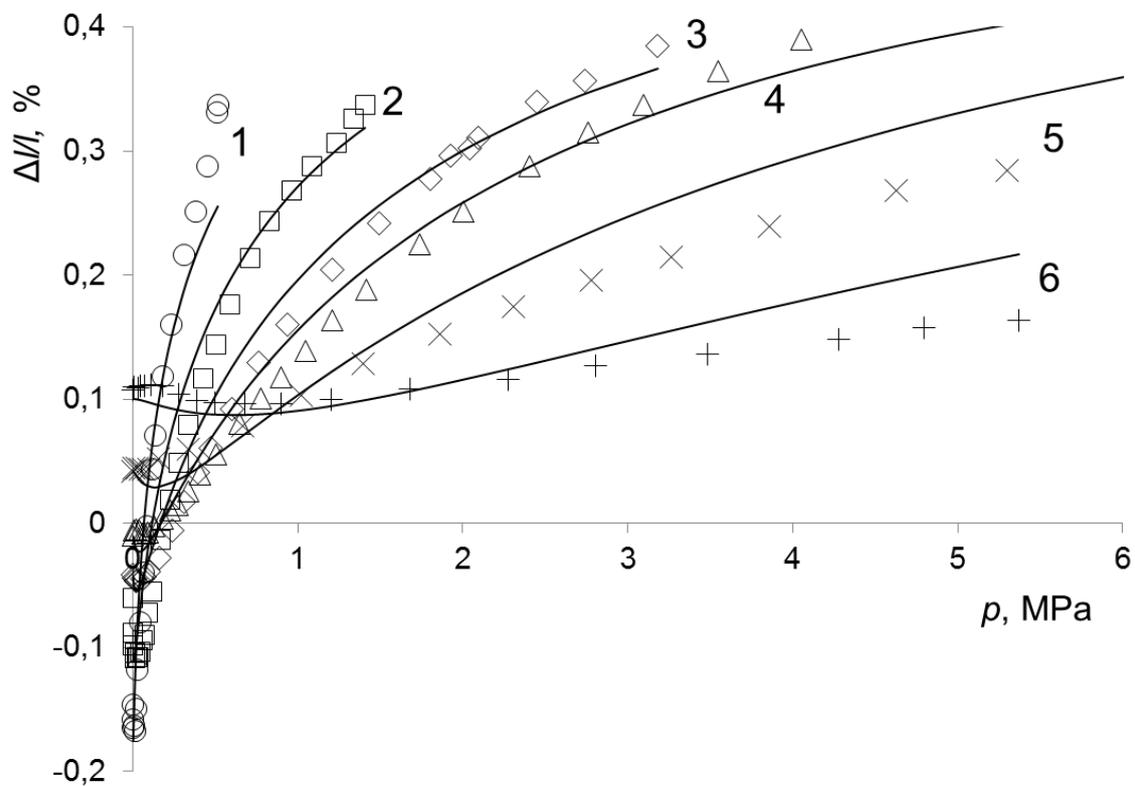


Рисунок 1 – Зависимость относительной линейной адсорбционно деформации микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от давления диоксида углерода при температурах T , К: 1 – 216,6, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – расчет на основе теоретического подхода (1).

Как следует из рис.1, рассчитанные по (1) зависимости адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от давления CO_2 хорошо описывают полученные экспериментальные данные.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы»

Литература

1. Neimark A. V., Grenev I. Adsorption-induced deformation of microporous solids: A new insight from a century-old theory // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. – V. 124. №. 1. P. 749-755.
2. Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A. Peculiarities of thermodynamic behaviors of xenon adsorption on the activated carbon prepared from silicon carbide // *Nanomaterials*. 2021. V. 11, no. 4. P. 971.
3. Guggenheim E.A. *Thermodynamics. An advanced treatment for chemist and physicist*, 5th edition. Amsterdam: North-Holland publ. corp. 1967. 390 p.
4. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. Развитие подхода к оценке предельных величин адсорбционно-стимулированной деформации микропористых адсорбентов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. Т.35. №13 (248), С. 104-105.
5. Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Анучин К.М., и др. Экспериментальное исследование и численное моделирование адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте в докритической и сверхкритической областях температур // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 52. № 6. С. 563-571.

МОЛЕКУЛЯРНО ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОРМАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ В ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Гайдамовичюте В.В., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.

*Лаборатория сорбционных процессов им. М.М. Дубинина,
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский пр. 31, корп. 4
mgaivik@yandex.ru*

Метод молекулярной динамики позволяет получить представление о структуре адсорбата в порах и проследить движение молекул во времени при заданных условиях [1]. Исследована адсорбция единичных линейных молекул нормальных углеводородов *n*-пентана и *n*-октана в щелевидных микропористых углеродных структурах, сформированных из слоев графенов. Графены образующие стенки поры имели размеры $\sim 3,0 \times 3,0$ нм, ширина микропор, отсчитанная по периферическим частям атомов углерода X_0 , от $\sim 0,6$ до $\sim 1,5$ нм.

Температура эксперимента составляла 293 К. Использовали программный пакет TINKER [2] и атом-атомный потенциал OPLS-AA [3]. Численный эксперимент проводили в ячейке моделирования, представленной в виде куба с гранями 10 нм. В свободном пространстве ячейки размещалась одна молекула *n*-пентана или *n*-октана. Для случаев, когда молекула попадала в пору, производился расчёт распределения плотности вероятности размещения молекулы в поре, её пространственной ориентации.

В узких порах линейные молекулы углеводородов располагаются посередине поры равноудаленно от стенок, в широких порах молекулы адсорбируются вблизи стенок микропор, рисунок 1. Однако структура и размеры молекул определяют проявление многообразия адсорбционных эффектов.

При адсорбции одной молекулы *n*-пентана или *n*-октана в порах шириной от 0.6 до 1.1 нм наиболее вероятное положение центра массы молекулы находится посередине микропоры, а в более широких порах 1.2-1.5 нм вблизи стенок микропор, рисунок 1.

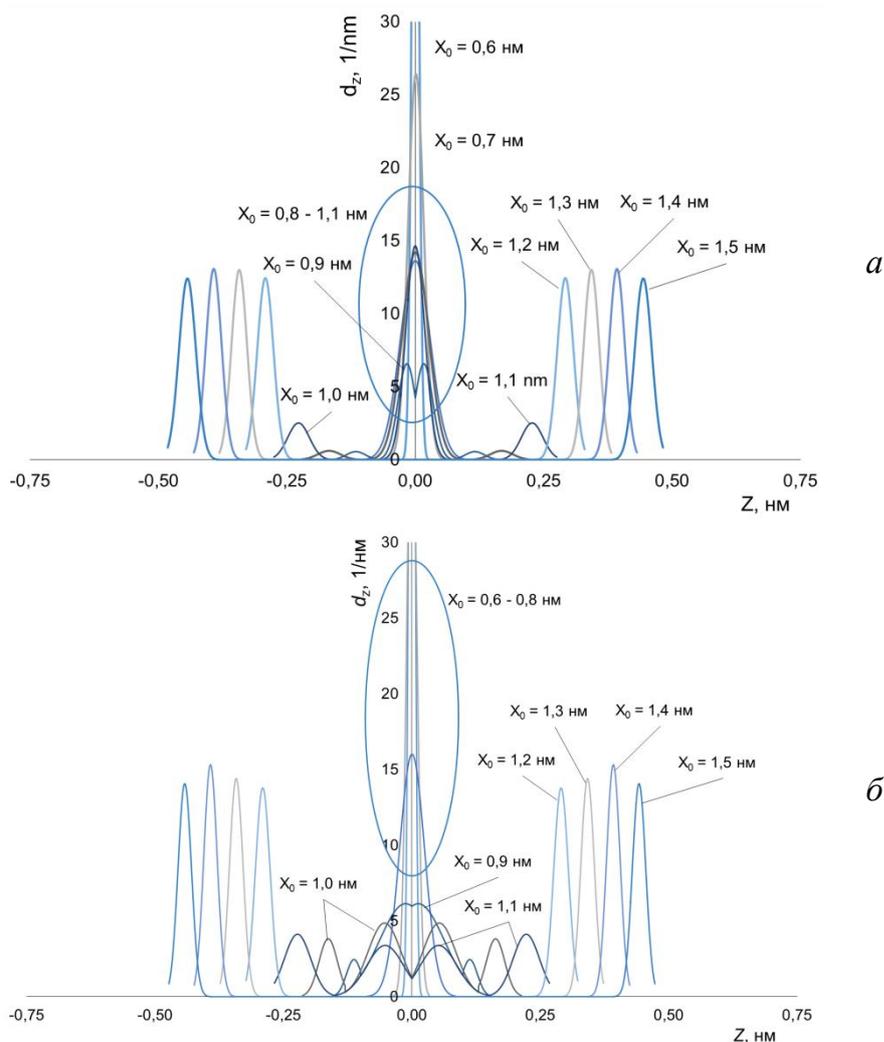


Рисунок 1. Распределение плотности вероятности d_Z (1/нм) нахождения молекулы *n*-пентана (а) и *n*-октана (б) по ширине модельной микропоры углеродного адсорбента Z (нм). $Z=0$ – центр микропоры. Эллипсами выделены профили плотности вероятности близкие по характеру зависимости.

При этом с увеличением ширины поры от 0,7 до 1,1 нм молекулы *n*-пентана и *n*-октана поворачиваются относительно стенок микропор под углом α_{XZ} , рисунок 2. Для *n*-пентана угол поворота α_{XZ} относительно плоскости параллельной стенкам микропоры достигает 80 град, а молекулы *n*-октана до 40 град.

При ширине поры 1,2 нм и больше молекула *n*-пентана располагается планарно вблизи стенки микропоры на расстоянии около 0,31 нм, рисунок 3. Для молекулы *n*-октана наблюдаются схожие зависимости, за исключением того, что молекула поворачивается под углом относительно стенки от 0 до 40 град., рисунок 2.

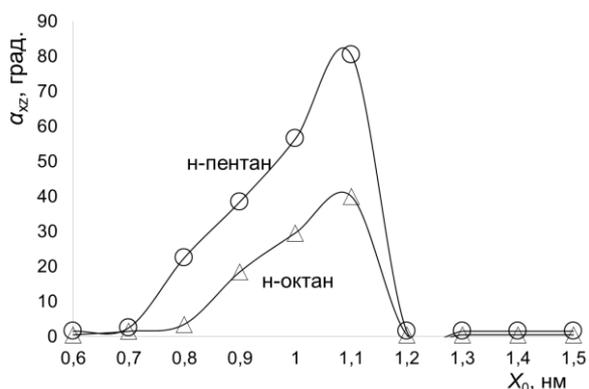


Рисунок 2. Зависимость угла поворота α_{xz} (град.) молекулы *n*-пентана и *n*-октана в зависимости от ширины микропоры X_0 (нм).

При ширине поры 1,2 нм и больше, молекула *n*-октана, также как и *n*-пентана, располагается вблизи стенки микропоры, в плоскости параллельной слоям графена, на расстоянии около 0,31 нм от стенки поры, отсчитанной по периферической части атомов углерода, рисунок 3.

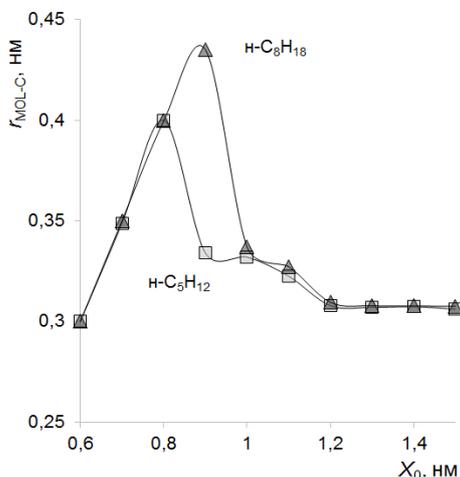


Рисунок 3. Зависимость среднего расстояния между центрами масс молекул *n*-пентана, *n*-октана и поверхностью ближайшей стенки микропоры r_{MOL-C} (нм) от ширины модельной поры X_0 (нм).

Таким образом, в узких порах до 0,8...0,9 нм центр масс линейных молекул углеводородов располагается в средней части поры равноудаленно от стенок. При этом молекулы расположены под углом относительно стенок пор. В широких порах молекулы адсорбируются вблизи стенок микропор в планарной ориентации.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы»

Литература

1. Школин А.В., Фомкин А.А. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 345-351.
2. Rackers J.A., Wang Z., Lu C., Laury M.L., etc. Journal of Chemical Theory and Computation. 2018. Т. 14. № 10. pp. 5273-5289.
3. Jorgensen W.L., Maxwell D.S. Tirado-Rives J.. Journal of American Chemical Society. 1996. Т. 118. № 45. pp. 11225-11236.

ЭЛЕКТРОСОРБЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХРОМА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ АГРЕССИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Дударев В.И., Драгунский А.В., Качимская Е.М.

*Иркутский национальный исследовательский
технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83
vol-sok@yandex.ru*

Отработанные высококонцентрированные технологические растворы, содержащие ионы шестивалентного хрома, относятся к первому классу опасности и представляют серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья человека. Они обладают высокой коррозионной активностью и окислительной агрессивностью, что является проблемой при их очистке. Для их нейтрализации в основном используют в большом количестве химические реагенты. Продуктом химической нейтрализации стоков являются высокотоксичные шламы, которые далее отправляются на длительное время в шламохранилища, отравляя окружающую среду [1-4]. В связи с этим разработка и внедрение инновационного технологического процесса извлечения ионов хрома (VI) из концентрированных хромсодержащих сточных вод, является актуальной задачей. Для решение поставленной задачи предлагается объединить в одном устройстве сорбционный и электрохимический метод [5]. Применение комбинированного электросорбционного метода, может обеспечить полное извлечение ионов хрома (VI) с наименьшими энергетическими и экономическими затратами. Метод позволяет непрерывно проводить процесс извлечения ионов хрома (VI) без дорогостоящих химических реагентов с повторным использованием очищенных растворов и извлекаемого хрома в гальваническом производстве, что повышает положительный экономический эффект и защищает окружающую среду от негативного влияния шестивалентного хрома.

В состав системы очистки входят: - узел электрохимического извлечения ионов хрома (VI) из высококонцентрированных агрессивных растворов, состоящий из проточных электролизеров с пористыми электродами, выпрямителей; и узел

сорбционного доизвлечения ионов хрома (VI), состоящий из адсорберов с псевдооживленным слоем сорбента.

Отработанные хромосодержащий сточные воды поступающие на очистные сооружения предприятия состоят, как правило, из разбавленных и концентрированных растворов. Концентрированные сбросные растворы – это отработанные электролиты хромирования с концентрацией ионов хрома (VI) 150 – 250 г/л, к разбавленным относятся сточные воды низкой концентрацией шестивалентного хрома (до 100 мг/л), образованные при промывке готовых изделий. В сборнике-усреднителе концентрированные сточные воды смешиваются с разбавленными до содержания ионов хрома (VI) в растворе 60 г/л, при определённом дозировании серной кислоты устанавливается $pH = 1-1,3$. Гомогенизированный по составу хромосодержащий раствор по трубопроводу поступают на узел электрохимического извлечения ионов хрома (VI). Извлечение ионов шестивалентного хрома, происходит в проточном электролизере за счет осаждения на углеродно-пористом катоде. Раствор, очищенный до концентрации ионов хрома (VI) 7 мг/л перекачивается на узел сорбционного извлечения, до ПДК водных объектах рыбохозяйственного значения 0,02 мг/л и ниже. Процесс непрерывной сорбционной очистки хромосодержащих растворов осуществляется путем попеременного переключения адсорбционных аппаратов с псевдооживленным слоем адсорбента. Стоимость сорбционно-электрохимической технологии значительно меньше реагентной технологии, а эффективность извлечения ионов шестивалентного хрома на много выше. Дополнительное преимущество данной технологии - низкий расход электрической энергии за счет электростатической адсорбции ионов хрома (VI) [6-7]. Электросорбционная технология может реализоваться без привлечения значительных капитальных затрат при этом существенно снижаются опасные загрязнения ионами шестивалентного хрома и плата за негативное воздействие на окружающую среду.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Координационным Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии Шифр 22-03-460-04.

Литература

1. *Elham Aserman-Bashiz, Abbas Rezaee, Gholamreza Moussavi*. Effective removal of hexavalent chromium using microbial cellulose/polyaniline cathode and nanosized FeS₂ in the form of an integrated electrochemical system // *Journal of Water Process Engineering*. Volume 44, December 2021, 102-113.
2. *Bryan Butter, Guadalupe del Carmen Pizarro, Diego P. Oyarzun, Julio Sanches, Paola Santander, Federico Tasca*. Electrochemical reduction of Cr(VI) in the presence of sodium alginate and its application in water purification// *Journal of Environmental Sciences*. 101, September 2020, 304-312.
3. *Xiangtao Yu, Yue Hou, Xiangyu Ren*. Research progress on the removal, recovery and direct high-value materialization of valuable metal elements in electroplating/electroless plating waste solution// *Journal of Water Process Engineering*. 46(46), January 2022, 102-107.
4. *Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* Утилизация хромсодержащих стоков. Структура и состав осадков при восстановлении хрома(VI) железной стружкой в сернокислых растворах // *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 37. N 2.С. 10–17.
5. Патент №2612248 РФ. Способ очистки и регенерации кислотных растворов хроматирования и устройство для его осуществления/ Дударев В.И., Драгунский А.В.; Опубликовано 23.01.2017.
6. *Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., Volkovich, Yu.M.*, *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*. Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher. N.,J. 2015. 372 p.
7. *Ma, X., Wang, H., Wu, Q., Zhang, J., Liang, D., Lu, S., and Xiang, Y.*, Bamboo like Carbon Microfibers Derived from Typha Orientalis Fibers for Supercapacitors and Capacitive Deionization, *J. Electrochemical Society*, 2019, vol. 166(2), p. A236.

ELECTROSORPTION TECHNOLOGY OF CHROMIUM EXTRACTION FROM SPENT AGGRESSIVE PROCESS SOLUTIONS

Dudarev V.I., Dragunsky A.V., Kachinskaya E.M.

*Irkutsk National Research Technical University
664074, Irkutsk, Lermontov str., 83
vol-sok@yandex.ru*

Spent highly concentrated process solutions containing hexavalent chromium ions belong to the first hazard class and pose a serious threat to the environment and human health. They have high corrosive activity and oxidative aggressiveness, which is a problem in their cleaning. To neutralize them, chemical reagents are mainly used in large quantities. The product of chemical neutralization of effluents is highly toxic sludge, which is then sent for a long time to sludge storage facilities, poisoning the environment [1-4]. In this regard, the development and implementation of an innovative technological process for the extraction of chromium (VI) ions from concentrated chromium-containing wastewater is an urgent task. To solve this problem, it is proposed to combine the sorption and electrochemical method in one device [5]. The application of the combined electrosorption method can ensure the complete removal of chromium (VI) ions with the lowest energy and economic costs. The method allows to continuously carry out the process of extraction of chromium (VI) ions without expensive chemical reagents with the repeated use of purified solutions and extracted chromium in galvanic production, which increases the positive economic effect and protects the environment from the negative effects of hexavalent chromium.

The cleaning system includes: - a node for electrochemical extraction of chromium (VI) ions from highly concentrated aggressive solutions, consisting of flow-through electrolyzers with porous electrodes, rectifiers; and a sorption pre-extraction unit of chromium (VI) ions, consisting of adsorbers with a fluidized layer of sorbent.

Waste chromium-containing wastewater entering the treatment facilities of the enterprise consists, as a rule, of diluted and concentrated solutions. Concentrated discharge solutions are spent chromium electrolytes with a concentration of chromium ions (VI) 150 - 250 g / l, diluted wastewater with a low concentration of hexavalent chromium (up to 100 mg / l), formed during washing of finished products. In the

averager, concentrated wastewater is mixed with diluted to the content of chromium ions (VI)) in a solution of 60 g / l, with a certain dosage of sulfuric acid, a pH = 1-1.3 is set. Homogenized in composition, the chromium-containing solution is piped to the electrochemical extraction unit of chromium (VI) ions. Extraction of hexavalent chromium ions occurs in a flow-through electrolyzer due to deposition on a carbon-porous cathode. The solution purified to a concentration of chromium (VI) ions of 7 mg / l is pumped to the sorption extraction node, up to the MPC of water bodies of fishery value of 0.02 mg / l and below. The process of continuous sorption purification of chromium-containing solutions is carried out by alternating switching adsorption devices with a fluidized adsorbent bed. The cost of sorption-electrochemical technology is much less than the reagent technology, and the efficiency of extraction of hexavalent chromium ions is much higher. An additional advantage of this technology is the low consumption of electrical energy due to the electrostatic adsorption of chromium (VI) ions [6-7]. Electrosorption technology can be implemented without attracting significant capital costs, while significantly reducing hazardous contamination with hexavalent chromium ions and payment for negative environmental impact.

Funding and Acknowledgments

The work was carried out in accordance with the Coordination Research Plan of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry Cipher 22-03-460-04.

References

1. *Elham Aserman-Bashiz, Abbas Rezaee, Gholamreza Moussavi.* Effective removal of hexavalent chromium using microbial cellulose/polyaniline cathode and nanosized FeS₂ in the form of an integrated electrochemical system // *Journal of Water Process Engineering.* Volume 44, December 2021, 102-113
2. *Bryan Butter, Guadalupe del Carmen Pizarro, Diego P. Oyarzun, Julio Sanches, Paola Santander, Federico Tasca.* Electrochemical reduction of Cr(VI) in the presence of sodium alginate and its application in water purification// *Journal of Environmental Sciences.* 101, September 2020, 304-312
3. *Xiangtao Yu, Yue Hou, Xiangyu Ren.* Research progress on the removal, recovery and direct high-value materialization of valuable metal elements in electroplating/electroless

plating waste solution// Journal of Water Process Engineering. 46(46), January 2022, 102-107

4. *Fazlutdinov K.K., Markov V.F., Maskaeva L.N.* Utilization of chrome-containing effluents. Structure and composition of sediments in the reduction of chromium(VI) with iron chips in sulfuric acid solutions // Butler messages. 2014. T. 37. N 2. P. 10–17.

5. Patent N. 2612248 RF. Method of purification and regeneration of acid chromatization solutions and device for its implementation / Dudarev V.I., Dragunsky A.V.; Published 23.01.2017.

6. *Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., Volkovich, Yu.M.*, Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher. N.,J. 2015. 372 p.

7. *Ma, X., Wang, H., Wu, Q., Zhang, J., Liang, D., Lu, S., and Xiang, Y.*, Bamboo like Carbon Microfibers Derived from Typha Orientalis Fibers for Supercapacitors and Capacitive Deionization, J. Electrochemical Society, 2019, vol. 166(2), p. A236.

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ МАГНИТОКИПЯЩЕГО СЛОЯ ДЛЯ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Аникеева И.В.¹, Кряжев Ю.Г.¹, Тренихин М.В.¹, Гуляева Т.И.¹,
Калиниченко В.Н.^{2,3}, Лихолобов В.А.⁴*

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, 119991, ул. Косыгина, 4

³Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН
Москва, 119991, ул. Косыгина, 4

⁴Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск, 630090, пр-т Академика Лаврентьева, 5
irina_anikeeva@inbox.ru

В предшествующих исследованиях [1, 2] был предложен способ получения углеродных материалов (УМ), основанный на щелочном дегидрохлорировании (химическом или механохимическом) карбоцепных хлорполимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный ПВХ, приводящему к образованию обогащенных углеродом полимеров с системой сопряженных связей – поливиниленов. Последние, из-за их высокой реакционной способности, вступают в реакции «межцепочечной конденсации», что приводит к образованию 3-х мерных sp^2 -углеродных структур уже при относительно низких температурах (200-400 °С), последующая термообработка (850 °С) которых в присутствии традиционных активирующих агентов (таких как H_2O , CO_2) приводит к получению микро-, мезопористых УМ.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности использования для интенсификации процесса дегидрохлорирования ПВХ технологии магнитокипящего слоя (МКС) [3], которая основана на интенсивном хаотическом движении твердых сферических магнитных мелющих тел под воздействием переменного магнитного поля. При этом на вещество одновременно воздействует как переменное и постоянное магнитное поле, так и механическое движение и соударение мелющих тел. В результате происходит специфическая активация вещества, что приводит к значительному возрастанию скорости физико-

химических превращений обрабатываемых веществ. Данная технология позволяет проводить эксперимент в непрерывном режиме.

Активация исходных веществ с использованием технологии МКС осуществлялась нами в индукторе ЭМА-1 [3] при напряженности магнитного поля в зоне измельчения 60 кА/м. Использовались сферические мелющие тела из гексаферрита стронция диаметром 5-6 мм. Время обработки - 15 минут.

Были подобраны режимы обработки ПВХ в условиях МКС в присутствии КОН или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в качестве дегидрохлорирующих агентов. В полученных темноокрашенных продуктах согласно данным ИК, КРС и УФ спектроскопии обнаруживались поливиниленовые структуры.

Для формирования sp^2 -углеродных структур полученные поливинилены подвергали ступенчатой карбонизации в инертной среде (200 - 400 °С), а затем, с целью развития пористой структуры в образующихся УМ, проводили их активацию в атмосфере CO_2 при 850 °С.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии в активированных УМ наряду с изотропными структурами аморфного углерода произвольной формы наблюдаются структуры типа «смятые листы бумаги», для которых характерно упорядоченное (близкое к параллельному) взаимное расположение графеновых плоскостей.

Текстурные характеристики полученных пористых УМ приведены в таблице 1 в сравнении с УМ, полученными ранее с использованием других способов дегидрохлорирования ПВХ (в растворе полимера [1] или путем механохимической активации [2]).

Таблица 1. Параметры пористой структуры активированных углеродных материалов на основе ПВХ.

Метод дегидрохлорирования	Дегидрохлорирующий агент	$S_{\text{вет}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{адс}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Доля мезопор, %
В растворе	КОН	1102	0,47	0,4	15
Механоактивация	КОН	470	0,45	0,12	73
Технология магнитокипящего слоя	КОН	734	0,35	0,27	23
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	424	0,38	0,14	63

Как видно из представленных данных, использование технологии МКС позволяет получать как преимущественно микропористые УМ, так и УМ с преобладанием мезопор в зависимости от выбора дегидрохлорирующего агента - КОН или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соответственно. Так, в случае дегидрохлорирования под действием КОН образуется (микро-, мезо-) пористый УМ с удельной поверхностью $S_{\text{БЭГ}} = 734 \text{ м}^2/\text{г}$ и долей мезопор 23%. Использование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к развитию мезопористой составляющей пористого пространства в процессе синтеза УМ (доля мезопор увеличивается до 63%).

Способ дегидрохлорирования ПВХ существенно влияет на соотношение микро- и мезопор в активированном УМ. При синтезе УМ с использованием дегидрохлорирования в растворе образуется преимущественно микропористый материал (доля мезопор не превышает 15%) с удельной поверхностью $1102 \text{ м}^2/\text{г}$, в случае же использования механохимического дегидрохлорирования ПВХ наблюдается образование (микро-, мезо-) пористого материала с преобладающей долей мезопор (70%).

Разрабатываемый метод может послужить основой для создания технологий бездиоксиновой переработки ПВХ, включая его отходы, в не содержащие хлор функциональные углеродные материалы, востребованные в различных областях промышленности.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. Солодовниченко В. С., Кряжев Ю. Г., Арбузов А.Б. и др. // Известия АН. Серия химическая. 2016. № 11. С. 2712.
2. Анিকেва И. В., Кряжев Ю. Г., Арбузов А.Б. и др. // ЖПХ. 2018. Т.91. № 11. С. 1620.
3. Патент РФ № 2 681 720 С2. 20.07.2015.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОСПИННИНГОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИМЕРА С ВНУТРЕННЕЙ МИКРОПОРИСТОСТЬЮ (PIM-1)

***Скупов К.М.¹, Втюрина Е.С.¹, Пономарев И.И.¹, Айсин Р.Р.¹,
Волкова Ю.А.¹, Пономарев Ив.И.¹***

¹*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской академии наук,
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1. Россия
kskupov@ineos.ac.ru*

Полимер с внутренней микропористостью (PIM-1) обладает развитой внутренней микропористой структурой из-за невозможности плотной упаковки, возникающей из-за наличия спиро-фрагментов в полимерной цепи (рис.1).

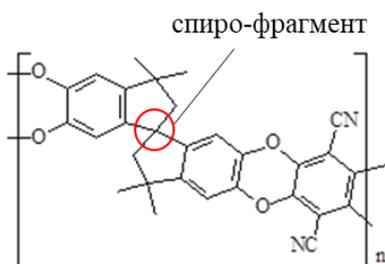


Рис.1. Химическая структура PIM-1

Используя метод электроспиннинга раствора PIM-1, по технологии Needle-free Nanospider™ с дальнейшим пиролизом как в вакуумной среде, так и в потоке аргон-водород (7 об.% H₂) при температурах 900, 1000 и 1200 °С были получены самонесущие углеродные нановолокнистые (УНВ) маты. Образцы были исследованы методами адсорбции N₂ и CO₂, а также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, элементного анализа, измерения электропроводности и сканирующей электронной микроскопии. Порометрическое исследование УНВ PIM-1 методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) по теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) показывает практически полное отсутствие развитой доступной поверхности. Так, удельная площадь поверхности падает с 775 м²/г для исходного PIM-1 [1] до 2-11 м²/г для пиролизованных образцов УНВ PIM-1, (схожие данные были получены авторами [2]) что делает данный метод трудноприменимым для исследования УНВ PIM-1. Наличие

микропористости УНВ PIM-1 было показано с помощью адсорбции CO₂ (273 К), используя метод Дубинина-Радушкевича, а также NLDFT и GCMC. Было найдено, что для пиролизованных в токе аргон-водород образцов значения удельного объема и удельной площади поверхности, а также значения величины поглощения CO₂ увеличиваются с увеличением температуры пиролиза от 900 до 1200 °С. В случае вакуумного пиролиза значения удельного объема и удельной площади поверхности, а также значения величины поглощения CO₂ выше, чем в случае пиролиза в токе аргон-водород, при этом данные значения проходят через максимум при 1000 °С. Среди изученных пиролизованных образцов УНВ PIM-1 удельный объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича достигает 0.289 см³/г. При этом соответствующее значение удельного объема по NLDFT является близким и составляет 0.257 см³/г при удельной площади поверхности 919 м²/г и значении величины поглощения CO₂ 4.01 ммоль/г. Из распределения пор по размерам (NLDFT) следует, что подавляющая часть удельных объема и площади поверхности относится к ультрамикропорам (размер пор < 0.7 нм) для пиролизованных образцов УНВ PIM-1.

Композиционные углеродные нановолокнистые маты на основе полиакрилонитрила (ПАН) были получены методом электроспиннинга из раствора ПАН с добавками солей никеля и циркония. Пиролиз при 900-1200 °С приводит к развитию удельных объема и площади поверхности до 0.141 см³/г по методу Дубинина-Радушкевича и 312 м²/г (NLDFT) и величине поглощения CO₂ 1.35 ммоль/г.

Полученные в работе данные открывают возможность управления порометрическими характеристиками, что является особо важным при использовании углеродных материалов, в частности, углеродных нановолокон для электрохимических источников тока. В частности, показана возможность их применения в качестве электродов для среднетемпературного топливного элемента на полибензимидазольной мембране. [3,4].

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00065). Элементный анализ проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИХЭОС РАН.

Литература

1. I.I. Ponomarev, I.V. Blagodatskikh, A.V. Muranov, Yu.A. Volkova, D.Yu. Razorenov, Iv.I. Ponomarev, K. M. Skupov, Ultrasonic Activation of PIM-1 Synthesis and Properties of Polymers Obtained by Precipitation Polyheterocyclization in Dimethyl Sulfoxide, *Polym. Sci. Ser. C* (2020) **62**, 259.
2. B. Patil, B. Satilmis, M.A. Khalily, T. Uyar, Atomic Layer Deposition of NiOOH/Ni(OH)₂ on PIM-1-Based N-Doped Carbon Nanofibers for Electrochemical Water Splitting in Alkaline Medium, *ChemSusChem* (2019) **12**, 1469.
3. I.I. Ponomarev, K.M. Skupov, Iv.I. Ponomarev, D.Yu. Razorenov, Yu.A. Volkova, V.G. Basu, O.M. Zhigalina, S.S. Bukalov, Yu.M. Volkovich, V. E. Sosenkin, New Gas-Diffusion Electrode Based on Heterocyclic Microporous Polymer PIM-1 for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Russ. J. Electrochem.* (2019) **55**, 552.
4. K.M. Skupov, I.I. Ponomarev, D.Y. Razorenov, V.G. Zhigalina, O.M. Zhigalina, I.I. Ponomarev, Y.A. Volkova, Y.M. Volkovich, V. E. Sosenkin, Carbon Nanofiber Paper Electrodes Based on Heterocyclic Polymers for High Temperature, *Macromol. Symp.* (2017) **375**, 1600188.

CARBON NANOFIBER ELECTROSPUN MATERIALS BASED ON POLYACRYLONITRILE AND POLYMER OF INTRINSIC MICROPOROSITY (PIM-1)

Skupov K.M.¹, Vtyurina E.S.¹, Ponomarev I.I.¹, Aysin R.R.¹, Volkova Yu.A.¹, Ponomarev Iv.I.¹

¹*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 28 Vavilova St, bld.1, Moscow, 119334 Russia*

kskupov@ineos.ac.ru

Polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) possesses a well-developed microporous structure because of the impossibility of polymer chain dense packing due to the presence of spiro-fragments (Fig. 1)

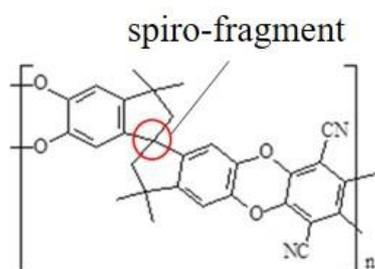


Рис.1. Chemical structure of PIM-1.

Self-supporting carbon nanofiber (CNF) mats were obtained by the method of electrospinning (according to the needle-free NanospiderTM technology) with further pyrolysis both under vacuum and in argon-hydrogen (7 vol.%) flow at 900, 1000 and 1200 °C. The samples were examined by the N₂ and CO₂ adsorption methods, as well as by Raman spectroscopy, elemental analysis, scanning electron microscopy and electrical conductivity. Porosimetric study of PIM-1 CNF by the N₂ low-temperature adsorption method (77K) according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) theory shows almost no developed accessible surface. The specific surface area drops from 775 m²/g for the initial PIM-1 to 2-11 m²/g for the pyrolyzed PIM-1 CNF samples (similar data was shown by the authors of [2]). It makes this method to be inappropriate for PIM-1 CNF studies. The presence of microporosity in PIM-1 CNF was shown by the CO₂ adsorption (273 K) according to the Dubinin-Radushkevich, NLDFIT and GCMC methods. It was found that for the samples pyrolyzed in argon-hydrogen flow the specific surface area and specific volume as well as CO₂ uptake increase with

pyrolysis temperature in the range 900-1200 °C. In the case of vacuum pyrolysis, these values are higher than in the previous case, and pass through the maximum at 1000 °C. Among the studied PIM-1 CNF pyrolyzed samples, the specific micropore volume reach 0.289 cm³/g according to the Dubinin-Radushkevich method. At the same time the corresponding values of the specific volume according to the NLDFT method is similar (0.257 cm³/g) with the specific surface area of 919 m²/g and CO₂ uptake of 4.01 mmol/g. As it follows from the NLDFT pore-size distribution, the vast majority of the specific surface area and specific volume belongs to ultramicropores (pore size < 0.7 nm) for the pyrolyzed PIM-1 CNF samples.

Composite polyacrylonitrile (PAN) based CNF mats were obtained by the method of electrospinning from a solution of PAN with addition of Ni and Zr salts. Pyrolysis at 900-1200 °C results in the development of the specific volume and specific surface area up to 0.141 cm³/g according to the Dubinin-Radushkevich method and 312 m²/g (NLDFT), and CO₂ uptake value up to 1.35 mmol/g.

The data obtained in the study shows the possibility to tailor the porosimetric parameters which is important for applications of carbon materials, particularly, CNF for electrochemical power sources. For example, the possibility to apply the materials as electrodes for the high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC) on polybenzimidazole membrane.

Funding and Acknowledgments

The study was supported by Russian Science Foundation (grant # 22-13-00065). Elemental analysis was analysis was performed with support of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation using the equipment of Center for Molecular Composition Studies of INEOS RAS.

References

1. I.I. Ponomarev, I.V. Blagodatskikh, A.V. Muranov, Yu.A. Volkova, D.Yu. Razorenov, Iv.I. Ponomarev, K. M. Skupov, Ultrasonic Activation of PIM-1 Synthesis and Properties of Polymers Obtained by Precipitation Polyheterocyclization in Dimethyl Sulfoxide, Polym. Sci. Ser. C (2020) **62**, 259.

2. *B. Patil, B. Satilmis, M.A. Khalily, T. Uyar*, Atomic Layer Deposition of NiOOH/Ni(OH)₂ on PIM-1-Based N-Doped Carbon Nanofibers for Electrochemical Water Splitting in Alkaline Medium, *ChemSusChem* (2019) **12**, 1469.
3. *I.I. Ponomarev, K.M. Skupov, Iv.I. Ponomarev, D.Yu. Razorenov, Yu.A. Volkova, V.G. Basu, O.M. Zhigalina, S.S. Bukalov, Yu.M. Volfkovich, V. E. Sosenkin*, New Gas-Diffusion Electrode Based on Heterocyclic Microporous Polymer PIM-1 for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Russ. J. Electrochem.* (2019) **55**, 552.
4. *K.M. Skupov, I.I. Ponomarev, D.Y. Razorenov, V.G. Zhigalina, O.M. Zhigalina, I.I. Ponomarev, Y.A. Volkova, Y.M. Volfkovich, V. E. Sosenkin*, Carbon Nanofiber Paper Electrodes Based on Heterocyclic Polymers for High Temperature, *Macromol. Symp.* (2017) **375**, 1600188.

ОЦЕНКА ГИДРОФОБНОСТИ НАНОСОРБЕНТОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Богданович Н.И.¹, Макаревич Н.А.^{1,2}

¹*Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, наб. Северной Двины 17, Архангельск, 163002, Россия E-mail: n.bogdanovich@narfu.ru*

²*Учреждение образования Военная академия Республики Беларусь nikma@tut.by (Minsk, Belarus)*

Термохимической активацией опилок березы с предварительной обработкой раствором 3-6 %-ной H_3PO_4 , последующей термо- (400 °С), химической (NaOH) обработкой и пиролизом при 600-700 °С получены образцы адсорбентов со смешанной микропористой и мезопористой структурой [1]. На 10 образцах проведена сравнительная характеристика сорбентов по адсорбции: МГ-метиленовой голубой, J_2 , C_6H_{14} , пары H_2O . Полученные результаты показали, что все без исключения образцы сорбентов обладают высокой сорбционной активностью: осветленность, мг/г по МГ 498÷625; сорбция, % по J_2 175÷205; сорбция, мг/г по C_6H_{14} ; сорбция, мг/г по H_2O 407÷688. Данные по сорбции углеводов и паров воды коррелируют с высоким коэффициентом $R > 0,9$, что может служить характеристикой их достаточно стабильного гидрофильно - гидрофобного баланса. Путем предварительной дегазации их поверхности в токе гелия при температуре 100 °С в течение суток при температуре жидкого азота на сорбтометре ASAP 2020 MP были сняты изотермы адсорбции - десорбции N_2 и определены удельные поверхности по БЭТ суммарный объем пор V_Σ , объем микропор V_μ . Измерения показали, что удельные поверхности адсорбентов и по БЭТ, значения $S_{\text{уд}}$ исключительно высоки (около 2500 м²/г). Синтезированный класс углеродных адсорбентов из древесины со свойствами выгодно отличается от активных углей, получаемых в промышленных условиях России [2]. Проведены расчеты характеристик пористой структуры адсорбентов: распределение диаметра, объема и поверхности пор по их размерам. Для исследованных углей среднее соотношение V_μ / V_Σ составило 0,32. Как следует из полученных данных, адсорбенты представлены гаммой пор всевозможных размеров. Совокупность микропор с протяженностью от 2 до 15 нм и затем

примерно до 60-80 нм образует в адсорбенте бипористую структуру. В нанопористых системах важную роль играет поверхностный потенциал стенок адсорбента. Для микропор до 15 нм поверхностный потенциал создает сильное анизотропное распределение молекул и обеспечивает благоприятные условия для капиллярной конденсации. Можно с высокой вероятностью утверждать, что при формировании поверхности адсорбентов наноразмерного типа образуются супрамолекулярные структуры. Для характеристики природы поверхности подобной структуры трудно подобрать трех, тем более двух параметрическое уравнение адсорбции, к последнему из которых относятся уравнения БЭТ и Лэнгмюра, поскольку адсорбция протекает в различных по размеру пор системах и по различным механизмам. Для подобных сорбентов целесообразно применять модифицированное уравнение лэнгмюровского типа, учитывающее отклонение реальной адсорбции от идеальной [4]. Подтверждением служат результаты адсорбции паров воды и нормальных углеводородов (C_6H_{14} , C_7H_{16}) на поверхности адсорбентов в классическом варианте на вакуумно-статической установке. Сравнение изотерм адсорбции - десорбции азота с аналогичными изотермами гексана и гептана показало, что как адсорбция - десорбция азота, так и углеводородов (рис. в,г) на поверхности исследуемых сорбентов протекает с узким гистерезисом по одним законам - по типу практически монослойной (лэнгмюровской), а адсорбция воды протекает с широким гистерезисом по другим (рис. а,б) - по типу полислойной (БЭТ).

По данным изотерм адсорбции паров воды и n-углеводородов (пентан, гексан, гептан) на синтезированных углях были рассчитаны начальные q_0 и текущие q - при степени заполнения $\alpha=0,5$ дифференциальные теплоты адсорбции [4]. Затем по методу, рассмотренному в [4], исключая неопределенность по поляризуемости фаз (различие по поляризуемости α , например, C_6H_{14} - $13,7A^{\circ 3}$ а H_2O - $1,49 A^{\circ 3}$) проведена оценка степени гидрофобности адсорбентов $\beta=q^*/(q^*+q_{H_2O})$, где q^* - дифференциальная теплота адсорбции гипотетического углеводорода, найденная при $\alpha =1,49 A^{\circ 3}$ из функциональной зависимости $q_{C_nH_{2n+2}}=q^{\circ}+k\alpha$ реальных теплот адсорбции углеводородов на поверхности адсорбента от поляризуемости α этих углеводородов. Здесь k-инкремент

дифференциальной теплоты адсорбции в гомологическом ряду. q° - начальная дифференциальная теплота адсорбции, отнесенная к поляризуемости молекулы водорода.

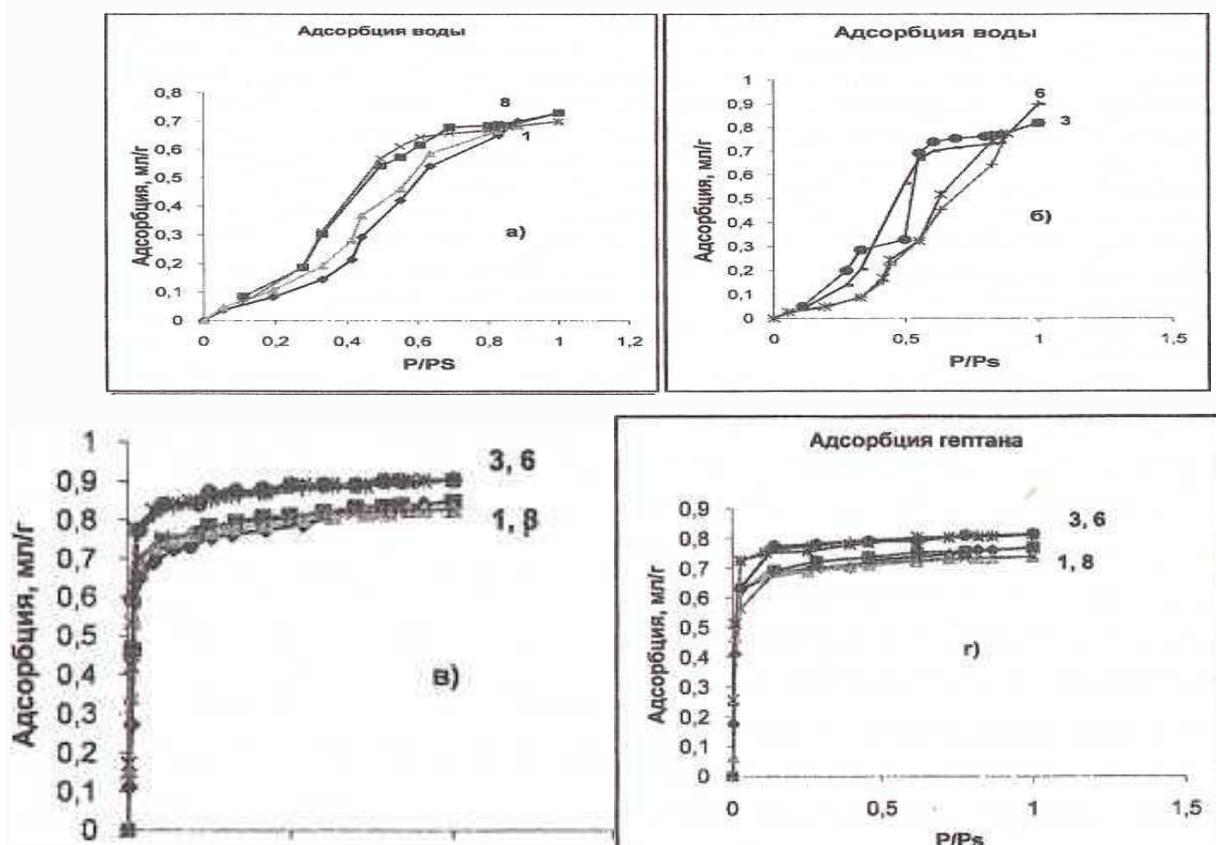


Рис. Адсорбция паров воды (а, б), гексана (в) и гептана (г),

Результаты оценки степени гидрофобности представлены в табл.

Таблица. Степень гидрофобности β адсорбентов

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Степень гидрофобности β	0,51	0,47	0,48	0,46	0,45	0,42	0,44	0,43	0,47	0,45

Из данных таблицы видно, что для данного класса наноуглеродных сорбентов степень гидрофобности \square изменяется в интервале от 0,42 до 0,51. Считается, что углеродные адсорбенты, как правило, гидрофобны. Однако, систематически строгой оценки гидрофобности – гидрофильности углеродных адсорбентов различной природы не проводилось по предлагаемой методике [4], поэтому продолжение работ в этом направлении целесообразно с практической точки зрения.

Литература

1. *Богданович Н.И., Добеле Г.В., Макаревич Н.А.* Адсорбционные свойства сорбента на основе термохимической активации древесины. Материалы Международной конференции «Физикохимия лигнина». Архангельск 2005. С.217-220.
2. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. - М: Металлургия, 2000, 352.
3. *Макаревич Н.А.* Дифференциальные теплоты в моделях полимолекулярной адсорбции. Журн. физ. химии. 1992. 66 (5), 1288- 1295.
4. *Макаревич Н.А.* Межфазная граница «газ-жидкость-твердое тело»: монография. г. Архангельск: САФУ, 2018. С.411с.

АДСОРБИРУЕМОСТЬ ПАРОВ АММИАКА УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Петухова Г.А., Дубинина Л.А., Кузнецова Е.С.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
petukhova_galina@mail.ru

Синтез эффективных адсорбентов для поглощения паров аммиака в различных химических технологиях до настоящего времени является актуальной задачей. На рис. 1 представлены изотермы равновесной адсорбции фреона 114 В2, бензола, сероуглерода, диоксида серы и аммиака на активном угле АГ-5, полученном на основе каменноугольного сырья. Данный уголь характеризуется неоднородной микропористой структурой и содержит помимо микропор, также и супермикропоры.

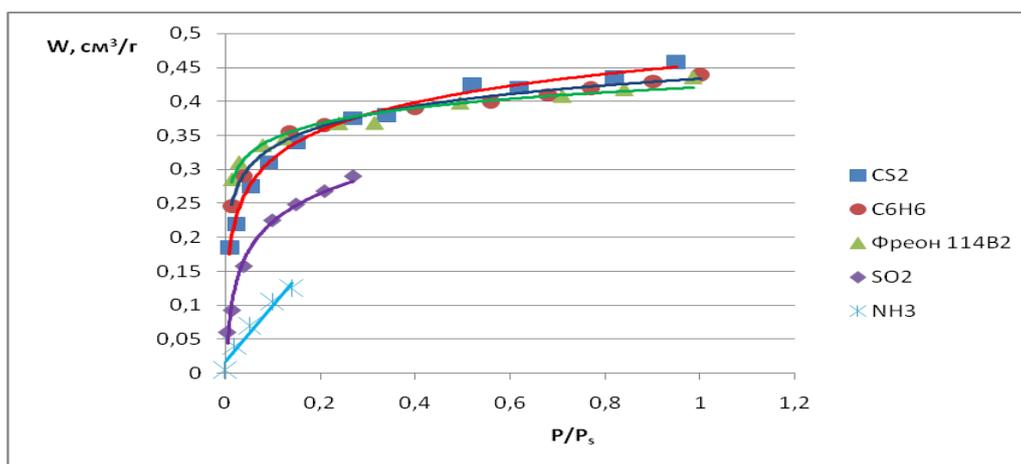


Рис. 1 Изотермы адсорбции фреона 114 В2, бензола, сероуглерода, диоксида серы и аммиака на активном угле АГ-5, 293 К

Изотерма адсорбции аммиака проходит существенно ниже других веществ, и величина адсорбции в интервале малых относительных давлений до 0,15, важном с практической точки зрения, меньше других веществ в 2-3 раза. Очевидно, что адсорбируемость паров аммиака за счет физической адсорбции недостаточна, фактор адсорбируемости близок к нулю. Существование водородных связей и значительная полярность молекул NH_3 являются причиной сильного взаимодействия между ними, поэтому физические свойства NH_3 во многом аномальны по сравнению со свойствами однотипных молекул. Наличие у атома азота неподеленной пары электронов обуславливает способность молекулы аммиака к образованию донорно-акцепторной и водородной связей и ведет к

специфическому взаимодействию адсорбента и адсорбата, поэтому перспективным направлением следует рассматривать для поглощения аммиака хемосорбцию.

В работе проведен анализ изотерм равновесной адсорбции аммиака на активных углях с различной пористой структурой. Показано, что адсорбируемость аммиака выше в 3-4 раза на активных углях с узким распределением микропор по размерам и существенным развитием их объема, чем на активных углях с широким распределением объема микропор по размеру. Однако активные угли с неоднородной микропористой структурой и развитой мезопористостью являются более перспективными в качестве пористой матрицы для хемосорбента, так как, во-первых, наличие развитой поверхности мезопор (или супермикропор) необходимо для нанесения хемосорбционных добавок, так как определяет эффективность реакций между импрегнирующей солью хемосорбента и адсорбатом, в результате которых образуются нерастворимые комплексы. Во-вторых, активные угли с развитой супермикропористостью или мезопористостью являются значительно более гидрофобными, что важно для реальных условий применения хемосорбентов. В результате в качестве пористых углеродных матриц для получения химических поглотителей аммиака (ХПА) были выбраны активные угли АГ-5 и МАС, в качестве хемосорбционной добавки использовался раствор хлористого никеля, который является более сильным комплексообразователем, чем медь. Содержание хлористого никеля в хемосорбентах составило около 18 %. Параметры пористой структуры определены по адсорбции бензола с применением математического аппарата ТОЗМ, уравнения Дубинина-Радушкевича.

Введение в пористую структуру активных углей хемосорбционной добавки приводит к изменению параметров микропористой структуры: объем собственно микропор уменьшился в среднем на 15 %, а объем супермикропор на 50÷ 60 %.

Проведен сравнительный анализ адсорбируемости паров аммиака полученными хемосорбентами и исходными активными углями. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции паров аммиака на активных углях АГ-5, МАС и на химических поглотителях аммиака на их основе.

Таблица. Характеристики активных углей и хемосорбентов на их основе

Сорбент	Диаметр гранул, нм	Насыпная плотность, г/см ³	Объем микропор W ₀₁ , см ³ /г	Объем супер-микропор W ₀₂ , см ³ /г	Характеристическая энергия адсорбции бензола, кДж/моль	
					в микропорах E ₀₁	в супер-микропорах E ₀₂
АГ-5	0.5 ÷ 1.5	0.442	0.214	0.177	22.2	11.7
МАС	0.5 ÷ 1.5	0.355	0.317	0.152	18.8	8.6
ХПА-1 (АГ-5 + NiCl)	0.5 ÷ 1.5	0.460	0.192	0.070	19.7	9.3
ХПА-2 (МАС + NiCl)	0.5 ÷ 1.5	0.376	0.62	0.080	17.0	7.6

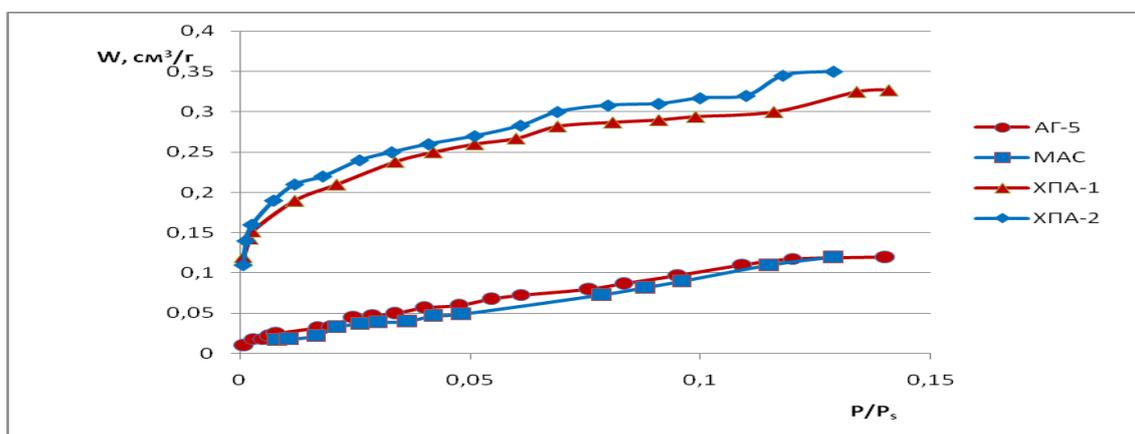


Рис.2. Изотермы адсорбции паров аммиака на активных углях АГ-5 и МАС, а также на ХПА на их основе, 293 К.

Введение хлористого никеля увеличивает поглотительную способность по аммиаку в изученном интервале относительных давлений в среднем в 3 раза. В интервале относительных давлений до 0.01 отмечается резкий подъем изотерм, так величина адсорбции аммиака при относительном давлении $P/P_s=0.01$ на хемосорбентах больше в 10 раз, чем на активных углях.

Исследование адсорбируемости паров аммиака полученными хемосорбционными материалами в динамических условиях также показало их перспективность, причем как в условиях сухого воздушного потока, так и при равновесном увлажнении сорбента и паровоздушного потока.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Физико-химические проблемы создания эффективных нано- и супрамолекулярных систем».

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА В НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ

Меньщиков И.Е., Фомичев А.В., Школин А.В., Фомкин А.А., Гринченко А.Е.

*Лаборатория сорбционных процессов, Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, 119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4
i.menshchikov@phyche.ac.ru*

При хранении СПГ в изотермических резервуарах из-за действия внешних теплопритоков образуется избыток газовой фазы, что влечёт за собой повышение давления в резервуаре и может привести к аварии. Для предотвращения этого предусматривают две независимые автоматические системы: закрытую систему сброса газа через регулировочные клапаны для сжигания на факеле и систему сброса газа через предохранительные клапаны на свечу рассеивания непосредственно в атмосферу [1]. Указанные методы обеспечения безопасности резервуаров СПГ приводят к такой проблеме, как возникновение невозвратных потерь ценного энергоресурса и снижению энергоэффективности систем хранения. К тому же сброс метана приводит к увеличению парникового эффекта в атмосфере.

Решением данной проблемы может послужить технология адсорбционного аккумулирования паров СПГ (АСПГ), заключающаяся в поглощении избытка газовой фазы из криогенного резервуара в адсорбер для промежуточного хранения и дальнейшего полезного использования.

Настоящая работа посвящена оценке сорбционных характеристик углеродных пористых структур со щелевидными порами по метану в докритических условиях, моделирующих сорбционное аккумулирование паров СПГ. В качестве теоретической базы исследования использовали Теорию объемного заполнения микропор М.М. Дубинина, которая обеспечивает высокую сходимость теоретических результатов с экспериментальными [2]. Подход уже успешно использовался в ряде работ для предсказания адсорбции энергетически-важных газов и подбора эффективных структур сорбентов [3-5]. В таблице 1 представлены СЭХ модельных адсорбентов.

Таблица 1. Структурно–энергетические характеристики модельных адсорбентов (МАУ) со щелевидными порами, разделёнными двуслойными (АУ 1:5, 2:6, 3:7, 4:8, 5:9) / трёхслойными (АУ 1:7, 2:8, 3:9, 4:10, 5:11) углеродными стенками.

Структура	АУ 1:5/1:7	АУ 2:6/2:8	АУ 3:7/3:9	АУ 4:8/4:10	АУ 5:9/5:11
Эффективная ширина микропоры, X_0 , нм	0.53	0.86	1.20	1.53	1.87
Удельный объём микропор, W_0 , см ³ /г	0.35/0.23	0.57/0.38	0.79/0.53	1.01/0.67	1.23/0.82
Стандартная характеристическая энергия адсорбции E_0 , кДж/моль	45.5	27.8	20.0	15.7	12.9
Плотность d , г/см ³	1.51/1.71	1.13/1.36	0.91/1.14	0.76/0.97	0.65/0.85

В данной работе были приняты следующие условные обозначения: структура АУ 1:5 означает, что ширина поры соответствует одному выгоревшему слою гексагонального углеродного листа из пяти (двуслойная стенка), в свою очередь для пор АУ 2:8 характерна трёхслойная стенка при ширине в 2 выгоревших слоя.

Используя данные по структурно-энергетическим, представленные в таблице 1, по уравнению Дубинина-Радушкевича [2] была рассчитана величина адсорбции метана в модельных структурах при температурах 120-180 К и 293 К, которые соответствуют условиям для обратимого аккумуляирования паров СПГ. Кроме того, на основе данных по адсорбции метана на МАУ рассчитаны дифференциальные молярные теплоты адсорбции, которые имеют принципиальное значение для теоретических расчётов, поскольку определяют тепловые эффекты адсорбции.

При оценке удельной эффективности адсорбционной системы, представленной в виде аккумулятора, заполненного адсорбентом, необходимо учитывать не только адсорбированную фазу целевого газа, но и свободную фазу, которая присутствует в объёме, не занятом адсорбентом. Расчет емкости вели по формуле:

$$V_{\Sigma} = a(P, T)\mu \frac{d}{\rho} + \varepsilon \frac{\rho_2(P, T)}{\rho}, \quad (1)$$

где $a(P, T)$ – величина адсорбции, кг/моль; $\rho(P, T)$ – величина адсорбции, кг/м³; μ – молярная масса метана, моль/кг; d – насыпная плотность адсорбента, кг/м³; ρ – плотность свободной фазы метана при НТД, кг/м³; ε –

пористость (порозность) слоя адсорбента (доля объёма системы, не занятой адсорбентом).

В качестве примера, зависимость полной удельной ёмкости адсорбционной системы аккумулярования метана с АУ 3:9 от давления при температурах 150.0 К, 178.0 К и 293.0 К представлены на рисунке 1.

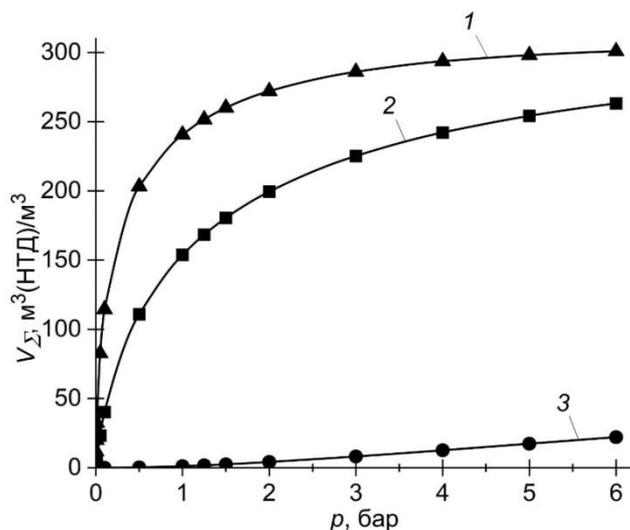


Рис. 1. Зависимость полной удельной ёмкости адсорбционной системы аккумулярования метана с АУ 3:9 от давления при температурах, К: 150.0 (1), 178.0 (2) и 293.0 (3).

Как следует из рисунка 1, максимальное значение полной удельной ёмкости адсорбционной системы для модельного адсорбента уменьшается с увеличением температуры. Однако для анализа эксплуатации системы важна другая характеристика, так называемая активная удельная объёмная ёмкость системы (отдача).

Показано, что структура АУ 3:9 обладает активной ёмкостью в интервале от 153 до 308 $\text{м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ в указанном температурном интервале. Полученные результаты сопоставлены с показателями расчётной эффективности аккумулярования паров метана на реальных микропористых углеродных адсорбентах, что даёт возможность сделать вывод о том, что ТОЗМ позволяет с высокой точностью предсказывать характеристики систем АСПГ.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-00184).

Литература

1. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник. Под ред. А. С. Калверта, Г. М. Инглунда. М.: Металлургия. 1988.
2. *Dubin M.M.* // Progress in Surface and Membrane Science. 1975. Vol. 9. P. 1–70.
3. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., и др.* // Известия Академии наук. Серия химическая, 2018, № 10. С. 1–9.
4. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. №5. С. 420-428.
5. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. №6. С. 563-573.

ТЕПЛООБМЕН В СИСТЕМЕ ХРАНЕНИЯ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА С МОНОЛИТНЫМ УГЛЕРОДНЫМ АДСОРБЕНТОМ ПРИ ОХЛАЖДАЕМОЙ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ЗАПРАВКЕ

Чугаев С.С.^{1,2}, Стриженов Е.М.^{1,2}, Школин А.В.^{1,2}, Меньщиков И.Е.^{1,2}

¹ *Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005, Москва, Россия*

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия*
chugaev@bmstu.ru

Эффективность систем адсорбированного природного газа (АПГ) сильно зависит от значительных тепловых эффектов, возникающих в процессах заправки (адсорбции) и выдачи (десорбции), что требует разработки новых подходов к процессам заправки и терморегулированию резервуаров АПГ [1, 2]

Циркуляционный процесс заправки с терморегулированием считается одним из наиболее перспективных методов реализации «быстрой» заправки системы АПГ [2-4]. Данная работа посвящена экспериментальному исследованию полноразмерной циркуляционной заправочной системы с управляемым терморегулированием для заправки прототипа резервуара АПГ, заполненного монолитным нанопористым углеродным адсорбентом [2].

Оценка коэффициента теплопередачи между газом и адсорбентом в данном эксперименте не являлась основной целевой задачей и, по сути, являлась побочным продуктом исследования интегральных процессов заправки полноразмерного адсорбера. Величину коэффициента теплопередачи K_{ht} оценивали косвенными методами: по изменению температуры адсорбента определяли тепловой поток, отводимый от адсорбента, а по температурам, определенным экспериментально и из теплового баланса, определяли среднелогарифмическую разность температур слоя адсорбента и газа. Для исключения возможных погрешностей, связанных с радиальным градиентом температуры и теплообменом в зазоре между монолитами и стенками адсорбера, в котором также участвуют металлические части адсорбера и окружающая среда, использовались только близкие к оси области адсорбера.

Анализ приближенных экспериментальных коэффициентов теплопередачи K_{ht} показал прямое влияние режима течения (в виде числа Рейнольдса) и скорости относительного изменения температуры газового потока, являющейся внешним критерием (по отношению к адсорбенту) динамического процесса.

Была разработана одномерная математическая модель процесса заправки адсорбера с использованием экспериментально оцененных коэффициентов теплопередачи между адсорбентом и газом. Необходимые для модели коэффициенты теплопередачи K_{ht} оценивались в первом приближении по экспериментальным данным и в дальнейшем корректировались в соответствии с модельными расчетами.

Анализ расчетных экспериментальных коэффициентов теплопередачи K_{ht} привел к следующему эмпирическому выражению, хорошо согласующемуся как с экспериментом, так и с математической моделью, Вт/(м²·К):

$$K_{ht(model)} = 0.00824 \cdot Re_f^{0.78} \cdot \left(\frac{1 + (\theta/\theta_{min})^{0.69}}{2} \right), \quad (1)$$

$$\theta_{min} = -1.1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}, \quad 3200 < Re_f < 43000, \quad \theta < 0, \quad |\theta_{min}| < |\theta| < 0.02 \text{ с}^{-1}$$

где Re_f – число Рейнольдса на входе в адсорбер; θ – скорость относительного изменения температуры газового потока, определяемая как, с⁻¹:

$$\theta = \frac{dT_g}{d\tau} / \Delta T_{log}, \quad (2)$$

где T_g – температура газового потока, К; τ – время, с; ΔT_{log} – среднелогарифмическая разность температур между газовым потоком и слоем адсорбента, К.

Пределы применимости уравнения (1) определяются условиями, достигнутыми в эксперименте. Если уравнению (1) придать физический смысл, то θ_{min} является пределом появления динамической составляющей коэффициента теплопередачи. При меньшем $|\theta|$ последним членом уравнения (1) можно пренебречь (коэффициент равен 1). В эксперименте невозможно было поддерживать $|\theta| < |\theta_{min}|$; поэтому эмпирическое уравнение (1) соответствует эксперименту только в области $|\theta| > |\theta_{min}|$ (и соответствует еще более надежно для

$|\theta| > 5 \cdot |\theta_{min}|$). Уравнение (1) не предназначено для случаев, когда температура газа увеличивается, поскольку проводился только анализ результатов охлаждаемой заправки. Высокие значения $|\theta|$, превышающие указанные пределы применимости, проявлялись в начальные периоды охлаждения, при очень малых значениях ΔT_{log} ; однако эти временные периоды были исключены из анализа из-за значительных динамических погрешностей эксперимента.

Уравнение (1) можно применять только в случае использования адсорбционных монолитов такой же формы и размера, а также такого же рабочего вещества, как в данном исследовании. Преимуществом уравнения (1) является его простота. Также стоит отметить значение степени при числе Рейнольдса 0,78, что очень близко к типичной степени 0,8 в процессах теплообмена при турбулентном течении. Однако при этом обнаруживается и недостаток уравнения (1), заключающийся в том, что оно не рассматривает разные типы течений, так как большая часть экспериментов попала в область турбулентных и переходных течений и очень мало в область возможного ламинарного течения в каналах.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00421).

Литература

1. I.E. Menshchikov, A.V. Shkolin, E.M. Strizhenov, E.V. Khozina, S.S. Chugaev, A.A. Shiryayev, A.A. Fomkin, A.A. Zherdev, Thermodynamic Behaviors of Adsorbed Methane Storage Systems Based on Nanoporous Carbon Adsorbents Prepared from Coconut Shells, *Nanomaterials* (2020), **10**, 1
2. E.M. Strizhenov, S.S. Chugaev, I.E. Menshchikov, A.V. Shkolin, A.A. Zherdev, Heat and Mass Transfer in an Adsorbed Natural Gas Storage System Filled with Monolithic Carbon Adsorbent during Circulating Gas Charging, *Nanomaterials* (2021), **11**, 1.
3. S. Chugaev, E. Strizhenov, I. Men'shchikov, A. Shkolin, Experimental study of the thermal management process at low-temperature circulating charging of an adsorbed natural gas storage system, *Journal of Physics: Conference Series* (2021), **2116**, 1.
4. E. Strizhenov, S. Chugaev, Men'shchikov, A. Shkolin, I. Shelyakin, Experimental study of heat transfer in adsorbed natural gas storage system filled with microporous monolithic active carbon, *Journal of Physics: Conference Series* (2021), **2116**, 1.

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ В УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Никитин К.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, 153000
prozorovda@mail.ru*

Разработка научных основ теории предвидения каталитического действия является основной задачей науки о катализе. Закономерности адсорбции реагирующих веществ во многом определяют скорость и селективность каталитических реакций. Расширение областей применения теории адсорбции в исследованиях кинетики и механизмов гетерогенно-каталитических процессов является приоритетными направлениями развития теории катализа сформулированными Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS. При рассмотрении и создании моделей реакций гидрогенизации в основном рассматривают величины и термодинамические характеристики адсорбции водорода, и значительно реже его акцептора.

В работе исследовали катализаторы наиболее распространенных процессов с участием водородсодержащих газов: жидкофазная гидрогенизация, метанирование, синтез метанола, гидроочистка светлых нефтепродуктов. При проведении перечисленных процессов в промышленности и лабораторной практике широко применяются катализаторы на основе Ni, Cu, Co, Mo (массивные и нанесенные на различные подложки). Методики синтеза катализаторов, как правило, во многом схожи, отличие есть в последовательности и условиях проведения отдельных стадий. Условия активации катализатора отличаются лишь температурой и давлением водорода в системе. Однако, катализаторы на основе Ni, Cu, Co, Mo проявляют высокую активность, в зависимости от условий синтеза, лишь в одной из рассматриваемых реакций. Отличие в структуре катализаторов, при однотипном химическом составе, в основном заключается в величинах удельной поверхности, параметрах пористой структуры, размерах областей когерентного рассеяния, межплоскостных расстояний. Цель настоящей работы заключалась в поиске корреляций структуры

катализаторов реакций с участием водорода (жидкофазная гидрогенизация, метанирование, синтез метанола, гидроочистка светлых нефтепродуктов) и их адсорбционных свойств с активностью и селективностью.

В работе был проведен целый комплекс эксперимента направленного на установление параметров адсорбции водорода: адсорбционная калориметрия, химическое обезводораживание, ИК-спектрометрия, комплекс синхронного термического анализа и масс-спектрометрии. Каталитические системы были синтезированы по методикам [1,2,3], также в работе использовали промышленные образцы катализаторов ведущих мировых производителей. Активность и селективность были исследованы на каталитических реакторах периодического и непрерывного действия, условия проведения активации катализатора и реакций соответствовали промышленным.

Обобщенные данные по итогам всего комплекса исследований представлены в таблице.

Оптимальные характеристики катализаторов реакций с участием водородсодержащих газов

	Конверсия природного газа	Метанирование	Синтез метанола	Гидроочистка светлых нефтепродуктов	Гидрогенизация		Показатель
					<300 а.е.м.	>300 а.е.м.	
	16	28	44	173	150-300	300-1000	Молекулярная масса восстанавливаемых соединений
Увеличение молекулярной массы восстанавливаемых соединений на выбранном катализаторе \rightarrow							
	15.5	30	76	100	100-150	>200	$S_{уд}$, м ² /г
	<10	10÷20	5÷10	20÷30	30÷50	>50	D, нм
	2.08	3.35	2.31	2.63	2.09÷2.45	2.03	d, нм
	46.2	33.3	14.3	10.5	14÷45	14.2	ОКР, нм
	Me - H ₂	Me - H ^{δ+}	Me - H ^{δ-}	Me - H ^{δ-}	Me - H ^{δ+} Me - H ^{δ-} Me - H ₂	Me - H ^{δ+} Me - H ^{δ-} Me - H ₂	Связанный водород
	0.268	0	0	0.0026	0.635	6.83	Активность,* см ³ ·г ⁻¹ ·мин ⁻¹
max	850		385	300	250	650	T(десорбции водорода), К
min	800	<80	30	25	25	20	
	>1073	673÷873	250÷300	240÷360	>400	>400	T(активации), °С
Формы адсорбированного водорода Me - H ^{δ-} атомарный ионизированный Me - H ^{δ+} атомарный неионизированный Me - H ₂ молекулярный водород							

Были выявлены оптимальные показатели, которыми должны обладать катализаторы различных реакций с участием водорода в зависимости от

молекулярных масс акцептора водорода. На основании данных адсорбционного эксперимента были разработаны принципиальные схемы синтеза катализаторов, реакций с участием водорода, с заданными параметрами структуры и активности.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). План работ согласован с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2022 (№20-03-460-22).

Литература

1. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Сухачев Я.П., Чельшева М.Д. Способ получения скелетного никелевого катализатора для гидрирования непредельных органических соединений Пат. РФ 2669201, опубл. 09.10.2018. Бюл. №28.
2. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации Пат. РФ 2604093. заявл. 09.10.2015; опубл. 14.10.2016. Бюл. №34. 9с.
3. Вайль Ю.К., Попов С.А., Ростанин Н.Н., Фалькевич Г.С. Катализатор гидропереработки и способ гидропереработки нефтяного сырья с его использованием Пат. РФ 2 109 563. заявл. 27.12.1996; опубл. 27.04.1998. 11с.

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА ПУТЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ГИБРИДНЫХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кузнецова Т.Ф.¹, Якубовская З.А.², Кондрашев А.В.¹

¹Лаборатория адсорбентов и адсорбционных процессов, Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси», ул. Сурганова 9/1, Минск 220072, Беларусь

²Химический факультет, Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская 14, Минск 220050, Беларусь

tatyana.fk@gmail.com

Формирование в кремнеземе пор-полостей, топологически и функционально соответствующих «распознаваемой молекуле-гостю», можно осуществлять темплатным методом, используя в качестве матрицы полимеры и коллоиды из возобновляемых природных ресурсов [1, 2]. К таковым относится хитозан, являющийся линейным полисахаридом, макромолекулы которого состоят из случайно связанных β -(1-4)D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамина. Благодаря растворимости в кислых средах, биосовместимости и способности взаимодействовать с кремнеземом хитозан может быть структурирующим агентом для материалов на основе SiO₂. Цель работы – матричный синтез мезопористого кремнезема методом золь-гель минерализации с использованием в качестве темплата уксуснокислых растворов хитозана.

Таблица 1 – Физическая сорбция азота кремнеземными образцами, модифицированными хитозаном и уксусной кислотой

№ ASAP 002-	pH	T, °C	A _{ВЕТ} , м ² /г	A _{ext} , м ² /г	V _{sp des} , см ³ /г	V _{ВЖ des} , см ³ /г	D _{des} , нм	D _{ВЖ des} , нм	C _{ВЕТ}
572	3	300	248	275	0,17	0,14	2,8	3,3	57
570	5		277	266	0,32	0,34	4,6	3,8	92
574	8		358	329	0,59	0,61	6,6	5,7	106
573	3	400	503	437	0,31	0,19	2,5	3,2	131
571	5		472	411	0,46	0,51	3,9	4,1	134
575	8		575	465	0,69	0,72	6,0	5,7	119
565	3	650	513	429	0,31	0,19	2,4	3,2	129
568	5		536	552	0,54	0,59	4,0	4,0	71
569	8		437	447	0,67	0,71	6,1	5,7	70

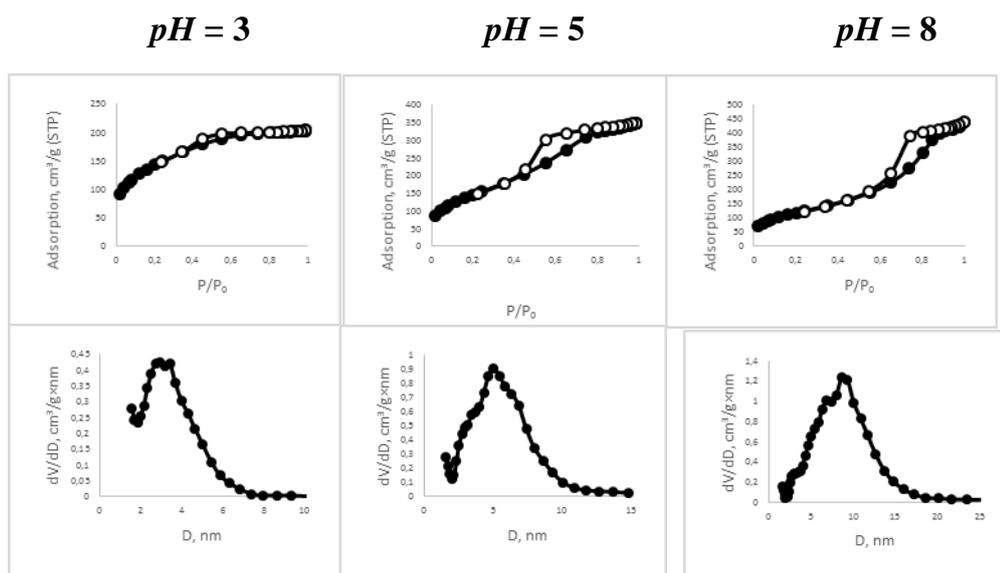


Рисунок – Изотермы физической сорбции азота (вверху) и кривые NLDFT-распределения объема пор по размерам (внизу) образцов кремнезема, модифицированных хитозаном и уксусной кислотой при разных значениях pH, после обработки при 650°C

Таблица 2 – Физическая сорбция азота кремнеземными образцами, модифицированными уксусной кислотой

№ ASAP 002-	pH	T, °C	A _{BET} , м ² /г	A _{ext} , м ² /г	A _{micro,M} , м ² /г	V _{sp des.} , см ³ /г	V _{BH des.} , см ³ /г	V _{micro.} , см ³ /г	D _{des.} , нм	D _{BH des.} , нм	S _{BET}
576	3	300	638	445	193	0,34	0,12	0,08	2,1	3,1	432
579	5		404	419	-	0,55	0,58	-	5,5	4,5	70
581	8		316	342	-	0,38	0,41	-	4,8	3,8	64
577	3	400	615	453	179	0,33	0,12	0,08	2,1	3,2	373
580	5		477	497	-	0,66	0,69	-	5,5	4,5	69
578	3	650	488	361	127	0,26	0,13	0,05	2,1	4,5	258
582	5		471	497	-	0,63	0,66	-	5,0	4,0	65
583	8		576	594	-	0,65	0,70	-	4,0	4,0	72

Полученные кремнеземы и гибриды являются упорядоченными мезопористыми или микро-мезопористыми материалами. Измеренные изотермы сорбции азота относятся к изотермам типа IV(a) с преобладанием треугольного гистерезиса H2(a), по IUPAC, что обусловлено наличием сложной структуры пор с сетевыми эффектами, присущими упорядоченным мезопористым кремнеземам типа SBA-16 и KIT-5. Исключение составляют образцы, сформированные при pH 3, демонстрирующие изотермы гибридного типа (I+IV) с гистерезисом H4 (рисунок). Средний диаметр пор кремнезема, модифицированного *in situ* смесью

хитозана и уксусной кислоты, после термической обработки составляет 3-7 нм, удельная поверхность, по БЭТ – 250-540 м²/г, объем пор – 0,20-0,70 см³/г. Значения тех же физических величин при использовании только уксусной кислоты составляют 2-5 нм, 320-640 м²/г, 0,30-0,60 см³/г (таблица 2).

Параметр C_{BET} , рассчитываемый по уравнению BET, равен:

$(E_1 - E_{liq}) = RT \ln C_{BET}$, где E_1 – энергия адсорбции первого слоя азота на поверхности кремнезема, E_{liq} – энергия адсорбции последующих слоев азота, или молярная теплота конденсации азота; $(E_1 - E_{liq})$ – чистая теплота адсорбции азота. Будучи связанным с энергией взаимодействия азота с поверхностью кремнезема параметр C_{BET} позволяет сравнивать полярность поверхностей модифицированных материалов [3, 4]. Из таблиц 1 и 2 видно, что расчетные значения константы C_{BET} в уравнении BET уменьшаются при модификации кремнезема и с ростом основности среды, что может быть обусловлено снижением полярности кремнеземной поверхности. Влияние темплат осложняется специфическим соотношением между площадью поверхности и объемом пор у гелей SiO₂, образованных при различных рН. Темплат может быть сохранен, чтобы действовать либо в качестве собственного функционального компонента, либо обеспечивать углеродный ресурс, что, предположительно, будет еще более интересным с точки зрения практического применения.

Финансирование и благодарности

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 2.15.6.СМ «Супрамолекулярные адсорбционные системы и материалы»

Литература

1. *Alonso B., Belamie E.* / Chitin-Silica Nanocomposites by Self-Assembly // *Angew.Chem., Int.Ed.*, 2010. – V. 122. – P. 8377-8380.
2. *El Kadib, A., Bousmina, M.* / Chitosan Bio-Based Organic-Inorganic Hybrid Aerogel Microspheres // *Chemistry - A European Journal*, 2012. – V. 18, № 27. – P. 8264–8277.
3. *Brunel D., Blanc A.C., Galarneau A., Fajula F.* // New trends in the design of supported catalysts on mesoporous silicas and their applications in fine chemicals // *Catalysis Today*, 2002. – V. 73. – P. 139–152.
4. *Ottaviani M.F., Moscatelli A., Desplandier-Giscard D., Di Renzo F., Kooyman P.J., Alonso B., Galarneau A.* / Synthesis of Micelle-Templated Silicas from Cetyltrimethylammonium Bromide/1,3,5-Trimethylbenzene Micelles // *J. Phys. Chem. B*, 2004. – V.108. – P. 12123-12129.

SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICA BY SOL-GEL MINERALIZATION OF HYBRID ORGANOSILICATE MATERIALS

Kouznetsova T.F.¹, Yakubovskaya Z.A.², Kondrashev A.V.¹

¹ *Laboratory of adsorbents and adsorption processes, State Scientific Institution "Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus", st. Surganova 9/1, Minsk 220072, Belarus*

² *Faculty of Chemistry, Belarusian State University, st. Leningradskaya 14, Minsk 220050, Belarus*
tatyana.fk@gmail.com

The formation of pore-cavities in silica, topologically and functionally corresponding to a “recognizable guest molecule”, can be carried out by the template method, using polymers and colloids from renewable natural resources as a matrix [1, 2]. These include chitosan, which is a linear polysaccharide whose macromolecules consist of randomly linked β -(1-4)D-glucosamine units and N-acetyl-D-glucosamine. Due to its solubility in acidic media, biocompatibility, and the ability to interact with silica, chitosan can be a structuring agent for materials based on SiO₂. The aim of this work is the matrix synthesis of mesoporous silica by the sol-gel mineralization method using acetic acid solutions of chitosan as a template.

Table 1 – Nitrogen physisorption by silica modified with chitosan and acetic acid

No ASAP 002-	pH	T, °C	A _{BET} , m ² /g	A _{ext} , m ² /g	V _{sp des} , cm ³ /g	V _{BJH des} , cm ³ /g	D _{des} , nm	D _{BJH des} , nm	C _{BET}
572	3	300	248	275	0,17	0,14	2,8	3,3	57
570	5		277	266	0,32	0,34	4,6	3,8	92
574	8		358	329	0,59	0,61	6,6	5,7	106
573	3	400	503	437	0,31	0,19	2,5	3,2	131
571	5		472	411	0,46	0,51	3,9	4,1	134
575	8		575	465	0,69	0,72	6,0	5,7	119
565	3	650	513	429	0,31	0,19	2,4	3,2	129
568	5		536	552	0,54	0,59	4,0	4,0	71
569	8		437	447	0,67	0,71	6,1	5,7	70

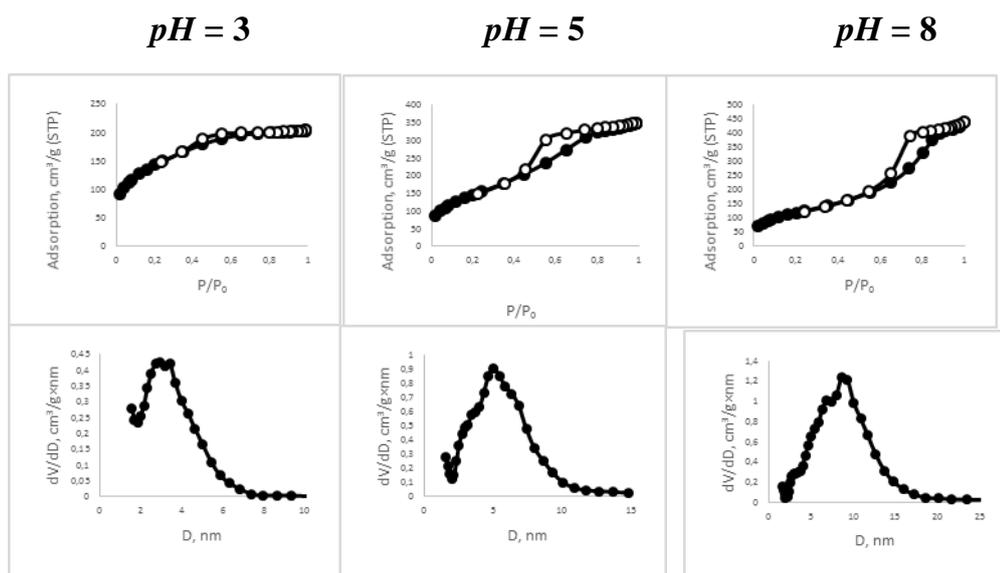


Figure – Nitrogen physisorption isotherms (top) and pore size NLDFT-distribution curves (bottom) of silica samples modified with chitosan and acetic acid at different pH values after treatment at 650°C

Table 2 - Nitrogen physisorption by silica modified with acetic acid

No ASA P 002-	pH	T, °C	A_{BET} , m ² /g	A_{ext} , m ² /g	A_{micro} , m ² /g	V_{sp} des, cm ³ /g	V_{BJH} des, cm ³ /g	V_{micro} , cm ³ /g	D_{des} , nm	D_{BJH} des, nm	C_{BE} T
576	3	300	638	445	193	0,34	0,12	0,08	2,1	3,1	432
579	5		404	419	-	0,55	0,58	-	5,5	4,5	70
581	8		316	342	-	0,38	0,41	-	4,8	3,8	64
577	3	400	615	453	179	0,33	0,12	0,08	2,1	3,2	373
580	5		477	497	-	0,66	0,69	-	5,5	4,5	69
578	3	650	488	361	127	0,26	0,13	0,05	2,1	4,5	258
582	5		471	497	-	0,63	0,66	-	5,0	4,0	65
583	8		576	594	-	0,65	0,70	-	4,0	4,0	72

The resulting silicas and hybrids are ordered mesoporous or micro-mesoporous materials. The measured nitrogen physisorption isotherms refer to Type IV(a) isotherms with a predominance of triangular Type H2(a) hysteresis, according to IUPAC, which is due to the presence of a complex pore structure with network effects inherent in ordered mesoporous silicas of Types SBA-16 and KIT-5. The exception is the samples formed at pH 3, which demonstrate hybrid Type (I+IV) isotherms with Type H4 hysteresis (Figure). The average pore diameter of silica modified *in situ* with a mixture of chitosan

and acetic acid after heat treatment is 3 -7 nm; the values of the same physical quantities when using only acetic acid are 2-5 nm, 320-640 m²/g, and 0.30-0.60 cm³/g (Table 2).

The C_{BET} parameter calculated from the *BET* equation is:

$$(E_1 - E_{liq}) = RT \ln C_{BET},$$

where E_1 is the adsorption energy of the first nitrogen layer on the silica surface; E_{liq} is the adsorption energy of subsequent nitrogen layers, or the molar heat of nitrogen condensation; $(E_1 - E_{liq})$ is the net heat of nitrogen adsorption. Being related to the energy of interaction of nitrogen with the silica surface, the C_{BET} parameter makes it possible to compare the polarity of the surfaces of modified materials [3, 4]. Tables 1 and 2 show that the calculated values of the C_{BET} constant in the *BET* equation decrease with the modification of silica and with an increase in the basicity of the medium, which may be due to a decrease in the polarity of the silica surface. The effect of the template is complicated by the specific relationship between the surface area and pore volume of SiO₂ gels formed at different pH values. The template can be saved to act either as its own functional component or provide a carbon resource, which is supposed to be even more interesting from a practical application point of view.

References

1. *Alonso B., Belamie E.* / Chitin-Silica Nanocomposites by Self-Assembly // *Angew.Chem., Int.Ed.*, 2010. – V. 122. – P. 8377-8380.
2. *El Kadib, A., Bousmina, M.* / Chitosan Bio-Based Organic-Inorganic Hybrid Aerogel Microspheres // *Chemistry - A European Journal*, 2012. – V. 18, № 27. – P. 8264–8277.
3. *Brunel D., Blanc A.C., Galarneau A., Fajula F.* // New trends in the design of supported catalysts on mesoporous silicas and their applications in fine chemicals // *Catalysis Today*, 2002. – V. 73. – P. 139–152.
4. *Ottaviani M.F., Moscatelli A., Desplandier-Giscard D., Di Renzo F., Kooyman P.J., Alonso B., Galarneau A.* / Synthesis of Micelle-Templated Silicas from Cetyltrimethylammonium Bromide/1,3,5-Trimethylbenzene Micelles // *J. Phys. Chem. B*, 2004. – V.108. – P. 12123-12129.

Registration number of the topic in the Plan of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences in Physical Chemistry 2.15.6.CM "Supramolecular adsorption systems and materials".

АДСОРБЦИЯ И ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИОНОВ Cs(I) КОМПОЗИЦИОННЫМИ ФОСФАТАМИ Ca-Mg-Zr

*Иванец А.И.¹, Шашкова И.Л.¹, Китикова Н.В.¹, Дикая А.С.¹,
Радкевич А.В.², Зарубо-Венглинская Е.Э.²*

¹ *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9, корп. 1; e-mail: Andreiivanets@yandex.ru*

² *Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны, 220109, г. Минск, а/я 119*

Обращение с низкоактивными жидкими радиоактивными отходами (ЖРО), образующимися при эксплуатации атомных электростанций, включает адсорбционное извлечение радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co с последующей иммобилизацией в цементной либо боросиликатной матрицах. Степень включения отработанного адсорбента в твердотельные матрицы составляет 7–25 масс. %, что обуславливает значительное увеличение объема отходов, отправляемых на захоронение [1]. Целью настоящей работы является исследование адсорбционно-десорбционных свойств композиционных материалов на основе фосфатов Ca-Mg-Zr по отношению к ионам Cs^+ и радионуклиду ^{137}Cs . Актуальность работы обусловлена возможностью преобразования отработанного адсорбента в керамическую матрицу $\text{MZr}_4(\text{PO}_4)_6$ путем термической обработки [2].

Образцы исследуемых фосфатов Ca-Mg-Zr получали гетерогенным взаимодействием фосфатированного доломита и раствора нитрата циркониила при молярном соотношении $\text{Zr}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 0,36 (образец Zr-1-2) и 1,1 (образец Zr-1-4). Исследование адсорбционных свойств фосфатов Ca-Mg-Zr к ионам Cs^+ проводилось методом статической адсорбции при $C_{\text{исх}}$ 1000 мг/л, V/m 250 мл/г и времени контакта 24 ч. Для изучения десорбционных характеристик образцы предварительно насыщали из раствора с концентрацией Cs^+ 10,0 г/л при V/m 100 мл/г в течение 48 ч. Десорбцию осуществляли при V/m 250 мл/г и времени контакта 1–30 сут. Термическую обработку насыщенных адсорбентов проводили при 1000 °С в течение 5 ч, скорость нагрева 5 °С/мин. В качестве десорбирующего раствора использовали дистиллированную воду (DW) при pH 3,0–9,0,

артезианскую (TW) и морскую (SW) воду с солесодержанием 0,265 и 35,0 г/л соответственно. Адсорбцию радионуклида ^{137}Cs фосфатами Ca-Mg-Zr осуществляли из раствора с исходной удельной активностью 100 кБк/л при V/m 500 мл/г. Насыщение образцов ^{137}Cs проводили при описанных выше условиях в течение 24 ч. Десорбцию ^{137}Cs осуществляли при V/m 500 мл/г и времени контакта от 1 ч до 28 сут. В качестве десорбирующего раствора использовали дистиллированную (pH 4,0–10,0) и морскую воду с солесодержанием 35,0 г/л.

Полученные адсорбенты представляют смесь аморфных фосфатов циркония и гидрофосфатов кальция и магния, и являются мезопористыми материалами Zr-1-2 ($A_{\text{ВЕТ}} 80 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{des ВПН}} 0,190 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{des}} 8,3 \text{ нм}$), Zr-1-4 ($A_{\text{ВЕТ}} 29 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{des ВПН}} 0,120 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{des}} 11,5 \text{ нм}$).

Значения адсорбционной емкости образцов Zr-1-2 и Zr-1-4 по отношению к ионам Cs^+ составляют до 78,2 и 110,4 мг/г соответственно. Наибольшую эффективность поглощения Cs^+ исследуемые адсорбенты проявляют в щелочной среде (pH = 9,0). Введение ионов Na^+ и Ca^{2+} сопровождается снижением значений q_e в ~1,3–1,5. Установлено, что поглощение Cs^+ фосфатами Ca-Mg-Zr протекает преимущественно в результате ионообменного взаимодействия с аморфным гидрофосфатом циркония, что обуславливает большую эффективность образца Zr-1-4. Значения K_d ^{137}Cs для адсорбентов Zr-1-2 и Zr-1-4 достигает $9,7 \cdot 10^3$ и $2,7 \cdot 10^4$ мл/г. Наблюдается корреляция закономерностей адсорбции стабильных ионов Cs^+ и радионуклида ^{137}Cs (таблица 1).

Таблица 1. Адсорбционные характеристики фосфатов Ca-Mg-Zr

Адсорбционная емкость (q_e) по отношению к ионам Cs^+ , мг/г						
Образец	pH 3,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	1,0 М NaCl	0,1 М CaCl_2
Zr-1-2	30,8	54,9	46,3	78,2	49,2	58,8
Zr-1-4	88,3	98,5	91,4	110,4	71,8	78,7
Коэффициент распределения $K_d \times 10^{-3}$ (^{137}Cs), мл/г						
Образец	pH 4,0	pH 7,0	pH 10,0	0,1 М NaCl	0,05 М CaCl_2	
Zr-1-2	9,7	5,7	4,9	0,67	1,5	
Zr-1-4	19	25	27	5,3	16	

Степень десорбции стабильных ионов Cs^+ для образцов Zr-1-2 и Zr-1-4 составляет 6,7–18,6 % в низкосолевых (DW и TW) и до 35,4% в высокосолевых

(SW) средах. Термическая обработка насыщенных адсорбентов позволяет снизить степень десорбции ионов Cs^+ до 0,1–0,9 %. Для образцов Zr-1-2 и Zr-1-4 степень десорбции радионуклида ^{137}Cs составила до 100 и 85 % соответственно. Активность ^{137}Cs в десорбирующем растворе через 28 сут контакта с термообработанным насыщенным адсорбентом составляет менее 20 Бк/л, что соответствует $\beta \sim 0,7$ % (таблица 2). Уменьшение значения β для насыщенных образцов после термической обработки обусловлено формированием фазы $CsZr_2(PO_4)_3$, относящейся к структурному семейству типа NZP (таблица 2).

Таблица 2. Десорбционные характеристики фосфатов Ca-Mg-Zr

Степень десорбции ионов Cs^+ (β) за 30 сут, %							
Образец	До термообработки					После термообр.	
	pH 4,0	pH 7,0	pH 10,0	TW	SW	TW	SW
Zr-1-2	18,4	18,6	17,4	18,6	35,4	0,5	0,9
Zr-1-4	6,7	6,3	6,2	11,4	34,9	0,1	0,2
Степень десорбции радионуклида ^{137}Cs за 28 сут, %							
Образец	До термообработки				После термообр.		
	pH 4,0	pH 7,0	pH 10,0	SW	SW		
Zr-1-2	100	100	100	92	Менее 0,7 %		
Zr-1-4	51	59	34	85			

Полученные данные свидетельствуют о перспективности композиционных фосфатов Ca-Mg-Zr в качестве «самоиммобилизирующихся» адсорбционных материалов радионуклида ^{137}Cs , что может позволить существенно сократить объем отправляемых на захоронение отходов при обращении с ЖРО.

Литература

1. A.I. Orlova, Crystalline phosphates for HLW immobilization - composition, structure, properties and production of ceramics. Spark Plasma Sintering as a promising sintering technology, J. Nucl. Mater. (2022), **559**, 153407.
2. A. Ivanets, I. Shashkova, N. Kitikova, A. Radkevich, E. Venhinsaya, A. Dzikaya, A.V. Trukhanov, M. Sillanpää, Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into $MZr_4P_6O_{24}$ (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization, Separ. Pur. Technol. (2021), **272**, 118912.

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Mg^{2+} НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Иванец А.И.¹, Печёнка Д.В.¹, Прозорович В.Г.¹, Кузнецова Т.Ф.¹, Рузимурадов О.Н.²

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072 Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь, Andreiivanets@yandex.ru

²Туринский политехнический университет в г.Ташкенте, 100095, г. Ташкент, ул. Кичик халка йули, 17, Республика Узбекистан

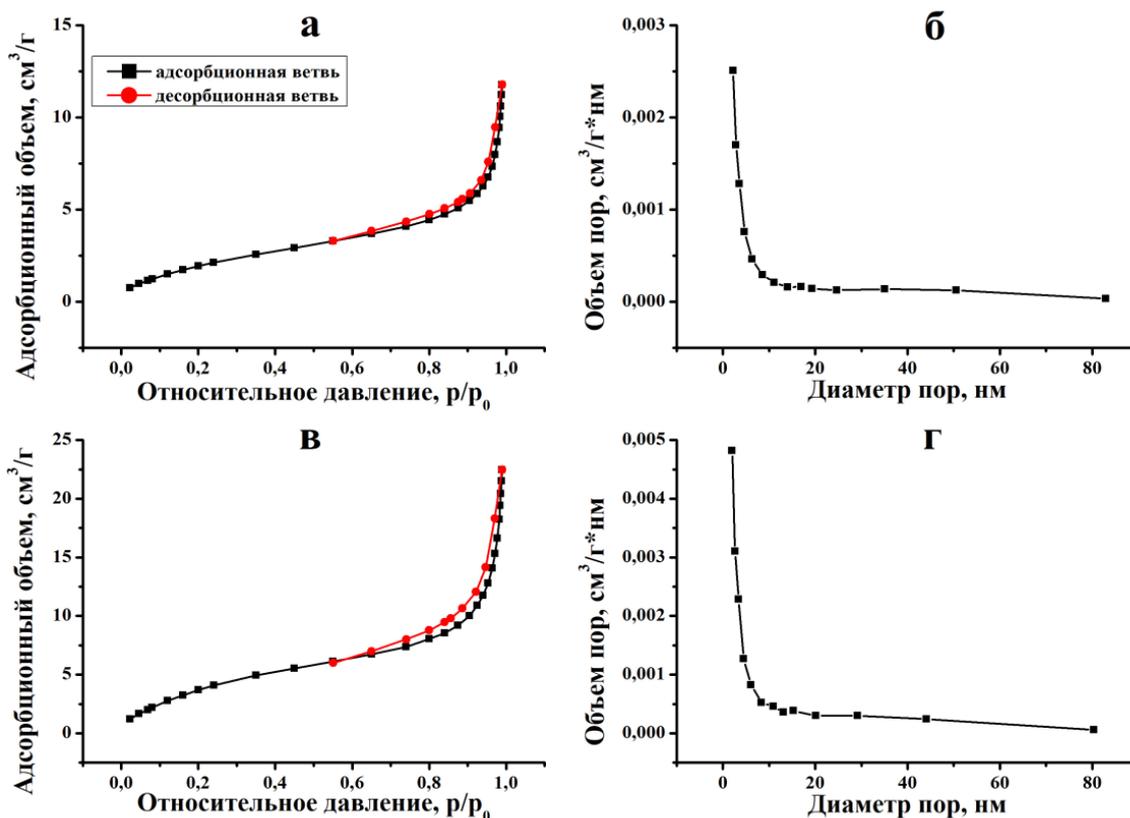
Оксиды Li-Mn со структурой шпинели ($LiMn_2O_4$, $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$, $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$) являются перспективными адсорбентами для селективного извлечения ионов Li^+ . Низкая устойчивость кристаллической структуры шпинелей при многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ является основным лимитирующим фактором для практического использования данных адсорбентов [1]. Повышение стабильности структуры шпинели можно добиться изовалентным (Al^{3+} , Cr^{3+} , Sb^{3+} и др.) или гетеровалентным (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и др.) замещением ионов Mn^{3+} . Наиболее высокой теоретической емкостью ионов лития характеризуется шпинель состава $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ [2]. Учитывая близкий ионный радиус Mn^{3+} и Mg^{2+} , а также низкую токсичность ионов магния, представляется перспективным исследование Mg-допированных шпинелей в качестве адсорбентов ионов Li^+ . При этом адсорбционные свойства значительно зависят от кристаллической структуры и текстурных характеристик оксидов Li-Mn [3].

Цель работы – изучение влияния допирования ионами Mg^{2+} на текстурные характеристики шпинелей $Li_{1.33}Mg_xMn_{(1.67-x)}O_4$ ($0 \leq x < 0,8$).

Образцы $Li_{1.33}Mg_xMn_{(1.67-x)}O_4$ шпинелей получали золь-гель методом. Для синтеза использовали водные растворы CH_3COOLi , $(CH_3COO)_2Mn$, $(CH_3COO)_2Mg$, которые смешивали в заданном соотношении для получения оксидов состава $Li_{1.33}Mg_xMn_{(1.67-x)}O_4$ ($0 \leq x < 0,8$). Далее вносили навеску лимонной кислоты в расчете 2 моль на 0,05 моль ($Mn^{2+}+Mg^{2+}$). Полученный раствор упаривали при 90 °С до образования густого геля, который высушивали при 140 °С в течение 5 ч. Затем полученный порошок прокаливали в лабораторной печи на воздухе при 600 °С. После отмывки дистиллированной водой адсорбционные и текстурные характеристики адсорбентов изучали методом

адсорбции-десорбции азота на анализаторе пористости и поверхности ASAP 2020.

Изотермы адсорбции-десорбции азота всех образцов имеют петли капиллярно-конденсационного гистерезиса и относятся к IV типу по классификации IUPAC (рис. а, в, д), характерному для мезопористых тел. Изотермы изученных оксидов осложнены петлей гистерезиса типа НЗ, что свидетельствует об имеющихся щелевидных порах. Образцы исходной $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (рис. б) и Mg-допированной ($0,4 \leq x$) (рис. г, е) шпинелей имеют мономодальное распределение пор по размерам с максимумами при $D \leq 3$ нм. Для образца $\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.87}\text{O}_4$ (рис. з) характерно бимодальное распределение с двумя максимумами при $D_1 \leq 3$ нм и размытым $D_2 \sim 25$ нм, соответственно.



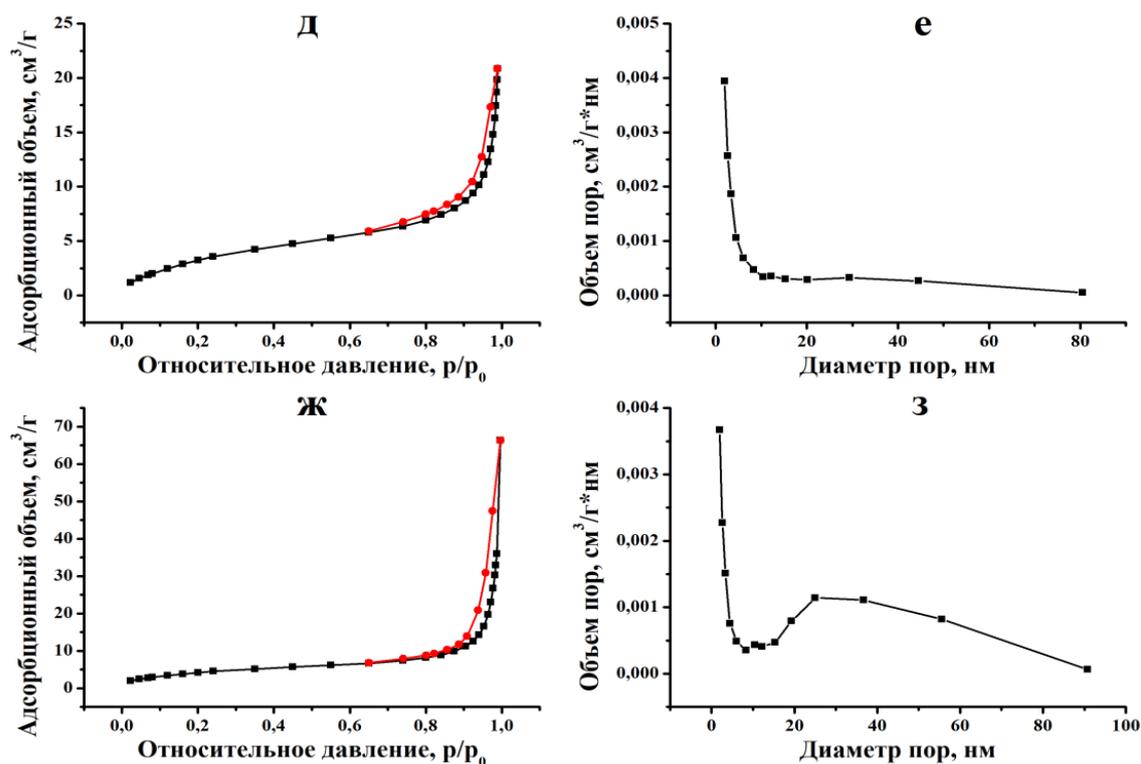


Рис. – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂ (а, в, д) и ВЖН распределение пор по размерам (б, г, е) образцов Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ (а, б), Li_{1.33}Mg_{0.1}Mn_{1.57}O₄ (в, г), Li_{1.33}Mg_{0.4}Mn_{1.27}O₄ (д, е) и Li_{1.33}Mg_{0.8}Mn_{0.87}O₄ (ж, з).

Введение ионов Mg²⁺ при $x \geq 0,4$ не приводит к изменениям в значениях диаметра пор. Наибольший объем (0,073 см³/г) и средний размер (21,2 нм) пор характерен для образца при $x = 0,8$, который содержит примеси оксидов Li_{0.5}Mg_{0.5}O_{1.5} и Mn_{1.5}Mg_{0.5}O_{2.5}. При этом в диапазоне $0,1 \leq x \leq 0,4$ наблюдается увеличение в ~ 1,7-2,1 раза удельной поверхности и в ~ 1,8 раза объема пор. Увеличение содержания ионов Mg²⁺ до $x=0,8$ сопровождается существенным ростом среднего размера пор до 21,2 нм (Таблица).

Таблица – Текстуальные характеристики образцов шпинелей Li_{1.33}Mg_xMn_(1.67-x) ($0 \leq x < 0,8$).

Образец	$A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{spdes}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ВЖHdes}}, \text{ нм}$	Тип петли гистерезиса	Форма пор
Li _{1.33} Mn _{1.67} O ₄	8,3	0,015	8,3	НЗ	щелевидная
Li _{1.33} Mg _{0.1} Mn _{1.57} O ₄	17,1	0,028	7,9		
Li _{1.33} Mg _{0.4} Mn _{1.27} O ₄	14,2	0,027	8,6		
Li _{1.33} Mg _{0.8} Mn _{0.87} O ₄	16,6	0,073	21,2		

Таким образом, изучение влияния допирования ионами Mg^{2+} на текстурные характеристики шпинелей $Li_{1.33}Mg_xMn_{(1.67-x)}$ ($0 \leq x < 0,8$) показало сложный характер полученных зависимостей. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение сорбционных и селективных свойств Mg-допированных $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ шпинелей по отношению к ионам Li^+ .

Литература

1. *Ying Sun, Qi Wang, Yunhao Wang et al.* / Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine // *Separation and Purification Technology* 256 (2021) 117807.
2. *Salman Safari, Bernd G. Lottermoser, Daniel S. Alessi* / Metal oxide sorbents for the sustainable recovery of lithium from unconventional resources // *Applied Materials Today* 19 (2020) 100638.
3. *Xin Xu, Yongmei Chen, Pingyu Wan et al.* / Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves // *Progress in Materials Science* 84 (2016) 276–313.

АДСОРБЕНТЫ ИОНОВ Li^+ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Li_2TiO_3 И $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Иванец А.И.¹, Бичева Е.С.¹, Прозорович В.Г.¹, Тюлькова Е.Г.²

¹*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072 Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь*

²*Гомельский государственный медицинский университет,
246000 Гомель, ул. Ланге, 5, Республика Беларусь
Andreiivanets@yandex.ru*

Литий-ионные батареи широко применяются в портативных электронных устройствах и электротранспорте в качестве накопителей энергии [1]. Однако доступность природных литиевых ресурсов значительно ограничена. Все большее значение приобретают литийсодержащие природные рассолы, которые по сравнению с минеральным сырьем не требуют использования многостадийных технологий, и переработка которых является экологически безопасной [2]. Это обуславливает актуальность разработки новых материалов для адсорбционного извлечения ионов Li^+ из водных сред. Наиболее перспективным считается применение неорганических литий-ионных сит на основе оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Данные материалы характеризуются простотой получения, высокой устойчивостью кристаллической структуры и селективностью к ионам Li^+ . Эффективность адсорбентов на основе оксидов Li-Ti значительно зависит от метода и температуры синтеза, параметров кристаллической и пористой структуры [3].

Цель работы – изучение закономерностей синтеза, физико-химических и адсорбционных свойств по отношению к ионам Li^+ оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Образцы Li-Ti шпинелей получали различными методами. Твердофазный синтез осуществляли с использованием в качестве прекурсоров Li_2CO_3 и TiO_2 (рутил), которые смешивали в мольном соотношении $n(\text{Li}_2\text{CO}_3): n(\text{TiO}_2) = 2:5$ и $1:2$ для получения образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , соответственно. При гидротермальном синтезе, заданную навеску LiOH растворяли в 120 мл дистиллированной воды и далее вносили навеску TiO_2 (рутил) в мольном соотношении $n(\text{LiOH}): n(\text{TiO}_2) = 4:5$ и $2:1$ с последующим автоклавированием при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Для золь-гель синтеза использовали 0,1 М раствор LiNO_3 в который вносили заданные навески TiO_2 (рутил) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, при молярном соотношении $n(\text{LiNO}_3): n(\text{TiO}_2): n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) = 4:5:2$ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и $2:1:1$ (Li_2TiO_3). Далее все полученные образцы прокаливали при температуре $700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ в электропечи В180 (Nabertherm, Германия) в воздушной атмосфере при скорости нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержкой в течение 5 ч.

Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ излучением (диапазон 2θ 5–70°). Расчет параметров кристаллической решетки и размеров кристаллитов проводили с использованием уравнений Вульфа-Брегга и Шеррера. Адсорбционные и текстурные характеристики оценивали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 MP Micromeritics.

Перевод образцов шпинелей $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 в Н-форму проводили обработкой 0,1М HCl при постоянном перемешивании (200 об/мин) в шейкер-инкубаторе ES-20/60 Biosan при температуре 80 °С в течение 72 ч. Сорбционную емкость ионов лития образцов H_2TiO_3 и $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ определяли в статических условиях при $V/m = 250 \text{ см}^3/\text{г}$ с использованием раствора LiOH ($\text{C}(\text{Li}^+) = 1000 \text{ мг/л}$, $\text{pH} = 12,0$).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы, полученные с использованием золь-гель и гидротермального методов синтеза и термообработанные при 700 °С представлены фазами шпинели Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а также фазой исходного TiO_2 в модификации рутил. При увеличении температуры обработки до 800 и 900 °С для всех использованных методов синтеза происходит образование шпинели. При этом полностью однофазный продукт получен только твердофазным методом при 800 и 900 °С, в то время как для других образцов во всем диапазоне температур синтеза присутствовала примесь TiO_2 (рутил).

С увеличением температуры синтеза в диапазоне 700-900 °С для образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученных твердофазным методом, наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки a от 7,822 до 8,401 Å, что приближается к справочному значению для кубической решетки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (8,358 Å). Для образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученных гидротермальным и золь-гель методами с последующей термообработкой при 900 °С, также рассчитаны близкие значения параметра a для кубической решетки. Аналогичные закономерности изменения параметров кристаллической решетки в зависимости от метода и температуры синтеза получены для образцов Li_2TiO_3 с моноклинной кристаллической решеткой. Близкой к идеальной кристаллической структурой (параметр $a = 5,027 \text{ Å}$) характеризуются образцы Li_2TiO_3 , полученные твердофазным методом при 800 и 900 °С, для которых параметр a равен 5,027 и 5,026 Å. Средний размер кристаллитов для всех образцов практически не зависит от способа синтеза и составляет 23-27 нм, что может быть обусловлено протеканием преимущественно кристаллизации образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 (Таблица 1).

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3

Температура термообработки	Твердофазный синтез								
	700 °C			800 °C			900 °C		
Параметр кристаллической структуры	d , нм	a , Å	V , Å ³	d , нм	a , Å	V , Å ³	d , нм	a , Å	V , Å ³
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	26,5	7,822*	478,6	26,6	8,289	569,7	26,5	8,401	592,9
Li_2TiO_3	26,8	5,539**	169,9	23,9	5,027	127,0	27,0	5,026	136,6
	Гидротермальный синтез								
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	26,5	7,731	462,1	26,4	8,762	672,7	26,4	8,031	517,9
Li_2TiO_3	27,1	4,859	114,7	23,7	5,610	176,6	23,7	4,957	121,8
	Золь-гель синтез								
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	25,5	5,455	162,3	23,4	7,906	494,4	23,4	8,283	568,3
Li_2TiO_3	27,2	4,715	104,8	23,4	5,252	144,9	24,1	4,988	134,2

* – Справочное значение параметра a для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ кубической решетки составляет 8,358 Å;

** – Справочное значение параметра a для Li_2TiO_3 моноклинной решетки составляет 5,027 Å.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции синтезированных образцов относятся к типу IV по классификации ИЮПАК, характерному для мезопористых тел. При этом тип петли капиллярно-конденсационного гистерезиса изменяется в зависимости от способа синтеза (Таблица 2). Так, образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученные твердофазным и гидротермальным методами, а также образец Li_2TiO_3 , полученный золь-гель методом, имеют петлю гистерезиса типа H1, характерную для цилиндрических пор, образованных при упаковке сферических частиц. Изотерма адсорбции-десорбции азота образца Li_2TiO_3 , полученного твердофазным методом, осложнена петлей гистерезиса типа H3, характерной для щелевидных пор. Остальные образцы имеют гистерезис гибридного типа H3+H1.

Таблица 2. Текстуальные характеристики образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 ($T_{\text{синтеза}} = 800 \text{ °C}$)

Метод синтеза	Образец	Тип петли гистерезиса	$A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{ВН des}}$, см ³ /г	$D_{\text{ВН des}}$, нм
Твердофазный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	H1	8	0,02	8
	Li_2TiO_3	H3	9	0,01	4
Гидротермальный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	H1	10	0,03	8
	Li_2TiO_3	H3+H1	7	0,01	6
Золь-гель	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	H3+H1	16	0,03	6
	Li_2TiO_3	H1	13	0,03	10

Наиболее высокие значения удельной поверхности $A_{ВЕТ}$ имели образцы $Li_4Ti_5O_{12}$ ($16 \text{ м}^2/\text{г}$) и Li_2TiO_3 ($13 \text{ м}^2/\text{г}$), полученные золь-гель методом. Для всех образцов характерны низкие значения сорбционного объема пор в диапазоне от 0,01 до 0,03 $\text{см}^3/\text{г}$. Средний размер мезопор, рассчитанный методом Баррета-Джойнер-Халенды, составил от 6 до 8 нм для образцов $Li_4Ti_5O_{12}$ и от 4 до 10 нм для образцов Li_2TiO_3 (Таблица 2).

Установлено, что образцы Li_2TiO_3 и $Li_4Ti_5O_{12}$, полученные твердофазным методом при $800 \text{ }^\circ\text{C}$, имеют наиболее высокие значения сорбционной емкости ионов лития 33,0 и 40,5 $\text{мг}/\text{г}$, соответственно. Таким образом, учитывая ионообменный механизм сорбции ионов лития, можно сделать вывод, что наиболее высокой емкостью характеризуются однофазные образцы $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3 с упорядоченной кристаллической структурой.

Литература

1. Swain, B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review / B. Swain // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2016. – Vol. 91. – P. 2549-2562.
2. Cheng, Q. Preparation of carbon encapsulated $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material for lithium ion battery through pre-coating method: a review / Q. Cheng, S. Tang, et al. // Wei. Ionics. – 2017. – Vol. 23. – P. 3031-3036.
3. Sun, Y. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine / Y. Sun, Q. Wang, Y. Wang, et al. // Sep. Purif. Technol. – 2021. – Vol. 256. – Article ID 117807.

НАНОПРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ПРИ АДСОРБЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ ВОЗДУХА

Алехина М.Б.¹, Дудолодов А.О.¹, Иванов А.Г.²

¹ *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева;
Миусская пл., 9, Москва, 125047, Россия.*

² *Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений;
ул. Шоссе Энтузиастов, 38, Москва, 111123, Россия.
mbalekhina@yandex.ru*

Из-за близости адсорбционных свойств аргона и кислорода чрезвычайно сложно разделить их смесь на существующих промышленных адсорбентах. Наша задача состояла в получении материала с энергетически однородной поверхностью, чтобы ослабить специфическую (ориентационную) составляющую сил взаимодействия азота и кислорода при адсорбции. Это способствовало бы преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил, вследствие его большей массы по сравнению с кислородом. Для этого активные центры сорбции азота и кислорода (катионы металлов, гидроксильные группы) нужно удалить с поверхности адсорбента или их экранировать.

Цель работы – выбор нанопористого материала, селективного к аргону, для разделения газовой смеси аргон–кислород [1]. В работе были получены и исследованы: цеолиты типа Y, модифицированные НЧ металлов (Ag, Pd, Cu, Co, Ce, Zr) и аэрогели на основе Alg-Ca и SiO₂, модифицированные МУНТ; нанопористые полиорганосилоксановые порошки (НПП).

В качестве базовой методики для синтеза НПП была выбрана схема «золь-гель» процесса, обеспечивающего направленную сополиконденсацию смеси разнофункциональных реагентов. Были синтезированы образцы НПП, описываемые следующей общей формулой – $\{[\text{SiO}_2]_x[\text{RSiO}_{3/2}]_y[\text{O}_{1/2}\text{H}]_z\}_n$. При $y=0$ был получен чистокремнеземный НПП следующего состава $\{[\text{SiO}_2]_x[\text{O}_{1/2}\text{H}]_k\}_m$ (Тип 1), когда $x=0$ и $\text{R}=\text{Me}$ выделен полиметилсилсесквиоксан $\{[\text{MeSiO}_{3/2}]_y[\text{O}_{1/2}\text{H}]_g\}_p$ (Тип 3), а при $x=3$, $y=1$ и $\text{R}=\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – $\{[\text{SiO}_2]_3[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_q\}_n$ (Тип 3) [2]. Также были получены и изучены образцы НПП третьего типа, содержащие различные органические

радикалы (R). Исследованы адсорбционные свойства образцов всех типов по отношению к макрокомпонентам воздуха, а также парам воды и бензола при комнатной температуре.

НПП второго и третьего типа состоят из полисилоксанового каркаса, на поверхности которого находятся органические группы, связанные с ним гидролитически устойчивыми связями $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$. При этом органическая составляющая определяет адсорбционные свойства поверхности таких материалов, а неорганическая – формирует их структуру, придает им термическую устойчивость и механическую прочность.

По полученным данным лучший результат разделения смеси аргон-кислород показал образец НПП третьего типа, имеющий в своем составе диэтиламинометильную группу $\{[\text{SiO}_2]_3[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_q\}_n$.

Коэффициент разделения смеси аргон-кислород на этом образце при 25 °С и 0,1 МПа составил 2,4. Мы полагаем, что наличие дополнительных метильных групп с удлиненной цепью приводит к созданию покрытия, эффективно экранирующего остаточные силанольные группы кремнезема, которые являются адсорбционными центрами кислорода.

Методика выбора адсорбента была разработана для проекта технологической схемы процесса PSA для получения чистого кислорода, которая описана в работе [1]. Исходные данные для проектирования 2-ой ступени установки: состав смеси, поступающей на разделение во 2-ую ступень установки: кислород 95 об. %, аргон 5 об. %; температура 25 °С; давление (абсолютное) на стадии продуцирования 0,62 МПа; давление на стадии регенерации адсорбента 0,1 МПа. При давлении (абсолютном) на стадии продуцирования 0,62 МПа парциальные давления компонентов в этой смеси равны: кислород – 0,59 МПа; аргон – 0,03 МПа. Для расчета мы использовали примерные значения величин адсорбции, определенные интерполяцией изотерм адсорбции кислорода и аргона. Значения коэффициента разделения были рассчитаны как соотношения коэффициентов Генри, $\Gamma_{\text{Ar}}/\Gamma_{\text{O}_2}$.

Таблица – Величины равновесной адсорбции кислорода и аргона на исследованных адсорбентах при значениях их парциальных давлений в смеси O₂-Ar

№ п.п.	Адсорбент	Равновесная адсорбция O ₂ при 25 °С и 0,59 МПа, см ³ /г	Равновесная адсорбция Ar при 25 °С и 0,03 МПа, см ³ /г	$K_p = \frac{\Gamma_{Ar}}{\Gamma_{O_2}}$
1	Ag/NaY	10	2	3,9
2	Co/ZSM-5	46	3	1,3
3	Cu/NaY (УЗ/ИПС)	24	2	1,6
4	Ag/NaY (УЗ/ИПС)	33	3	1,8
5	Alg-Ca + 30 мас. % МУНТ	55	3	1,1
6	SiO ₂ + 0,9 мас. % МУНТ	37	6	3,2
7	{[SiO ₂] ₃ [N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂ SiO _{3/2}][O _{1/2} H] _q] _n	13	3	4,5

Из таблицы следует, что наибольшим значением коэффициента разделения смеси аргон-кислород на стадии продуцирования обладал образец полиорганосилоксана с диэтиламинометильным радикалом. Этот материал мы считаем перспективным для проведения дальнейших исследований.

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, темы 2.15.4.М и 2.15.7.АТП «Поиск селективных по аргону адсорбентов для разделения воздуха методом PSA».

Литература

1. Алехина М.Б., Иванова Е.Н., Дудолодов А.О., Чумак К.А. Выбор адсорбента для второй ступени установки разделения воздуха методом PSA с получением чистого кислорода.// Химическая промышленность сегодня. 2017. № 7, С. 23-31.
2. Решетникова Ю.А., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Иванов А.Г. Адсорбция азота, кислорода и аргона на полиорганосилоксанах с различными функциональными группами.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21, № 1. С. 33-41.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ CO₂ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ

*Гелдиев Ю.А.¹, Тураев Х.Х.¹, Касимов Ш.А.¹,
Рузимуратов О.Н.², Шилова О.А.³*

¹ *Химический факультет, Термезский государственный университет, 43,
ул. Баркамол Авлод, Термез 190111, Узбекистан*

² *Туринский политехнический университет в г.Ташкенте, 17, ул. Малая
Кольцевая, Ташкент 100095, Узбекистан*

³ *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург 199034, Россия*

ruzimuradov@rambler.ru

Последнее время твердые сорбенты на основе аминов привлекли внимание исследователей благодаря их высокой сорбции вредных газов, в том числе диоксид углерода (CO₂), низкому энергопотреблению, высокой стабильности. Соединения, используемые для сорбции углекислого газа, различаются в зависимости от химического состава, типа полимера, на котором они основаны, и основного механизма сорбции [5]. Для улучшения сорбционных характеристик силикатные сорбенты часто подвергают дополнительной механической обработке и модифицируют полимерами [10, 11]. Основной величиной, характеризующей сорбционную емкость силикагелей, которые модифицированы аминогруппами, является количество содержащегося в них азота. Эти сорбенты отличаются максимальной кинетикой сорбции и показано, что кинетика сорбции увеличивается с увеличением размера пор [32].

В работе исследуется сорбция CO₂ сорбентами, представляющими собой силикагели на основе поликремниевой кислоты, модифицированные гидроксиэтилкарбаматом (ГЭК). Показано, что для модификации сорбентов оптимальной является концентрация растворов ГЭК, равная 30%. Факт модификации подтвержден наличием гидроксильных, карбонильных и аминогрупп в составе сорбентов. Установлено, что наличие аминогрупп способствовало увеличению сорбции углекислого газа силикагелем в несколько раз. Исследована термостойкость полученных сорбентов.

Степень модификации силикагеля. Степень модификации сорбента в растворах ГЭК рассчитывали по увеличению его массы. Результаты изменения массы образцов показывают, что по мере увеличения концентрации ГЭК в растворе степень модификации сорбента существенно увеличивалась.

Исследование сорбционной емкости сорбентов. Изучено изменение максимальной сорбционной емкости в ходе циклов сорбция/десорбция модифицированных сорбентов. Использовались максимальные сорбционные емкости при 30°C для сорбции и 80°C для десорбции (рис.1). При циклической работе модифицированных сорбентов в 2-х диапазонах температур наблюдалось снижение на 7-10% после 5-ти циклов сорбции-десорбции. Такое снижение можно объяснить частичным удалением аминогрупп при высокой температуре, поскольку сорбционная емкость немодифицированного образца СИЛ практически не изменялась. Оптимальной температурой для процесса десорбции являлась температура ~80°C. При более высокой температуре десорбция происходила быстрее и полнее, что приводило к значительному уменьшению количества эффективных рабочих циклов. Однако, если десорбция осуществлялась при 100°C, максимальная сорбционная емкость образца СГЭК-30 через 30 минут снижалась более чем на 30%.

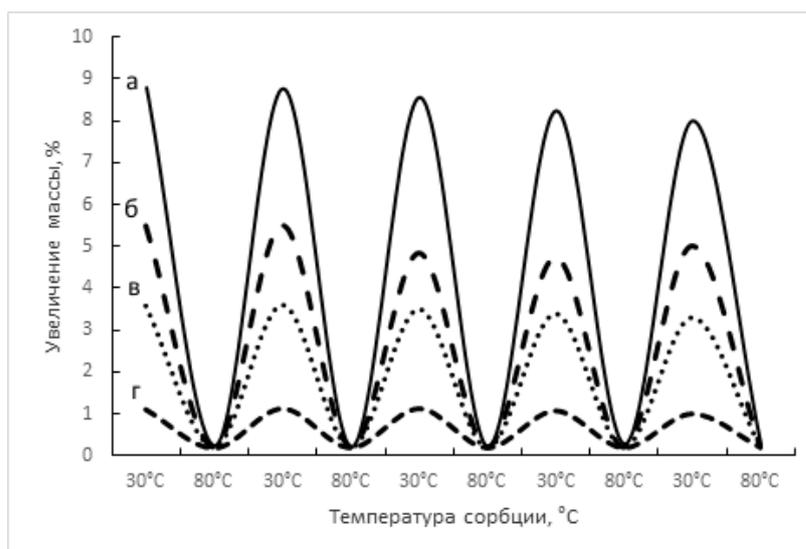


Рис. 1. Циклическое изменение массы модифицированных силикагелей при циклах сорбции-десорбции CO_2 в сравнении с немодифицированным силикагелем. а – СГЭК-30; б- СГЭК-20; в- СГЭК-10; г-СИЛ.

Сорбционные свойства сорбентов существенно зависят от температуры газовой системы. При высоких температурах их сорбционная емкость CO_2 уменьшается. Сорбция CO_2 при 80°C для модифицированного силикагеля составляет $\sim 0,2\%$, а при температуре выше 100°C сорбция практически отсутствует (рис. 5).

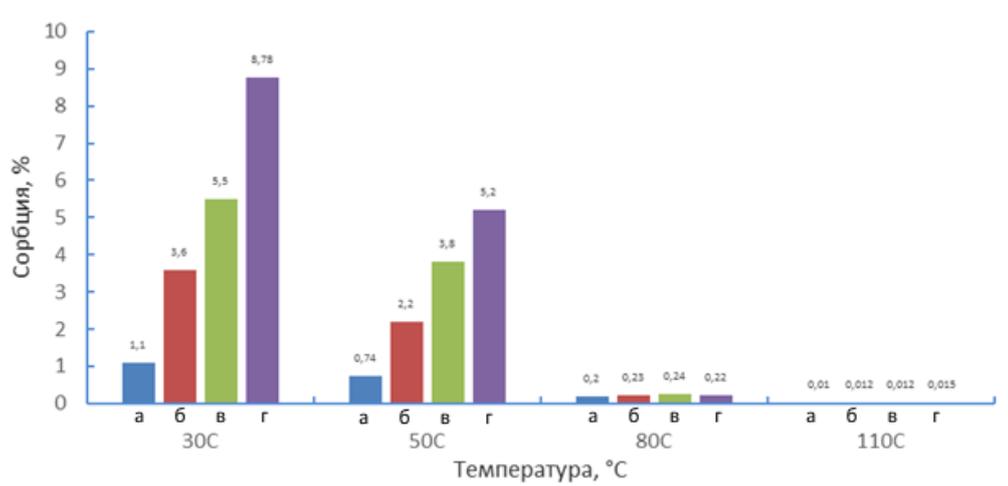


Рис. 5. Температурная зависимость максимальной сорбционной емкости сорбентов: а – СИЛ; б – СГЭК-10; в – СГЭК-20; г – СГЭК-30.

Таким образом, наиболее эффективным сорбентом углекислого газа показал себя силикагель СГЭК-30, сорбционная емкость которого при нормальном давлении (1 атм) составила ~ 9 ммоль/г. Определены оптимальные условия цикличности процесса сорбции-десорбции CO_2 , когда сорбция протекает при 30°C , а десорбция – при 80°C .

Литература

1. R. Penchah, A.Ghaemi, G.Gilani. Energy and Fuels. 2019. V. 33, № 12. P. 12578–12586.
2. G. A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, etc. Mesoporous silica adsorbents modified with amino polycarboxylate ligands – functional characteristics, health and environmental effects // Journal of Hazardous/Materials. 2021. V. 406. P. 124698.
3. Shukurov D.Kh., Turaev Kh.Kh., Tojiyev P.J., Karimov M.U. International Journal of Engineering Trends and Technology, 2022. № 70(4). P. 236-244.

СОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ TiO₂/PDC НАНОКОМПОЗИТОВ

Рузимуратов О.Н., Шилова О.А.², Riedel R.³

¹ Туринский политехнический университет в г. Ташкенте, 17, ул. Малая Кольцевая, Ташкент 100095, Узбекистан

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург 199034, Россия

³ Technische Universität Darmstadt, Institut für Materialwissenschaft, Jovanka-Bontschits-Straße 2, D-64287 Darmstadt, Germany
ruzimuradov@rambler.ru

В последнее десятилетие увеличился интерес к получению и изучению наноразмерных мезо-макропористых порошков оксидов различных переходных металлов, таких как: диоксид титана, оксиды цинка, меди, никеля и др. Связано это с тем, что при уменьшении размеров частиц сокращается расстояние до зоны поверхностной реакции, что приводит к более эффективному переносу носителей заряда и лучшему разделению электронно-дырочной пары. Также, за счет уменьшения размеров частиц, возрастает удельная поверхность оксидов металлов, что позволяет количественно повысить число реакций, происходящих на поверхности. Анализ использования, таких металлоксидов в фотокаталитических процессах показывает, что их кристаллические модификации, являются наиболее каталитически активными по сравнению с аморфной структурой. Таким образом, контроль фазового состава, размера частиц, морфологии, вещества является важным фактором для управления свойствами конечного материала [1,2].

Известно, что в композитной (полученной из полимера) матрице (Polymer-derived composite - PDC), **полимер** → **керамической**, преобразование приводит к выделению газообразных продуктов, которые образуют множество пор. Поэтому PDC материалы с высокой удельной поверхностью и микро/мезопористостью, представляют интерес в качестве успешных кандидатов для применения в области адсорбции и носителя фотокатализаторов [3]. В дополнение к усилению фотокаталитических свойств, включение оксидов металлов в аморфный микро/мезопористый носитель с высоким значением удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$), также улучшает их термическую и механическую стабильность. Микро/мезопористые адсорбент-фотокатализаторы и/или фотокатализаторы, синтезированные *in situ* в пористой подложке, позволят продемонстрировать

значительную фотокаталитическую активность из-за высокой степени кристалличности.

В данной работе приведены результаты получения и физико-химические, и сорбционные свойства бимодально пористых TiO_2 /PDC и анион/катион-допированных TiO_2 /PDC нанокompозитов с высокими значениями $S_{\text{ВЕТ}}$ и узким распределением пор по размерам.

Результаты текстурных свойств полученных образцов приведены в Таблице. Изотермы адсорбции-десорбции для образцов могут классифицироваться как типы IV и II согласно классификации IUPAC, что указывает на наличие мезопор, происходящих из междузлов кристаллов анатаза и отсутствие пор в результате разрушения мезо- и микропор, соответственно. Как видно из Табл., площадь удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, суммарный объем пор V_p и размер пор (D_p) пористых TiO_2 , TiO_2 /PDC и N- TiO_2 /PDC составляют 56, 340 и 250 $\text{м}^2\text{г}^{-1}$, 0,083, 0,27 и 0.18 $\text{см}^3\text{г}^{-1}$ и 4,3, 3,9 и 4,2 нм соответственно.

Таблица. Текстурные свойства образцов пористых TiO_2 , PDC и нанокompозитов на их основе.

Образец	Площадь удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор V_p , $\text{см}^3/\text{г}$	Размер пор D_p , нм
Исходный TiO_2	56	0,083	4,3
PDC	390	0.08	3,9
TiO_2 /PDC	340	0.27	3,9
N-допированный TiO_2 /PDC	250	0.18	4,2

Для изучения возможности применения пористых нанокompозитов в темноте и под УФ-видимым светом, соответственно, продемонстрированы образцы для удаления органических красителей из загрязненной воды, адсорбции и фотокаталитической деструкции метилового синего (МС), как представителя органических красителей, загрязняющих воду в текстильных сточных водах, в водном растворе. Перед УФ-видимым облучением реакционную систему выдерживали в темноте в течение 2 ч для обеспечения достаточной адсорбции молекул МС на поверхности пористых образцов. Из экспериментов было видно, что образцы с более высокими значениями $S_{\text{ВЕТ}}$ и более высокой

мезопористостью показали более высокую адсорбционную способность. Способность образцов к адсорбции МС уменьшалась в следующем порядке: $\text{TiO}_2/\text{PDC} > \text{N-TiO}_2/\text{PDC} > \text{PDC}$.

Для сравнения фотокаталитической активности образцов оценена константы скорости фотодеградации в качестве основного кинетического параметра процесса. При этом, константа скорости фотодеградации $k(\times 10^{-3} \text{ мин}^{-1})$ увеличивается в следующем порядке: 1,3 для PDC < 2,2 для TiO_2/PDC < 3,4 для $\text{N-TiO}_2/\text{PDC}$. Дополнительные эксперименты по фотодеградации были проведены с чистым TiO_2 и N-допированным TiO_2 . Константы скорости фотодеградации чистого TiO_2 и N-допированного TiO_2 , оцениваются как $8,7 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $27 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ соответственно [4]. Приведенные результаты показывают, что $\text{N-TiO}_2/\text{PDC}$ проявляет повышенную фотокаталитическую активность, чем чистая PDC и TiO_2/PDC нанокompозит. Это усиление может быть связано с допирующим эффектом азота, позволяющим TiO_2 возбуждаться под действием УФ-видимого излучения. При этом образец имеет сравнительно уменьшенную ширину запрещенной зоны и может иметь большее количество фотогенерируемых экситонов.

Полученные результаты показывают, что прямое включение фотокаталитически активных наночастиц TiO_2 и N-допированного TiO_2 в аморфную PDC матрицу на основе кремнийорганического полимера является многообещающей стратегией для разработки новых гетерогенных фотокатализаторов.

Финансирование и благодарности

Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства Инновационного развития Республики Узбекистан (проект № ФЗ-2020092325).

Литература

1. *Olim Ruzimuradov, Jai Prakash, et al.* Environmental Research. 2022. doi: 10.1016/j.envres.2022.113550
2. *Low, J., et al.*, Heterojunction photocatalysts. Advanced materials, 2017. 29(20): p. 1601694.
3. *Ionescu, E., R. Riedel, et al.* Chemical Society Reviews, 2012. 41(15): p. 5032-5052.
4. *Hojamberdiev, M., et al.* Applied Catalysis B: Environmental, 2012. 115: p. 303-313.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ, ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Чернышова К.Ф., Ревина А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Россия
karish@list.ru, alex_revina@mail.ru

В настоящее время интенсивно разрабатываются методы активирования перфторированных мембран путем введения различных добавок с целью получения композитных каталитических систем для применения в мембранных электролизерах и топливных элементах. Наиболее широко используются ионообменные материалы Nafion, запатентованные фирмой DuPont в 1966 г., и аналогичные российские мембраны торговой марки МФ-4СК. Эффективным способом расширения функциональной активности мембран и придания им специфических свойств является модифицирование добавками различной природы. Эти композитные материалы успешно используются в электрохимическом синтезе, альтернативной энергетике, катализе. За счет внедрения различных наноразмерных частиц металлов создаются новые композиты со свойствами, которые не наблюдаются в отдельных компонентах. Полученные нанокompозиты с уникальными свойствами и повышенной функциональной активностью востребованы при создании топливных элементов, солнечных батарей.

В настоящей работе для модифицирования пленок МФ-4СК были использованы НЧ Au и НЧ Ag, полученные методом химического восстановления ионов металлов в обратно мицеллярных растворах (ОМР) в присутствии природного антиоксиданта флавоноида - кверцетина. Реакция формирования НЧ металлов происходит в присутствии молекулярного кислорода, ОМР являются прозрачной средой в широкой области UV-VIS спектра, что позволяет использовать современные оптические методы для изучения кинетики формирования, измерения спектральных характеристик, стабильности НЧ, их превращений в присутствии различных адсорбентов. В работе [1] методом UV-

VIS спектрофотометрии зарегистрированы спектры оптического поглощения стабильных наночастиц Ag, Au, биметаллических НЧ Au-Ag в УФ в видимой - областях спектра, используя методы АСМ и ДРС, измерены размеры.

Исследована кинетика изменения спектров оптического поглощения ОМР НЧ Ag и НЧ Au при контакте с пленками МФ-4СК. На Рис. 1– а) показано снижение концентрации НЧ Ag в ~ 5 раз при хранении пленки растворе в течение суток. Одновременно зарегистрировано уменьшение ОП раствора НЧ Ag при $\lambda \sim 420$ нм, при $\lambda \sim 250$ нм и появление новой полосы поглощения при $\lambda > 550$ нм в зависимости от Δt контакта с пленкой МФ-4СК.

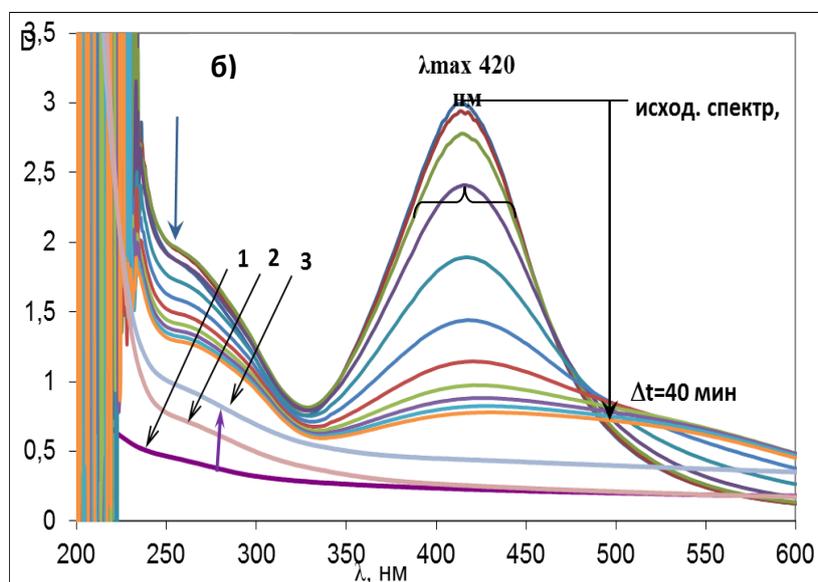


Рис.1, а) – снижение полос ОП раствора НЧ Ag
Рис.1, б) спектры пленок: МФ-4СК, исходной -1, МФ-4СК*-2 ($\Delta t=30$ мин); МФ-4СК*- 3 ($\Delta t=60$ мин)

Рис. 1. Увеличение ОП пленки МФ-4СК при $\lambda = 275$ нм за счет внедрения НЧ Ag (1 – исходная пленка; 2 –; 3 – $\Delta t = 60$ мин).

При измерении спектра ОП модифицированной пленки МФ-4СК*) обнаружено поглощение НЧ Ag при $\lambda \sim 275$ нм (Рис.1, б, спектры 1.2.3.).

На Рис. 2 представлены изменения спектров ОП Au при контакте с МФ-4СК и увеличение оптического поглощения пленок МФ-4СК*) за счет внедрения НЧ.

Следует отметить, что методом спектрофотометрии зарегистрированы различные кинетики изменения спектров оптического поглощения НЧ Ag и НЧ Au в ОМР после их прохождения через мембрану МФ-4СК. Для сравнения в докладе будут представлены результаты изменения интенсивности оптического

поглощения этих НЧ металлов после нанесения их на поверхность или внедрения в целлофановые пленки – но без изменения оптических характеристик.

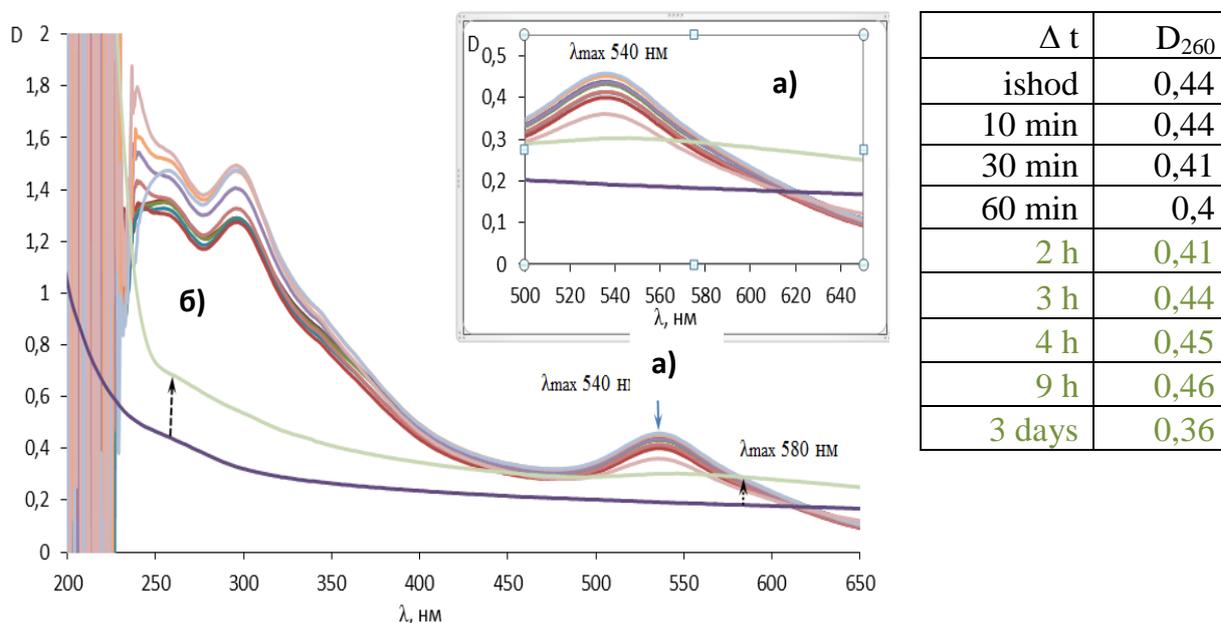


Рис. 2. Изменение ОП ОМР НЧ Au (λ 540 нм) = $f(\Delta t)$ при контакте с мембраной МФ-4СК – А), а) и увеличение ОП мембраны за счет внедрения НЧ Au (D при $\lambda = 260$ нм) и при $\lambda < 230$ нм – б).

Литература

1. К.Ф. Чернышова, А.А. Ревина, Оптические свойства НЧ Au, Ag и биметаллических НЧ Au-Ag, синтезированных в ОМ, «Наукоемкие технологии», 2017 г., т. 18, №1

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО НАНОАЛМАЗА

Ярыкин Д.И., Спицын Б.В.

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии
и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
d.yarykin@rambler.ru*

Наноалмаз – полифункциональный углеродный материал, перспективный во многих областях науки и техники благодаря своим уникальным свойствам. Настоящая работа посвящена изучению физикохимии поверхности наноалмаза после высокотемпературного восстановления водородом.

Nanodiamond is a polyfunctional carbon material promising in a lot of science and technology areas due to its unique properties. The present work is devoted to the study of the nanodiamond surface physicochemistry after high temperature hydrogen reduction.

Наноалмаз (НА) представляет собой ультрадисперсные алмазные частицы средним размером около 4 нм с большим набором полифункциональных поверхностных групп. В настоящей работе рассмотрены свойства поверхности образца НА после высокотемпературной обработки газообразным водородом.

Преыдущие исследования показали, что коммерчески доступный НА может содержать до 8% различных негоряемых примесей, поэтому особое внимание было уделено предварительной химической очистке: на первой стадии для удаления оксидов кремния и титана проводилось сплавление со щелочью, а затем для очистки от железа и других металлов – кипячение в «царской водке».

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что теплота, выделяющаяся при сгорании образца на воздухе вплоть до 700°C для восстановленного и исходного НА составляет 15.1 и 13.4 кДж/г соответственно. Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА) в данных условиях происходит выгорание 99.9% массы образца после 2-х стадийной предварительной очистки (щелочной и кислотной). ТГА в токе аргона позволил определить массовую долю примесей, претерпевающих термодесорбцию, составившую 5.5 и 9.6 % для восстановленного и исходного образцов, соответственно.

В спектрах ИК, полученных в режиме диффузного отражения, для НА с восстановленной поверхностью установлено полное отсутствие сигнала, соответствующего карбонильной группе.

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ ПОЛЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

Котенев В.А., Тюрин Д.Н.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
Москва, Ленинский пр., 31
kotenev2006@yandex.ru*

Наноразмерные металл-оксидные структуры демонстрируют уникальные функциональные свойства (сенсорные, каталитические, адсорбционные, электрические, защитные). Особый интерес в последнее время приобрели упорядоченные 2-мерные (2D) ансамбли полых наноразмерных металл-оксидных наночастиц. Это связано с их применениями в разработке новых элементов наноэлектроники, фотонно-кристаллической оптики, создании новых адсорбентов, высокоизбирательных наносенсоров, фармакологических и ингибитор-содержащих наноконтейнеров и др.

Методами атомносиловой микроскопии (АСМ), резистометрии и Раман-спектроскопии с рентгеновским контролем исследованы возможности формирования 2D ансамблей полых металл-оксидных наночастиц железа, полученных термическим напылением железа на термостатируемую кварцевую подложку в условиях вакуумирования при давлении кислорода в камере 10^{-7} - 10^{-3} Торр и дальнейшем программируемом отжиге в атмосфере окислителя.

Показано, что при программируемом изохронном отжиге с разверткой температуры от 20 до 400 С происходит упорядочивание ансамбля за счет дегазации, окисления, спекания. По данным АСМ кинетических кривых деградации объема и данных фазового анализа на первой стадии (20-100 С) энергия активации соответствует теплоте испарения остаточных газов из пор напыленного ансамбля наночастиц. Вторая стадия (100-350 С) соответствует окислению с началом формирования регулярной металл-оксидной 2D-структуры, сопровождаемому формированием межзеренных металл-оксидных оболочек. При дальнейшем росте температуры наблюдается существенный рост скорости окислирования, сопровождаемый формированием нормальных к поверхности наночастиц оксидных вискеро́в. Механизм формирования полостей в

наночастицах ансамбля при окислении металлических наночастиц связан с внешней диффузией катионов металла через оксидный слой и встречной диффузией вакансий внутрь.

Полученные данные позволяют прогнозировать использование программируемого отжига для устранения дефектов в ансамблях поверхностных наночастиц и вискеров металлических и металл-оксидных проводящих и изолирующих слоев и прослоек в элементах БИС, а также для формирования 2-мерных регулярных фотонно-кристаллических ансамблей.

АДСОРБЦИЯ *n*-АЛКАНОВ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Мурдмаа К.О., Прибылов А.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Российская Федерация, г. Москва,
pribylov_34@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется проблемам выделения ценных примесей из потока природного газа адсорбционными методами. Поэтому исследование адсорбции *n*-алканов в углеродных адсорбентах является интересной и актуальной задачей.

На объёмно-весовой установке [1] при температурах 303, 313, 323, 333 К измерены изотермы избыточной адсорбции $\Gamma(P, T)$ метана ($T_{кр} = 190,77$ К) при давлениях 0.1÷40 МПа, этана ($T_{кр} = 305,50$ К) при давлениях 0.001÷4.5 МПа и бутана ($T_{кр} = 425,16$ К) при давлениях 0.001÷0.24 МПа в мик-ропористых углеродных адсорбентах М1КОН1 и ФАС-300.

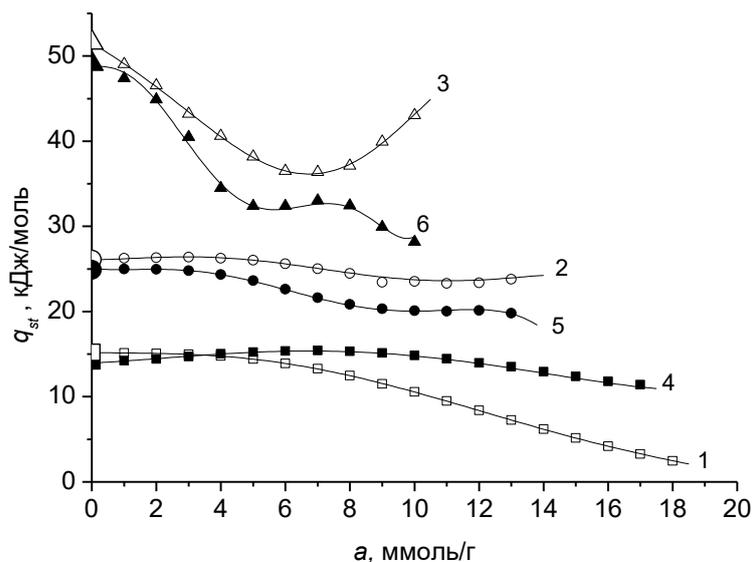
Микропористый углеродный адсорбент М1КОН1 получен путем химической активации из древесины в Лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН. Адсорбент ФАС-300 получен из фурфурола путем парогазовой активации водой и углекислым газом. Адсорбционные объёмы и структурные параметры обоих адсорбентов были определены на приборе “Autosorb-iQ”. Согласно этим данным М1КОН1 обладает широким распределением пор по размерам, а ФАС-300 практически монопористый.

По изотермам $\Gamma(P, T)$ были рассчитаны адсорбционные объёмы W (составляющие 0,88 см³/г для М1КОН1 и 0,95 см³/г для ФАС-300) и изотермы адсорбции полного содержания $a(P, T)$, которые хорошо описываются видоизменённым уравнением Бакаева для всех трех адсорбтивов при указанных выше температурах. Изостеры адсорбции, построенные по изотермам $a(P, T)$, аппроксимируются прямыми линиями во всем изученном интервале изменения параметров адсорбционного равновесия для всех изученных адсорбционных систем.

Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции $q_{st}(a.T)$, определяемые по наклону изостер, рассчитывались по уравнению [2]:

$$q_{st}(a.T) = -RZ[\partial \ln P / \partial (1/T)]_a - (\partial P / \partial a) W \quad (1),$$

где R – универсальная газовая постоянная, Z – коэффициент сжимаемости адсорбтива, W – объем микропор адсорбента. Кривые зависимости $q_{st}(a.T)$ при 303 К показаны на рисунке



Изостерические и начальные теплоты адсорбции n -алканов при $T = 303$ К на адсорбентах М1КОН1 (1–3) и ФАС-300 (4 – 6): метана (1, 4), этана (2,5),

Как видно из рисунка, теплоты адсорбции возрастают в ряду метан – этан – бутан в обоих адсорбентах, при этом начальные теплоты адсорбции в $q(0.T)$ близки для всех трёх адсорбтивов.

При адсорбции газов в далекой закритической области температур на теплоту адсорбции оказывает сильное влияние пористая структура адсорбентов. При адсорбции паров сильнее проявляется взаимодействие адсорбат-адсорбат. Как видно из рисунка, при адсорбции метана в М1КОН1 с более широкими порами теплота адсорбции меньше, чем на ФАС300, а при адсорбции паров (этана и бутана) выше за счет взаимодействия адсорбат-адсорбат (из-за большего количества молекул адсорбированных в этих порах). Начальные теплоты $q(0.T)$ определяли через константы Генри $K_H = (\partial a / \partial P)_{P \rightarrow 0}$ по уравнению [3]:

$$q(0.T) = -RZ[\partial \ln K_H(T) / \partial (1/T)] - [1 / K_H(T)]W \quad (2).$$

Микропористый адсорбент МКОН1 полученный методом химической активации имеет более широкое распределение пор по размерам по сравнению с адсорбентом ФАС300, полученным парогазовой активации. Это подтверждается тем, что начальные теплоты адсорбции всех трех адсорбтивов в МКОН1 выше (за счет более узких пор), чем в ФАС300. В то же время изостерические теплоты адсорбции при средних и высоких заполнениях паров в нём выше (за счет более широких пор), а при адсорбции метана в этих порах ниже, чем в ФАС300

Финансирование и благодарности

Работа выполнена по государственному заданию № 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы».

Литература

1. Прибылов А.А., Калашиников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР, Серия химич. 1990. 1233–1238.
2. Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. // Изв.АН. Серия химич. 2019. 2002 - 2008.
3. Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. // Физикохим. поверхн. и защита матер. 2020. **56**. №2. 115–121.

НАЧАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДсорБЦИИ n-АЛКАНОВ И ИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Российская Федерация, г. Москва
pribylov_34@mail.ru*

Измерена адсорбция метана, этана и бутана в микропористых углеродных адсорбентах М1КОН1 и ФАС-300. Определены адсорбционные объёмы W (М1КОН1 - 0,95 см³/г и ФАС-300 – 0,88 см³/г) и изотермы адсорбции полного содержания $a(P, T)$.

Начальные теплоты адсорбции $q_0(a, T)$ были рассчитаны через константы Генри $K_H = (\partial a / \partial P)_{P \rightarrow 0}$, определенные из изотерм адсорбции по уравнению [1]:

$$q_0(a, T) = RZ [\partial \ln K_H(T) / \partial (1/T)] - [1/K_H(T)] \cdot W \quad (1).$$

Начальные теплоты адсорбции зависят от свойств адсорбтивов и от параметров пористой структуры адсорбента и слабо зависят от температуры. Они характеризуют только энергию взаимодействия адсорбат – адсорбент. Значения рассчитанных $q_0(a, T)$ при 303 К приведены в таблице 1:

Адсорбат \ Адсорбент	М1КОН1	ФАС-300
	q_0 , кДж/моль	q_0 , кДж/моль
СН ₄	15,61	14,30
С ₂ Н ₆	26,10	25,02
С ₄ Н ₁₀	51,55	45,73

Согласно [2], изостерическая теплота адсорбции связана с потенциальной энергией взаимодействия адсорбат-адсорбент $\Phi(z)$ соотношением:

$$q_{st}(a, T) = -N_A \varepsilon - RT/2 = -\Phi(z) - RT/2 \quad (2),$$

где N_A – число Авогадро, $N_A \varepsilon = \Phi(z)$

Уравнение для расчёта $\Phi(z)$, учитывающее силы притяжения и силы отталкивания, на поверхности графита имеет вид:

$$\Phi(z_0) = -\pi \rho C_d / (9 z_0^3) \quad (3),$$

где ρ – плотность адсорбента; C_d – постоянная дисперсионного взаимодействия, $C_d = 3e\hbar\alpha_m\alpha_c/2m_e^{1/2}[(\alpha_m/N_m)^{1/2} + \alpha_c/N_c]^{1/2}$, где e – заряд электрона; \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π ; α_m – значение поляризуемости молекулы адсорбтива; α_c – значение поляризуемости атома углерода; N_m – число валентных электронов в молекуле

адсорбтива; N_C – число электронов в атоме углерода); $z_0 = 0,765 R_0$ – равновесное расстояние молекулы адсорбтива от поверхности адсорбента; R_0 – сумма ван-дер-ваальсовых радиусов молекулы адсорбтива и атома углерода. Чтобы применить это уравнение для адсорбции веществ в пористом адсорбенте, в него нужно ввести параметр, отражающий влияние пористости адсорбента на $\Phi(z)$. Чтобы обойти это обстоятельство, можно рассчитывать не $\Phi(z)$, а отношение $\Phi(z)$ одного адсорбтива к $\Phi(z)$ другого адсорбтива. Тогда неизвестный параметр сокращается, поскольку он одинаков для двух адсорбтивов и отношение $\Phi(z)$ сводится к отношению [2]:

$$\Phi(z)(C_2H_6)/\Phi(z)(CH_4) = [\alpha(C_2H_6)/\alpha(CH_4)]/[R_0^3(C_2H_6)/R_0^3(CH_4)] \quad (4).$$

Очевидно, что чем больше атомов входит в состав молекулы адсорбтива, тем больше взаимодействующих электронов и тем выше должно быть значение поляризуемости, в то время как отношение α_m/N_m должно оставаться постоянным, которое должно сохраняться для молекул, состоящих из одинакового набора различных атомов, с одинаковой энергией связи между соответствующими атомами. Для предельных углеводородов это молекулы с одинарной связью (H–C) и (C–C). Как видно из таблицы 2, отношение α_m/N_m для трех молекул близко к постоянной (отклонение $\sim 3\%$)

Адсорбтив	N_m	$\alpha_m 10^{31}, \text{ м}^3$	$\alpha_m/N_m 10^{31}, \text{ м}^3$
CH ₄	8	26	3.25
C ₂ H ₆	14	44.7	3.19
C ₄ H ₁₀	26	81.2	3.12

Тогда отношение C_d для двух адсорбтивов становится равным $C_d(C_iH_j)/C_d(CH_4) = \alpha(C_iH_j)/\alpha(CH_4)$, поскольку отношение (α_C/N_C) , не меняется в процессе адсорбции, и

$$\Phi(z)(C_iH_j)/\Phi(z)(CH_4) = [\alpha(C_iH_j)/\alpha(CH_4)]/[R_0^3(C_iH_j)/R_0^3(CH_4)] \quad (5).$$

Молекулу метана можно представить в виде сферы с диаметром, равным размеру молекулы. Молекулы этана и бутана имеют два размера, один из которых совпадает с размером молекулы метана. По определению изобарно–изотермического потенциала, энергия взаимодействия должна быть максимальной, что достигается, когда молекулы этана и бутана ориентированы по отношению к атомам углерода так, чтобы максимальное количество атомов молекул адсорбата взаимодействовало с поверхностью адсорбента. Так как

минимальный размер молекулы этана совпадает с размером молекулы метана, уравнение (5) переходит в (6):

$$\Phi(z)(C_iH_j)/\Phi(z)(CH_4) = \alpha(C_iH_j)/\alpha(CH_4) \quad (6),$$

т.е. к отношению поляризуемости этана и бутана к поляризуемости метана (см. таблицу 3):

Адсорбтив	$\alpha(C_iH_j)/\alpha(CH_4)$	$q_0(C_iH_j)/q_0(CH_4)$ М1КОН1	$q_0(C_iH_j)/q_0(CH_4)$ ФАС-300
C_2H_6/CH_4	1,72	1,67	1,75
C_4H_{10}/CH_4	3,12	3,30	3,20

В этом случае отношение начальных теплот адсорбции для двух адсорбтивов должно быть близко к отношению $\Phi(z)$ и, как следствие, к отношению значений их поляризуемостей:

$$q_0(C_iH_j)/q_0(CH_4) = [\Phi(z)(C_iH_j) - (RT/2)] / [\Phi(z)(CH_4) - (RT/2)] \approx \alpha(C_iH_j)/\alpha(CH_4) \quad (7).$$

С помощью этого отношения можно на основе начальной теплоты адсорбции одного углеводорода без проведения экспериментальных измерений оценить начальную теплоту адсорбции другого углеводорода.

Литература

1. А.А. Прибылов, К.О. Мурдмаа, Изв. АН. Сер. хим. 2019, №11, 2002.
2. А.А. Лопаткин. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
3. А.А. Прибылов, К.О. Мурдмаа, Изв. АН. Сер. хим. 2022 (в печати).

ВЛИЯНИЯ ВЫБОРА СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ СВЧ-СИНТЕЗА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА HKUST-1 НА ЕГО СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИ АДсорбЦИИ ПАРЫ ЭТАН/МЕТАН

Дейко Г. С., Глухов Л. М., Исаева В. И., Чернышев В. В., Вергун В. В., Капустин Г. И., Кустов Л. М.

*Институт органической химии им. Н. Д Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47
gdeyko@gmail.com*

В настоящее время значительное внимание исследователей привлекает использование металл-органических каркасов (МОК) и материалов на их основе для разделения основных компонентов природного газа – метана и этана [1]. Согласно литературным данным [2], МОК HKUST-1 на основе 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и катионов Cu^{2+} является одним из наиболее перспективных адсорбентов для этой цели. Он отличается высокой адсорбционной емкостью и селективностью, а также относительно низкой себестоимостью, поскольку может быть синтезирован из доступных реагентов.

Данная работа направлена на исследование путей оптимизации физико-химических свойств образцов HKUST-1 – адсорбентов этана/метана. С этой целью были разработаны методики синтеза данного материала с использованием СВЧ-активации реакционной массы, а также изучение эффекта растворителя на его текстурные, морфологические и адсорбционные свойства. Были выбраны следующие системы: ДМФА+ H_2O , чистые ДМФА или вода, триэтиленгликоль и их смеси с ионными жидкостями. Образцы HKUST-1 были синтезированы в среде ИЖ как с использованием СВЧ-активации, так и с помощью классического сольвотермального метода. Сравнение текстурных и адсорбционных свойств полученных образцов позволяет выявить эффекты, связанные с влиянием способа нагрева реакционной смеси. В качестве растворителей были выбраны доступные алкилметилимидазолиевые ИЖ с различными заместителями (C_2H_5^- , $\text{n-C}_4\text{H}_9^-$ или $\text{n-C}_8\text{H}_{17}^-$) в катионе. В качестве анионов ИЖ были выбраны CF_3SO_3^- (OTf) и $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (Tf_2N^-).

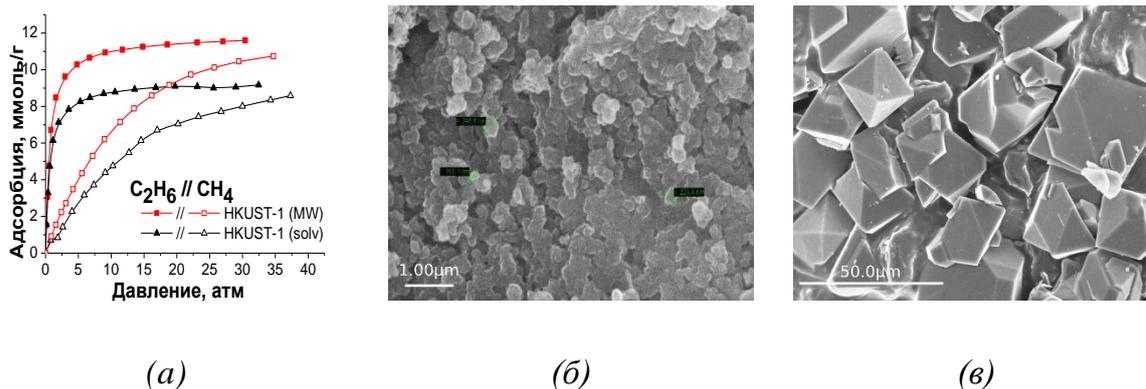


Рис 1. (а) Изотермы адсорбции метана и этана на синтезированных образцах HKUST-1. Микрофотографии (СЭМ) образцов HKUST-1, полученных в условиях (б) СВЧ-активации в ИЖ [BMIM]OTf и (в) в сольвотермальных условиях в смеси ДМФА—H₂O=1:1.

В рамках данной работы были сравнены между собой различные системы растворителей для синтеза HKUST-1 и оценено их влияние на выход, фазовую чистоту, кристалличность, средний размер полученных частиц, текстурные характеристики и адсорбционные свойства образцов, полученных в условиях СВЧ-активации. В частности, при использовании ИЖ [BMIM]OTf в качестве растворителя был достигнут практически количественный выход HKUST-1 при времени синтеза, составляющем всего 3 мин. С помощью ¹H ЯМР-спектроскопии было показано, что использованные ИЖ достаточно стабильны в условиях СВЧ-активации, что в свою очередь позволяет их использовать в дальнейшем повторно для того же синтеза. Кроме того, было успешно проведено масштабирование синтеза HKUST-1 с десятикратным увеличением загрузок в условиях СВЧ-активации: в смеси ДМФА—H₂O=1:1 было получено более 20 г HKUST-1 в одном эксперименте при времени синтеза, составляющем 30 минут.

Было обнаружено, что условия СВЧ-активации способствуют значительному уменьшению среднего размера кристаллитов HKUST-1. Например, как видно на рис. 1б, средний размер частиц образца HKUST-1 полученного с использованием СВЧ-активации в среде ИЖ [BMIM]OTf, оказывается практически на 2 порядка меньше, чем у образца, полученного в сольвотермальных условиях в смеси ДМФА—H₂O = 1:1.

Для синтезированных образцов HKUST-1 были измерены изотермы адсорбции метана и этана в широком диапазоне давлений

Данные по адсорбции CH_4 и C_2H_6 были получены для образцов HKUST-1, синтезированных как в сольвотермальных условиях, так и с использованием СВЧ-активации. Было установлено (рис. 1), что образцы HKUST-1, полученные в условиях СВЧ-активации, показывают значения адсорбции как метана, так и этана на ~15-20% превышающие таковые для образцов, синтезированных в сольвотермальных условиях.

Были обнаружены линейные корреляции между идеальными селективностями для пары $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ и удельной площадью поверхности (БЭТ), а также между адсорбционной емкостью и соотношением объемов микро/мезопор. На основании полученных значений адсорбции, текстурных свойств и селективности, рассчитанной методом IAST для пары $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ для всех полученных образцов было установлено, что «идеальный» образец HKUST-1 для разделения метана и этана должен иметь максимально возможное значение $S_{\text{ВЕТ}}$ и максимальную долю микропор.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Аспиранты» - 20-33-90102 в рамках темы №5 по ГЗ FFZZ-2022-0005.

Литература

1. Li, Y.; Weser, G. Methane and Natural Gas Utilization. Energy Technol. 2020, 8, 2000460
2. Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J.T.; Farha, O.K.; Yildirim, T. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11887–11894.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ CuBTC

Артамонова С.Д., Прибылов А.А., Фомкин А.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
fomkinaa@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам эффективного и рационального использования энергетических ресурсов. В частности, актуальна проблема перевода транспорта на относительно экологически чистый и дешевый природный газ. Интересной альтернативой традиционным системам сжиженного (СПГ) и компримированного природного газа (КПГ) является адсорбированный природный газ (АПГ). Использование технологии АПГ в области автомобильного транспорта предполагает создание автомобильных аккумуляторов нового типа, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с газобаллонными системами КПГ. Природный газ концентрируется в порах адсорбента, переходя в «связанное» состояние, которое ограничивает скорость выхода газа при возможной разгерметизации системы, что наряду с низким давлением и повышенной теплоемкостью системы выделяет АПГ в качестве самого безопасного способа хранения природного газа.

В последние годы проявляется большой интерес к разработке адсорбционных систем хранения метана на основе металлоорганических каркасных структур (МОКС). Использование таких микропористых материалов позволяет добиваться высоких удельных объемных показателей системы хранения – более 250 м³ метана (293 К, 0.1 МПа) на 1 м³ аккумулятора.

Основным показателем влияния на КПД моторов при использовании топлива служит теплота сгорания. Она определяет процент расхода топлива и показатели КПД. Так, при большом поступлении выделяемой энергии снижается потребление топлива и увеличивается КПД.

Емкостные свойства адсорбционных систем хранения метана напрямую зависят от количества выделяющейся при заправке теплоты, так как от нее

зависит температурный режим процесса. Поэтому в данной работе акцент сделан на оценке тепловых эффектов при адсорбции метана на МОКС на основе меди CuBTC. Представлены результаты по исследованию адсорбции CH₄ в диапазоне температур 303-333 К и давлений до 40 МПа, расчёту дифференциальной мольной изостерической и интегральной теплоты адсорбции метана и определению теплоты сгорания метана в системе хранения с CuBTC по сравнению с системой хранения без адсорбента.

В табл. 1 приведены структурно-энергетические характеристики CuBTC, рассчитанные по бензолу на основе изотермы адсорбции азота при 77К с использованием теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента CuBTC

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	E , кДж/моль	$S_{БЭТ}$, м ² /г	d_o , г/см ³
CuBTC	0.43	26.21	0.46	8.65	1003.0	0.391

В табл. 1 W_0 – объем микропор, x_0 – средняя эффективная полуширина микропор, E_0 – характеристическая энергия адсорбции, пересчитанная с азота на бензол по коэффициенту аффинности $\beta = 0.35$, d_o – насыпная плотность адсорбента, рассчитанная для регенерированного образца.

Данные по $S_{БЭТ}$ и W_0 позволяют рассматривать CuBTC в качестве эффективного адсорбента для хранения метана в системах АПГ.

В табл. 2 приведены результаты расчета удельной теплоты сгорания метана в системе хранения при давлениях 3.5, 7, 10 и 20 МПа и температурах 303 и 333 К с адсорбентом и без адсорбента. Рис. 1 демонстрирует изменение теплоты адсорбции метана в системе хранения с адсорбентом и без адсорбента в зависимости от давления.

Кривые зависимости удельной теплоты сгорания ($Q_{уд}$) метана от давления (рис. 1) указывают на значительное влияние порозности адсорбента на $Q_{уд}$ метана. Для адсорбента CuBTC порозность составляет 64 %.

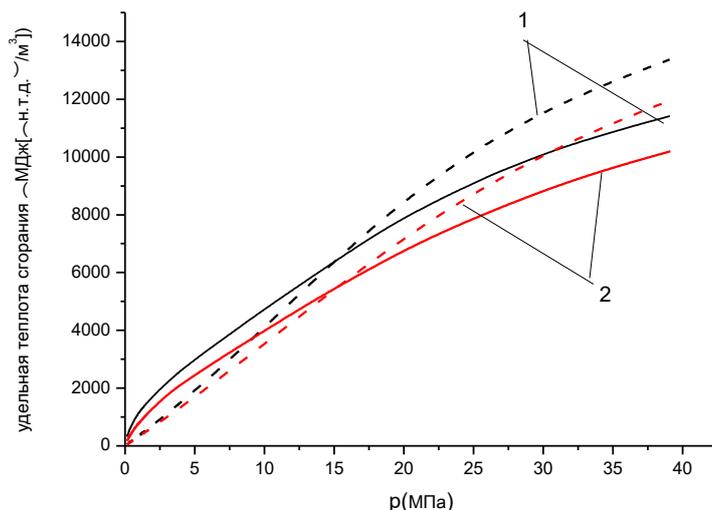


Рис. 1. Зависимость удельной теплоты сгорания метана в адсорбционной системе хранения с адсорбентом Cu-ВТС (сплошные линии) и без адсорбента (штриховые линии) от давления при температурах: 1 - 303 К и 2 – 333 К.

Таблица 2. Удельная теплота сгорания метана в системе хранения

Т, К	Система с адсорбентом				Система без адсорбента			
	$Q_{уд}$, МДж(нТД)/м ³				$Q_{уд}$, МДж(нТД)/м ³			
	3.5 МПа	7 МПа	10 МПа	20 МПа	3.5 МПа	7 МПа	10 МПа	20 МПа
303	2462	3718	4723	7884	<u>1321</u>	2805	4095	8454
333	1949	3147	4000	6742	<u>1207</u>	<u>2460</u>	3546	7199

Исходя из данных рис. 1, при давлениях до 15 МПа наблюдается преимущество системы с адсорбентом по $Q_{уд}$ метана и, следовательно, по удельной емкости системы с адсорбентом. При давлении 3.5 МПа и температуре 303 К (табл. 2) $Q_{уд}$ метана в системе хранения с CuВТС почти в 2 раза превышает $Q_{уд}$ метана в системе хранения без адсорбента.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 01201353185.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ ПАРОВ АЦЕТОНА

Артамонова С.Д., Фомкин А.А., Симонов В.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
fomkinaa@mail.ru*

Разработка неинвазивных методов контроля уровня глюкозы в крови, позволяющих отслеживать состояние больного сахарным диабетом, является чрезвычайно важной областью исследований. Одним из таких возможных методов является анализ содержания паров ацетона в выдыхаемом воздухе [1].

Для селективного улавливания паров ацетона из воздуха необходимо выполнение условия превышения дифференциальной мольной теплоты адсорбции целевого компонента (ацетона) над теплотой адсорбции основных компонентов выдыхаемого воздуха на активных углях: азота (~ 8.3 кДж/моль) и кислорода (~ 8.0 кДж/моль) [2, 3]. Теплота адсорбции ацетона (~ 40 кДж/моль) [4] значительно превосходит теплоту адсорбции азота и кислорода.

Цель данной работы - оптимизация пористой структуры адсорбента с целью повышения избирательной адсорбции ацетона. Выполнено численное моделирование на основе теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) адсорбции ацетона на ряде модельных пористых углеродных адсорбентов со щелевидной микропористой структурой. В качестве модельной структуры использовали кристалл графита, в котором последовательное выгорание слоев гексагонального углерода при активации углеродного адсорбента приводит к образованию щелевидных микропор разной ширины [5]. В качестве объекта исследования выбрана наиболее технологически возможная микропористая структура адсорбента, поры в которой разделены двухслойными углеродными стенками. В модели микропор для анализа выбраны структуры с выгоранием последовательно одного из пяти (АУ1:5), двух из шести (АУ2:6) и так далее до семи (АУ7:11) выгоревших слоев углерода. Ограничение количества выгоревших слоев и ширины микропор (не более 3.0 - 3.2 нм) связано с предельным размером

микропор по классификации (ТОЗМ) [6]. Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) таких адсорбентов рассчитанных по ТОЗМ, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов со щелевидными микропорами, разделенными двухслойными графеновыми стенками.

Структура	АУ 1:5	АУ 2:6	АУ 3:7	АУ 4:8	АУ 5:9	АУ 6:10	АУ 7:11
Эффективная ширина микропор X_0 , Å	5.3	8.6	12.0	15.3	18.7	22.0	25.4
Удельный объем микропор W_0 , см ³ ·г ⁻¹	0.35	0.57	0.79	1.01	1.23	1.45	1.67
Характеристическая энергия адсорбции бензола E_0 , кДж·моль ⁻¹	45.5	27.8	20.0	15.7	12.8	10.9	9.5
Характеристическая энергия адсорбции ксенона E_{Xe} , кДж·моль ⁻¹	20.47	12.51	9.00	7.06	5.76	4.90	4.27
Плотность адсорбента с микропорами ρ_{ad} , г·см ⁻³	1.515	1.137	0.909	0.758	0.649	0.568	0.505

Используя СЭХ модельных адсорбентов (табл. 1), рассчитали адсорбцию ацетона в изобарных условиях. Результаты проиллюстрированы на рис 1, на котором можно видеть рост адсорбции ацетона с увеличением давления. При малых давлениях ($p < 2000$ Па) с ростом ширины микропор X_0 на изобарах наблюдается максимум адсорбции, обусловленный антибатным влиянием на адсорбцию двух факторов: рост адсорбции вследствие увеличения объема микропор и ослабление адсорбции за счет уменьшения характеристической энергии адсорбции ацетона.

Установлено, что в области рабочих значений давления 0 - 150 ppm (0 – 3.8 Па) кварцекристаллического сенсора паров ацетона адсорбционная активность адсорбента максимальна при ширине микропор вблизи (0.8 – 1.2) нм. Адсорбент с такими порами, в частности активированный уголь AP-1, обеспечивает максимальную адсорбцию ацетона и может быть эффективно использован в адсорбционных сенсорах ацетона в выдыхаемом воздухе.

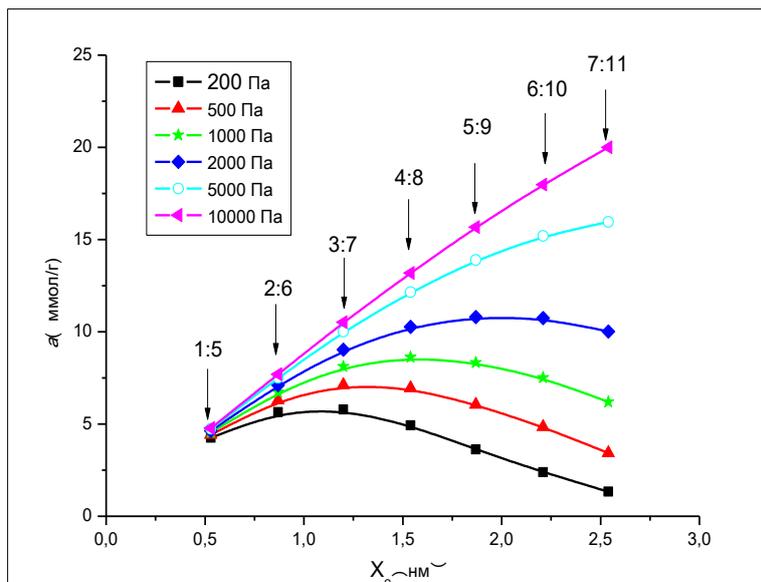


Рис. 1. Зависимость адсорбции ацетона на модельных углеродных адсорбентах с микропорами, разделенными двухслойными углеродными стенками, от ширины микропор X_0 при температуре $T = 298$ К в изобарных условиях.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 122011300053-8.

Литература

1. Атутов С.Н., Данилина Н.А., Микерин С.Л. и др. // Автометрия. 2014. Т. 50. № 4. С. 107.
2. Потапов С. В., Фомкин А.А., Синицын В. А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 445.
3. Кузнецова Т.А., Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т.49. №4. 339.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
5. Яковлев В.Ю. Фомкин А.А. // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 6. 860.
6. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Из-во ВАХЗ. 1972.

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ Cu-VTC ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ АЦЕТОНА

Симонов В.Н.^{1,2}, Фомкин А.А., Школин А.В.¹,
Меньщиков И.Е.¹, Соловцова О.В.¹

¹ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991, Российская Федерация,

² Национальный исследовательский ядерный университет Московский инженерно-физический институт, Каширское шоссе, 31, Москва 115409, Российская Федерация
simonov.valer@yandex.ru

Металлорганические каркасные структуры (МОКС) по сравнению с другими пористыми материалами являются перспективными адсорбентами, так как могут обладать трехмерной структурой, имеющей высокую удельную площадь поверхности и объем микропор [1]. Эти свойства делают МОКС привлекательными пористыми материалами с возможностью использования в таких областях, как адсорбционная сенсорная техника.

Ранее было предложено для построения химических сенсоров микроконцентраций летучих компонентов (ЛК) использовать кварцевые резонаторы продольных колебаний в сочетании с микропористыми адсорбентами (МПА) [2]. Присоединение фрагментов МПА к торцу кварцевого резонатора (КР) продольных колебаний посредством клеевых компаундов не приводит к ухудшению стабильности КР. Это позволяет исследовать изменение таких свойств МПА, которые сопровождаются изменением массы и/или механических потерь в образце МПА, присоединенном к КР. Изменение массы образца контролируется по изменению резонансной частоты f резонатора. На рис.1 приведены фотографии образцов КР продольных колебаний с приклеенными эпоксидным клеем к торцам ПЭ фрагментами МОФ-структуры бензолтрикарбоксилата меди CuVTC (HKUST-1).

Исследуя возможности МОКС на основе меди для использования в качестве адсорбента кварце-кристаллического сенсора, авторы столкнулись с нестандартным поведением массы адсорбента: обычно масса монотонно увеличивается, что приводит к уменьшению частоты КР, в данном же случае

происходило немонотонное изменение частоты, сопровождающееся не уменьшением, а увеличением частоты, как правило, на последней стадии процесса. Этому явлению и посвящено данное сообщение.



Рис.1. Образцы сенсоров на продольных колебаниях с фрагментами МОКС структуры бензолтрикарбоксилата меди Cu-ВТС

Методика эксперимента. Кварцевый резонатор с присоединенным к его торцу исследуемым адсорбентом Cu-ВТС помещали в сосуд объемом 1 л и подключали к микропроцессорному преобразователю (МП), который, в свою очередь, был подключен к компьютеру. Объем сосуда 3-1л, объемы применяемых микрошприцев 1 и 25 мкл. Микрошприцем производили набор необходимого объема пара или жидкого ацетона из сосуда с ацетоном и вводили этот объем в сосуд с сенсором. Пар растворителя, введенный непосредственно или образующийся вследствие испарения введенного жидкого растворителя, адсорбировался материалом адсорбента и изменял частоту КР. МП осуществлял измерение частоты $f_{\text{КР}}$.

На рис. 2 показано поведение частоты КР при введении в сосуд с сенсором паров ацетона с объемной концентрацией 300 ppm на 12-ой минуте и 1500 ppm на 48-ой минуте.

Как видно из графика, изменение частоты во времени не соответствует привычному: после введения паров ацетона частота не уменьшается, как бывает обычно при адсорбции из-за увеличения массы адсорбента, а либо сразу

возрастает, когда концентрация паров ацетона сравнительно невелика, либо начинает возрастать, когда концентрация существенно выше.

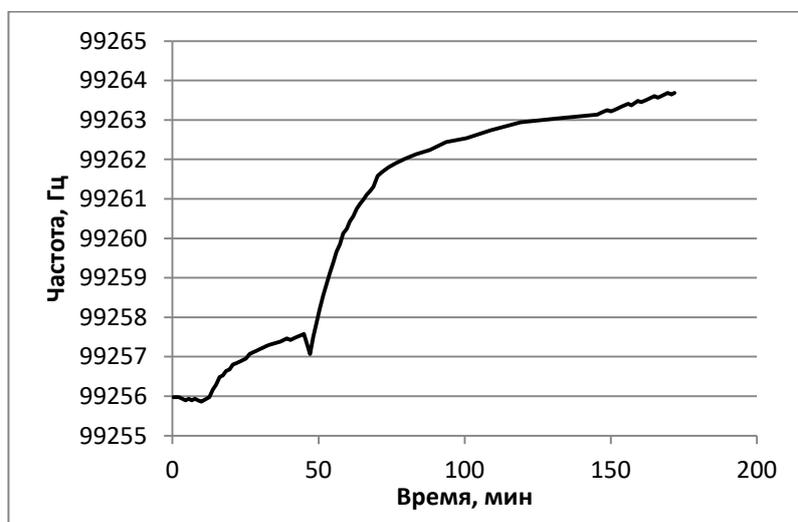


Рис.2. Изменение частоты сенсора на основе МОКС структуры бензолтрикарбоксилата меди Cu-BTC при адсорбции паров ацетона

Предварительное объяснение этого феномена, по мнению авторов, заключается в вытеснении парами ацетона молекул другого растворителя – диметилформамида – частично оставшегося после проведения процессов изготовления МОКС структуры бензолтрикарбоксилата меди Cu-BTC. Возможно так же участие в процессе молекул другого растворителя – воды, который попадает в поры МОКС из воздуха. Детальное изучение этого процесса авторы предполагают провести в ближайшее время.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122011300053-8

Литература

1. *Taravat Ghanbari, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. A review on production of metal-organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption. Sci. Total Environ. (2020) 707, 135090.*

АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ ZrBDC

*Соловцова О.В., Школин А.В., Гринченко А.Е.,
Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. Хозина Е.В.*

*Лаборатория сорбционных процессов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия
o.solovtsova@phych.e.ac.ru*

В процессе адсорбции происходит изменение состояния не только адсорбированного вещества, но и микропористого твердого тела, являющегося активным участником адсорбционного процесса, которое проявляется в его деформации [1]. Деформационный эффект зависит от множества факторов, таких как величина адсорбции, пористость твердого тела, особенность химии поверхности, жесткость адсорбента, а также от физико-химических свойств адсорбируемых молекул и термодинамических параметров адсорбционной системы.

Несмотря на возрастающий интерес к использованию МОКС в качестве адсорбентов широкого спектра веществ, в литературе имеется крайне мало информации по исследованию адсорбционно-стимулированной деформации данного вида адсорбентов макроскопическим способом. В тоже время структура таких материалов менее жесткая по сравнению с традиционными адсорбентами, цеолитами и активными углями, и важно исследовать поведение МОКС в процессе адсорбции особенно при высоких давлениях.

В работе исследовали металл-органическую каркасную структуру (МОКС) ZrBDC, полученную солвотермальным синтезом из хлорида циркония и терефталевой кислоты, и компактированную на прессе под давлением 30 МПа. Пористая структура адсорбента характеризуется узким распределением микропор по размерам, при этом объем микропор $W_0 = 0.44 \text{ см}^3/\text{г}$, эффективный радиус микропор $\chi_0 = 0.54 \text{ нм}$; а стандартная характеристическая энергия адсорбции $E_0 = 22.4 \text{ кДж/моль}$ [2].

Определение величин относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации проводилось с использованием дилатометра индукционного типа на модернизированном дилатометрическом стенде высокого давления [3].

Как следует из Рис.1 при адсорбции метана адсорбент, в зависимости от свойств адсорбата и заполнения микропор, может испытывать деформацию сжатия и расширения. Характерной областью являются адсорбционные равновесия в области малых и средних заполнений микропор.

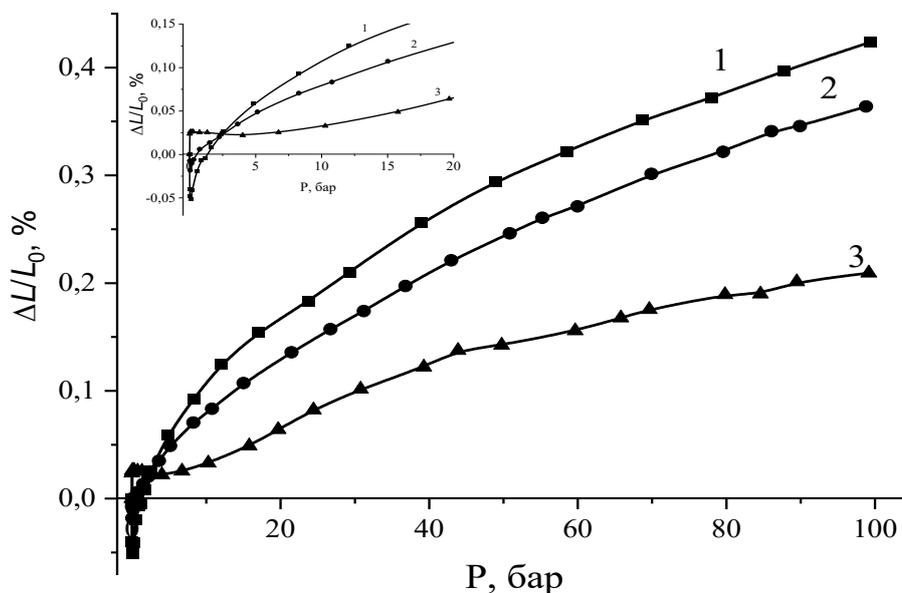


Рис. 1. Зависимость относительной адсорбционно-стимулированной деформации микропористого адсорбента ZrBDC от давления метана при температуре 213 (1), 273(2) и 333 (3) К. На вкладке начальная область зависимости в интервале давлений от 0 до 20 бар.

В области малых заполнений, а именно, при давлениях от 0 до ~ 1 бар (213 К) и 2 бар (273 К), наблюдается сжатие адсорбента, которое, по-видимому, обусловлено притяжением молекул метана к противоположным стенкам микропор, размеры которых сопоставимы с размерами молекул метана (критический диаметр молекулы метана - 0.38 нм). Адсорбция первых молекул метана, взаимодействующих со стенками пор, приводит к нарушению баланса сил в твердом теле, что проявляется в виде деформационных эффектов сжатия ZrBDC. Как следует из Рис. 1, сжатие адсорбента наблюдается при низких температурах: 213 К и 273 К, при чем повышение температуры сопровождается уменьшением эффекта сжатия в начальной области адсорбции. При температуре 333 К

наблюдается только расширение адсорбента в процессе адсорбции. Предполагается, что интенсивность деформационных эффектов определяется соотношением взаимодействий «адсорбент – адсорбат» и «адсорбат – адсорбат». Рост числа адсорбированных молекул метана приводит к образованию адсорбционных ассоциатов в центральной части микропор за счет сил притяжения метан – метан. Как результат, эффект сжатия ослабевает вплоть до исчезновения вследствие установления баланса между силами притяжения и отталкивания между адсорбированными молекулами метана и стенками микропор. Дальнейшее увеличение числа адсорбированных молекул метана приводит к уменьшению средних расстояний между адсорбированными молекулами и стенками микропор, и нарастанию сил отталкивания в процессе адсорбции, проявляющемуся в резком расширении адсорбента при высоких давлениях (Рис. 1). Подобный характер деформационных зависимостей наблюдался также и для других типов адсорбентов, например, АУ [4].

Полученные данные по адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента ZrBDC могут быть использованы как для развития теории адсорбции на неинертных деформирующихся адсорбентах, так и при расчетах термодинамических функций анализируемых адсорбционных систем [5,6].

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №122011300053-8.

Литература

1. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Хозина Е.В. Адсорбционная деформация адсорбентов // Колл. Жур. (2018), **80**, 610.
2. Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Khozina E.V., Shiryayev A.A. ZrBDC-based Functional Adsorbents for Small-Scale Methane Storage Systems. Adsorption Science&Technology (2022), **1**, 1
3. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Pulin A.L., Yakovlev V.Y. A technique for measuring an adsorption-induced deformation // Instruments and Experimental Techniques (2008), **51**, 150.
4. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Yu., Simonov V.N., Fomkin A.A. Deformation of Microporous Carbon Adsorbent Sorbonorit-4 during Methane Adsorption // J. of Chem. and Eng. (2022), **67**, С. 1699.
5. Bakaev V.A. Molecular theory of physical adsorption. Doctor. Sci. Dissertation, Moscow State University, Moscow, Russia, (1990) (in Russian).
6. Men'shchikov I.E., Shkolin, A.V., Fomkin, A.A., Khozina E.V. Thermodynamics of methane adsorption on carbon adsorbent prepared from mineral coal. //Adsorption, (2021), **27**, 1095–1107.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Зайцев Д.С.¹, Твардовский А.В.¹, Фомкин А.А.², Школин А.В.²

¹ ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
наб. Афанасия Никитина, 22, г. Тверь, Российская Федерация, 170026
tvardovskiy@tstu.tver.ru, zaytsev.d.s@mail.ru

² ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН», Ленинский просп., 31, корп.4, Москва, Российская Федерация, 119071
fomkinaa@mail.ru

Высокопористые и дисперсные материалы – адсорбенты, катализаторы, пигменты, компоненты красок и смазок, наполнители резин и пластмасс находят все более широкое распространение при создании различных композиционных материалов в разных отраслях промышленности, системах защиты человека и окружающей среды.

С целью обеспечения требуемого качества конечного продукта возникает необходимость в учете различных физических параметров высокодисперсных систем. Важнейшее физическое свойство материала – адсорбционная деформация [1-3], приводит к изменению объемных и упругопластических свойств твердых тел. В литературе данное явление обозначают также понятием сорбционно-стимулированная деформация [4] и сорбострикция [5], введенное академиком А.И. Русановым. Адсорбционная деформация пористых пористых твердых тел может оказывать существенное влияние на термодинамические функции адсорбционной системы, на обратимость адсорбционных процессов, а также на механические свойства адсорбента и, в частности, на его истираемость, разрушение, определять продолжительность работы в многоцикловых процессах.

Учитывая достаточно большой объем экспериментальной информации по изучению адсорбционной деформации в равновесных условиях, представляется интересным и важным проведение исследований в неравновесных условиях.

В связи с этим, целью данной работы являлось установление закономерностей сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции технически важных веществ разных классов и разного назначения в неравновесных условиях.

В работе использовали стенд для исследования адсорбционной деформации твердых адсорбентов в динамических условиях, разработанный и изготовленный в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН [6]. Для измерений применялся проточный дилатометр, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа – носителя [Рис. 1]. На изотерме адсорбции бензола в области давлений $p/p_s \geq 0.65$ обнаружена петля адсорбционного гистерезиса «адсорбции-десорбции». В этой области структурные характеристики определяли с использованием уравнения Кельвина. Результаты расчетов представлены в таблице 1, исходя из них, адсорбент ФАС-3 оптимален для адсорбции углеводородов в динамических условиях.

На рисунках 1 и 2, 3, 4, 5 соответственно представлены изотерма адсорбции паров бензола на адсорбенте ФАС-3 и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента ($\Delta l/l$) при адсорбции тетрахлорметана, бензола, гексана и октана из потока газа-носителя азота от времени t для различных количеств введенного адсорбтива в неравновесных условиях.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики пористой структуры микропористого углеродного адсорбента ФАС-3.

Удельный объем микропор; W_o , см ³ /г	0.51
Стандартная характеристическая энергия адсорбции; E_o , кДж/моль	23.9
Эффективная ширина микропор, X_o , нм	1.0
Удельная поверхность по БЭТ; $S_{уд}$, м ² /г	1088
Поверхность мезопор; $S_{ме}$, м ² /г;	32.2
Диаметр мезопор; d_{max} , нм	12.8
Суммарный объем пор; W_s , см ³ /г	0.73

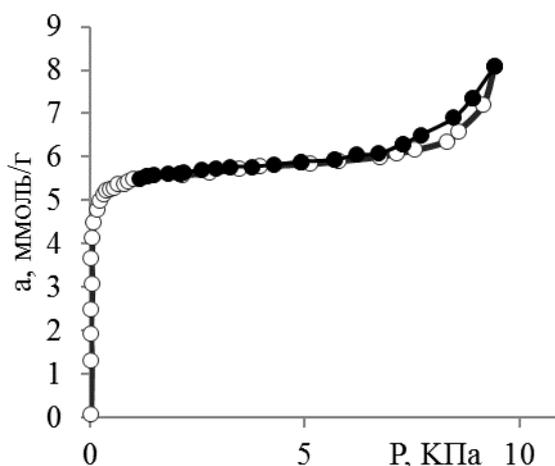


Рис. 1. Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К.

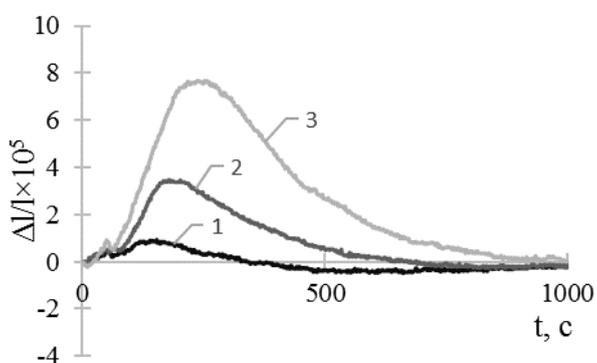


Рис. 2. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции четыреххлористого углерода из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

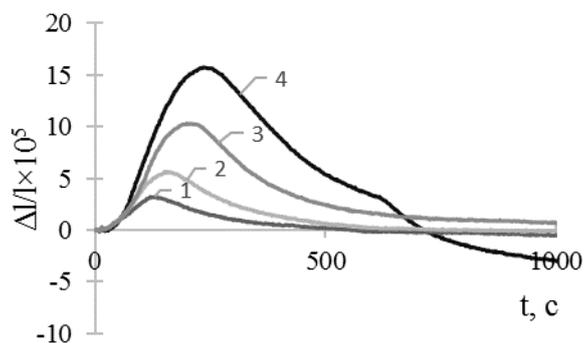


Рис. 3. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,075 мл, 2 – 0,125 мл, 3 – 0,25 мл, 4 – 0,5 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

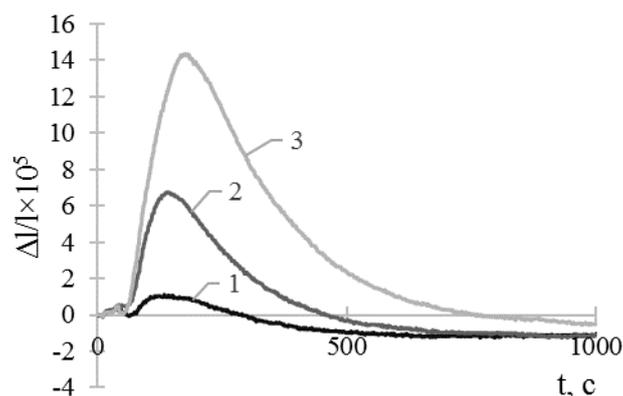


Рис. 4. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-гексана из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

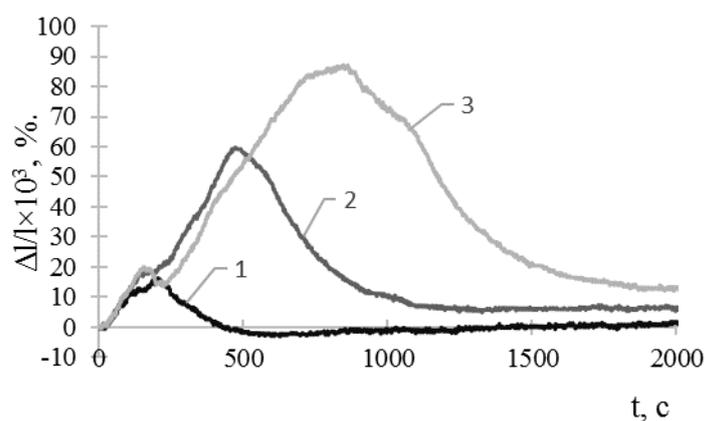


Рис. 5. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-октана из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,075 мл, 2 – 0,125 мл, 3 – 0,5 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с

На рисунках 2-5 представлены кривые сорбострикции - изменения относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента ФАС-3 во времени при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола, гексана и октана из потока газа-носителя азота при различных вводимых объемах в газ-носитель.

Как видно на рисунках 2-5 в самой начальной области для всех четырех кривых наблюдается небольшой пик зависимости $\Delta l/l$ от t . Это объясняется тем,

что микропористый адсорбент обладает некоторой неоднородностью пористого пространства. Наименьшие поры имеют наибольшую энергетику адсорбционного взаимодействия с молекулами органического адсорбтива, эти поры заполняются в первую очередь. Далее мы видим стремительный рост адсорбционной деформации адсорбента для всех кривых в связи с заполнением всего пористого пространства ФАС-3 молекулами адсорбтива, что сопровождается ростом внутреннего давления в адсорбционной системе из-за нарастания сил отталкивания между молекулами адсорбирующегося вещества. Заполняется основное пористое пространство адсорбента, в котором поры имеют ширины около 1.0 нм. После прохождения пика на кривых наблюдается падение величин $\Delta l/l$ как функции t , поскольку происходит постепенное вымывание молекул адсорбтива из пористого пространства адсорбента.

Из рисунков 2 – 5 видно, что амплитуда сорбострикции коррелирует с количеством введенного вещества. При этом время выхода на максимум деформации также изменяется – в общем случае, увеличивается с увеличением количества вводимого вещества.

В работе представлен анализ адсорбционной деформации адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола, гексана и октана в неравновесных условиях.

Литература

1. Фомкин А.А., Пулин А.Л. Адсорбционная деформация цеолита NaX при высоких давлениях ксенона // Известия РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 336-338.
2. Красильникова О.К., Сарылова М.Е., Фалко Л.А. Температурная зависимость сорбционной деформации // Известия АН СССР. Сер. хим. 1992. № 1. С.23-28.
3. Tvardovskiy A.V. Sorbent Deformation. Academic Press: Amsterdam, Boston, London etc. 2006. 286 p.
4. Школин А.В., Фомкин А.А. Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией метана // Коллоидный журнал. 2009. Т.71. №1. С.116-121.
5. Русанов А.И. Механохимические явления в микропористых телах // Журнал общей химии. 2006. Т.76. №1. С.7-12.
6. Фомкин А. А., Школин А. В. Волновая сорбострикция при адсорбции газов и паров. Доклады Академии наук, 423(1):80–85, 2008.

IN SILICO СКРИНИНГ ЦЕОЛИТОВ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА: РАЗДЕЛЕНИЕ N₂/He

Грнев И.В.^{1,2}

¹НГУ, 630090, Новосибирск, Россия

²ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

greneviv@gmail.com

Гелий благодаря уникальным физическим свойствам находит широкое применение в электронной и аэрокосмической промышленности, в медицине и научных исследованиях, а около 8% мирового потребления гелия приходится на индустрию праздничных воздушных шаров [1]. В настоящее время гелий получают в основном из гелийсодержащего природного газа. На стадиях выделения сырца гелия из смеси N₂/He и его глубокой очистки, энергоэффективной альтернативой традиционным низкотемпературным технологиям разделения являются технологии мембранного газоразделения и короткоциклового адсорбции (КЦА). Причем эффективность данных технологий напрямую определяется свойствами используемых адсорбентов или материалов мембран.

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются перспективным классом кристаллических пористых материалов для применения в технологиях адсорбционного и мембранного разделения газов. Вариация органических линкеров и неорганических структурных единиц МОКП позволяет регулировать адсорбционные свойства, площадь поверхности, размеры и объем пор, подстраивая их в соответствии с требованиями конкретных технологических проблем. По данным Кембриджского центра структурных данных (CCDC) [2] в литературе представлены сообщения об успешном синтезе более 10000 различных структур МОКП, однако только для малой части полученных структур проведены экспериментальные исследования адсорбции и диффузии простых газов. При отсутствии возможности экспериментального измерения селективности, адсорбционной емкости и проницаемости, моделирование адсорбционных и диффузионных свойств позволяет оценивать пригодность

конкретных структур МОКП для разделения целевых газовых смесей. В данной работе проведен *in silico* скрининг более 5000 структур МОКП и 200 структур цеолитов и цеолитоподобных материалов для поиска наиболее перспективных структур для мембранного и адсорбционного разделения газовой смеси N_2/He .

В качестве первоначальной базы структур МОКП была использована база данных CoRE MOF 2019 [3]. Из данной структурной базы были отобраны только упорядоченные структуры, из которых полностью удалены молекулы растворителей, обладающие ненулевой доступной поверхностью и лимитирующим размером пор больше 3.75 \AA , так чтобы оба газа могли свободно проходить через мембрану (кинетический диаметр для N_2 – 3.64 \AA , для He – 2.56 \AA). С помощью методов Монте-Карло в большом каноническом ансамбле и равновесной молекулярной динамики были рассчитаны константы Генри и коэффициенты диффузии He и N_2 при низких заполнениях пористого пространства при 298 K . Из данных величин были рассчитаны адсорбционные, диффузионные и мембранные селективности, а также проницаемости по He и N_2 . В работе исследованы взаимосвязи между структурными параметрами (лимитирующим размером пор, наибольшим диаметром полостей, доступной удельной поверхностью, объемом микропор, пористостью, а также плотностью) и адсорбционными и диффузионными селективностями.

В работе рассмотрен ряд моделей процессов газоразделения He и N_2 , включающий модели вакуумной и напорной короткоцикловой безнагревной адсорбции (КЦА), а также модель мембранного разделения. Для каждой модели разделения определен диапазон структурных параметров МОКП, соответствующий наиболее эффективным адсорбентам для разделения газовой смеси N_2/He . Выявлены Топ-10 наиболее перспективных структур МОКП для каждой модели разделения.

Для сопоставления полученных результатов для МОКП с цеолитными и цеолитоподобными материалами, также был проведен *in silico* скрининг структурной базы IZA [4], содержащей более 200 структур. А в случае с мембранным разделением, результаты также сопоставлены с “верхней границей” для полимерных мембран [5]. Полученные результаты в работе могут служить

базисом для дальнейшего поиска и синтеза перспективных материалов для задачи селективного разделения гелия и азота.

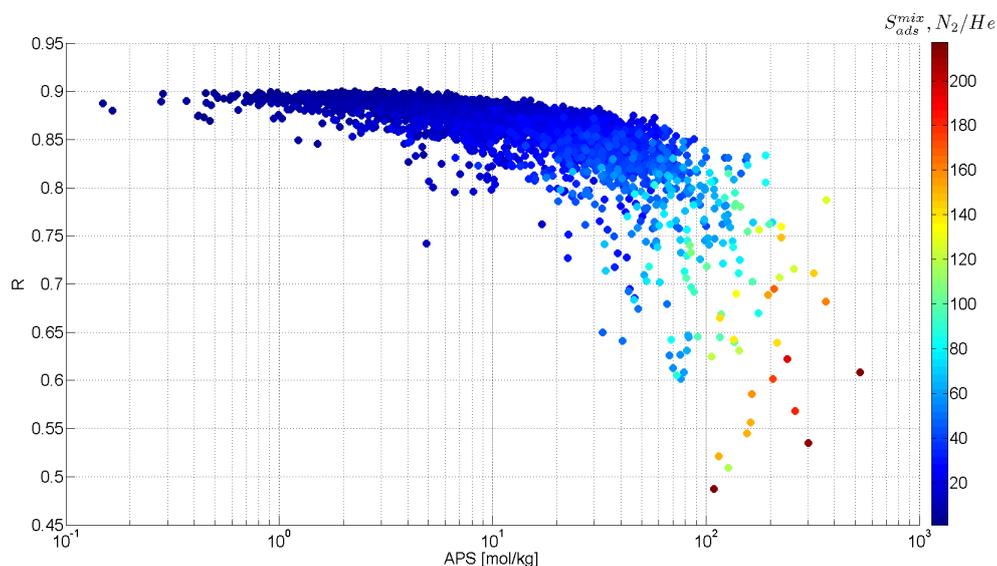


Рис. 1. Взаимосвязь метрики эффективности адсорбента (APS), коэффициента регенерации адсорбента (R) и адсорбционной селективности (S_{ads}) для 5156 структур МОКП в модели разделения смеси N_2/He методом напорной КЦА

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60087.

Литература

1. Scholes C., Ghosh U., Review of Membranes for Helium Separation and Purification, Membranes,(2017), Том. 7, № 1, с. 9.
2. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), электронный ресурс, (2022), URL: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>.
3. Chung Y.G., Haldoupis E., Bucior B.J., Haranczyk M., Lee S., Zhang H., Vogiatzis K.D., Milisavljevic M., Ling S., Camp J.S., Slater B., Siepmann J.I., Sholl D.S., Snurr R.Q., Advances, Updates, and Analytics for the Computation-Ready, Experimental Metal–Organic Framework Database: CoRE MOF 2019, J. Chem. Eng. Data. (2019), Том. 64, № 12. с. 5985.
4. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H., Atlas of zeolite framework types. 6th rev. ed., Amsterdam: Elsevier, (2007), 398 с.
5. Wu A.X., Drayton J.A., Smith Z.P., The perfluoropolymer upper bound, AIChE J. (2019), Том. 65, № 12.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ MOF-CoTФК НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Серомлянова К.А.¹, Князева М.К.², Школин А.В.², Фомкин А.А.²

¹Российский университет дружбы народов (РУДН),
117198, Миклухо-Маклая, д.6., Москва, Россия,

²Лаборатория сорбционных процессов, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Россия
seromlyanova@bk.ru

С каждым годом человечеству требуется все больше энергии. [1]. Поэтому следует искать альтернативные источники энергии, оказывающие меньшее влияние на окружающую среду, чем сжигаемые органические топлива. Можно использовать энергию газов, однако в настоящее время отсутствуют высокоэффективные системы их хранения. В связи с этим, актуальной проблемой является разработки удобных и безопасных адсорбционных технологий хранения энергетических газов [2].

Отличными претендентами на эту роль могут быть металлоорганические пористые каркасы (MOF-структуры). Данный вид соединений представляют собой уникальный класс гибридных пористых твердых веществ на основе металлов и органических линкеров. По сравнению с традиционными пористыми материалами, они часто имеют большую площади поверхности, перестраиваемый размер и форму пор, регулируемый состав и функционализированную поверхность пор [3].

В работе синтезировали металлоорганическую каркасную структуру MOF-CoTФК, навеску терефталевой кислоты (ТФК, 1,4-бензолдикарбоновая кислота, $C_6H_4(CO_2H)_2$) массой 0,4945г, растворили в 15 мл N,N- Диметилформамида (ДМФА). Затем навеску $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ массой 0,9165 г, растворили в чистом растворе ДМФА [4]. Полученные растворы перемешивали на магнитной мешалке при $T=120^{\circ}C$ по отдельности ~ 30 минут, затем смешали растворы и перемешивали еще 1,5 часа. Смесь поместили в автоклав и выдерживали в термостате при температуре $100^{\circ}C$ в течение 72 часов. В процессе синтеза растворитель испарился, полученный осадок темно-фиолетового цвета промывали раствором ДМФА при температуре $25-27^{\circ}C$ с помощью вакуумного водяного

насоса. После промывки сушили образец в термостате при температуре 100°C в течение 44 часов. Получили порошкообразный, кристаллический темно-фиолетовый осадок с металлическим блеском. На рисунке 1 представлены образцы MOF-CoTFK после синтеза (а) и после активации (б, справа). Активацию проводили термовакuumным способом при температуре 250 °С. Потеря массы образца составила около 20 %масс, что соответствует объему пор около 0,28 см³/г.

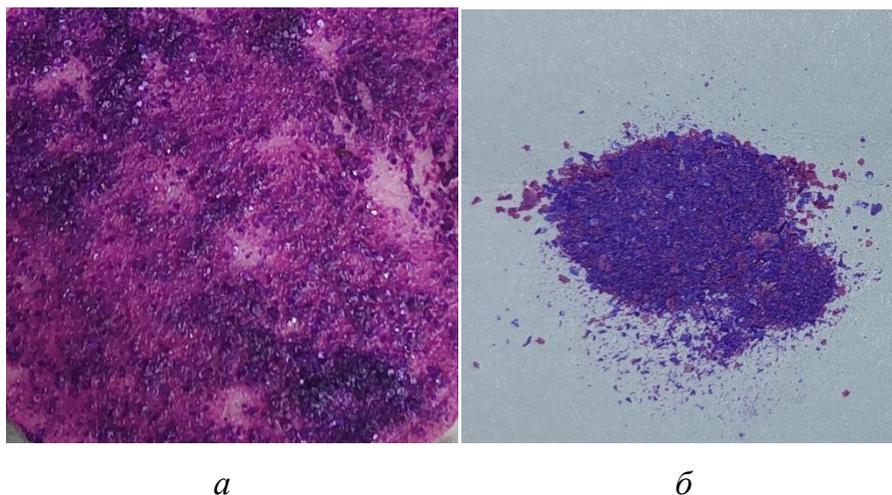


Рисунок 1. Образец MOF-CoTFK (74): а) после синтеза; б) после активации.

Изменение цветности образца металлорганической каркасной структуры MOF-CoTFK может быть использовано в сенсорах влажности газовых сред.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №122011300053-8.

Литература

1. Губерт А. В., Корепанов М. А., Михайлов Ю. О. Исследование процессов образования загрязняющих веществ при горении //Химическая физика и мезоскопия. – 2007. – Т. 9. – №. 3. – С. 219-230.
2. Jia T., Gu Y., Li F. Progress and Potential of Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Gas Storage and Separation: A Review //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – С. 108300.
3. Sun C. Y. et al. Metal-organic frameworks as potential drug delivery systems //Expert opinion on drug delivery. – 2013. – Т. 10. – №. 1. – С. 89-101.
4. Liu Y. et al. Fabrication of CoFe-MOF materials by different methods and adsorption properties for Congo red //Journal of Molecular Liquids. – 2022. – С. 119405.

СИНТЕЗ, АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И БИомЕДИЦИНСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОргАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ (RE-MOF)

Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Гринченко А.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.

Лаборатория сорбционных процессов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия
knyazeva.mk@phychе.ac.ru

В последние годы редкоземельные металлоорганические каркасные структуры (RE-MOF) вызвали большой научный интерес из-за их уникальных свойств (магнитных люминесцентных, и внутренней пористости). Проблемы и перспективы RE-MOF связаны с разработкой материалов для стратегического использования в биомедицинских областях [1]. Например, RE-MOF могут служить интеллектуальными наноносителями для доставки лекарств, а также для новых сорбострикционных сенсоров, основанных на адсорбционной деформации MOF. Именно поэтому изучение сорбционных свойств, синтезированных RE-MOF имеет ключевое значение для их применения в биомедицинских технологиях.

Образцы RE-MOF синтезированы сольвотермальным методом [2] путем растворения неорганических солей La, Y, Ce и тримезиновой кислоты (BTC) в органическом растворителе. Синтез в термостате вели при температурах от 100 до 130 °С, после чего образцы промывали органическим растворителем, сушили и подвергали термовакuumной регенерации. Пористую структуру полученных образцов RE-MOF исследовали с помощью адсорбционного анализатора Quantachrome IQ. Структурно-энергетические характеристики RE-MOF, представленные в таблице 1, определяли по изотермам адсорбции N₂ при 77 К с помощью Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) М.М. Дубинина.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики RE-MOF.

RE-MOF	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	W_0 , см ³ /г	x_0 , нм	E_0 , кДж/моль	a_0 , ммоль/г
La-BTC	840	0.38	0.41	28.9	10.8
Y-BTC	820	0.40	0.41	27.7	11.4
Ce-BTC	800	0.34	0.40	30.3	9.7

Здесь, $S_{\text{ВЕТ}}$, м²/г – удельная площадь поверхности; W_0 , см³/г – удельный объем микропор; x_0 , нм – средняя полуширина (радиус) микропор; E_0 , кДж/моль – стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол (по методу Теории объемного заполнения микропор); a_0 , ммоль/г – предельная величина адсорбции азота.

В ходе работы установлено, что образцы РЗЭ-МОФ обладают развитой микропористой структурой с удельным объемом микропор ~0.35-0.4 см³/г, с шириной пор ~0.8 нм и имеют высокие значения характеристической энергии адсорбции E_0 ~30 кДж/моль и удельной площади поверхности ~800-850 м²/г. Полученные характеристики свидетельствуют о возможном применении РЗЭ-МОФ в качестве перспективных адсорбционных материалов для доставки лекарств или новых сорбострикционных сенсоров.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122011300053-8.

Литература

1. Younis, S. A., Bhardwaj, N., Bhardwaj, S. K., Kim, K.-H., & Deep, A. Coordination Chemistry Reviews. 2020. 213620.
2. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2019. Том 88, №9. С.925.

АДСОРБЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА MOF ZrBDC

Коровина О.Е.¹, Князева М.К.², Школин А.В.², Гринченко А.Е.²,
Фомкин А.А.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 51.
²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.
Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
knyazeva.mk@phychе.ac.ru

Одной из перспективных областей применения MOF ZrBDC является аккумуляция углекислого газа. Выбросы CO₂ вызывают глобальное потепление, повышая температуру поверхности Земли, что может привести к экологическим проблемам во всем мире. Перспективным применением CO₂ являются: получение метанола (растворитель, добавка к топливу, осушитель) [1], искусственный фотосинтез для получения жидкого топлива [2], производство метана [3].

Выбор циркония в качестве основы MOF обусловлен тем, что вследствие высокой степени окисления Zr(IV) образует более сильную координационную связь с атомами кислорода карбоксилатных лигандов. В результате большинство Zr-MOF устойчивы в органических растворителях, в воде и даже в кислых водных средах. Кроме того, цирконий обладает низкой токсичностью. Эти факторы, а также большая величина удельной площади поверхности и ее доступность для гостевых молекул, однородные и регулируемые размеры пор и ряд других свойств способствуют дальнейшему развитию и применению Zr-MOF. [4]

Для синтеза MOF ZrBDC за основу использовали сольвотермический метод в котором кристаллы MOF «собираются» из мостиковых органических лигандов 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (терефталевая, H₂BDC), соединяемых ионами Zr(IV) [5, 6] в органическом растворителе.

Для определения свойств полученного образца использовали анализатор пористой структуры Quantachrome Autosorb IQ. Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) получали путем расчета методом Дубинина по изотерме стандартного пара N₂ при 77 К. MOF ZrBDC обладает микропористой структурой с удельным объемом микропор $W_0 = 0.32 \text{ см}^3/\text{г}$, а также развитой удельной площадью поверхности $S_{\text{БЭТ}} = 750 \text{ м}^2/\text{г}$.

С целью определения эффективности синтезированного адсорбента MOF ZrBDC для решения задач аккумулялирования CO₂, произвели расчет предельной адсорбции a_0 при температуре тройной точки 216.6К и давлении равном давлению насыщенного пара. Полученные результаты представлены в табл. 1. Здесь же, для сравнения, представлены данные [7] по адсорбции CO₂ на аналогичном адсорбенте.

Таблица 1 – Адсорбции углекислого газа на MOF ZrBDC в тройной точке при температуре 216.6К

MOF	W_0 , см ³ /г	$a_0(\text{CO}_2)$, г/г
ZrBDC	0.32	0.26
ZrBDC [7]	0.22	0.18

Как следует из табл. 1 в общем MOF ZrBDC обладает высокой адсорбционной активностью по CO₂ (0.18-0.26) г/г. Активность по CO₂, синтезированной в нашей работе MOF ZrBDC, превосходит активность образца [7] на ~40%. Аналогичное соотношение следует из сопоставления удельных объемов микропор W_0 . Полученный образец MOF ZrBDC является перспективным адсорбентом для решения задач аккумулялирования углекислого газа.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122011300053-8

Литература

1. Matthias S. Frei, Cecilia Mondelli, Rodrigo García-Muelas, Klara S. Kley, Begoña Puértolas, Núria López, Olga V. Safonova, Joseph A. Stewart, Daniel Curulla Ferré u Javier Pérez-Ramírez. Nature Communications (2019), т. 10.
2. Sungju Yu u Prashant K. Jain. Nature Communications (2019), т. 10.
3. Kensei Yamada, Shuhei Ogo, Ryota Yamano, Takuma Higo u Yasushi Sekine. Chemistry letters (2020), т. 49, pp. 303-306.
4. Yan Bai, Yibo Dou, Lin-Hua Xie, William Rutledge, Jian-Rong Li u Hong-Cai Zhou. Chemical Society Reviews (2016), т. 45, pp 2327-2367.
5. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2019. Том 88, №9. С.925.
6. Olga V. Solovtsova, Ilya E. Men'shchikov, Andrey V. Shkolin, Anatoly A. Fomkin, Elena V. Khozina u Andrey A. Shiryaev. Adsorption Science & Technology (2022), т. 2022, pp. 1-20.
7. Yan Cao, Yunxia Zhao, Qin Zhong, Fujiao Song u Zijian Lv. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2015), т. 27, pp. 102-107.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКАЯ КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА Y-BTC И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Гринченко А.Е., Князева М. К., Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л.

Лаборатория сорбционных процессов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия
s-grinchenko@mail.ru

В последнее время металл-органические каркасные структуры (МОКС) нашли свое применение во многих областях науки, таких как, адсорбционное хранение и разделение газов, люминесценция, катализ, и сенсорные технологии. МОКС формируются в упорядоченную пористую структуру путем образования координационных связей между ионом металла и полидентантным органическим лигандом. Перспективной основой для МОКС являются редкоземельные металлы (РЗМ). РЗМ обладают уникальным строением электронного 4f подуровня и как следствие имеют большие координационные числа, открывая возможности для формирования уникальных структур. Исследования МОКС на основе РЗМ, в основном, направлены на изучение люминесцентных и сенсорных свойств этих соединений [1,2]. В свою очередь изучение адсорбционных свойств требует большего внимания. На данный момент существующие исследования МОКС на основе РЗМ сообщают о термической и гидротермальной стабильности таких соединений, что важно для их применения в качестве адсорбентов [3].

В данной работе был синтезирован МОКС состава Y-BTC путем сольвотермального метода. В качестве источника иона металла использовали гексагидрат нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), органического лиганда – 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту (H_3BTC), растворителя – N,N'-диметилформамид.

Адсорбционные исследования синтезированных образцов проводили с помощью анализатора Micromeritics ASAP 2020. Изотерма адсорбции стандартного пара N_2 при 77 К на образце Y-BTC представлена на рис.1. Структурно-энергетические характеристики полученного образца определяли по изотерме адсорбции с помощью Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Из рисунка 1 следует, что адсорбция азота резко возрастает в начальной области давлений, а затем выходит на плато и достигает значений в 9,9 ммоль/г.

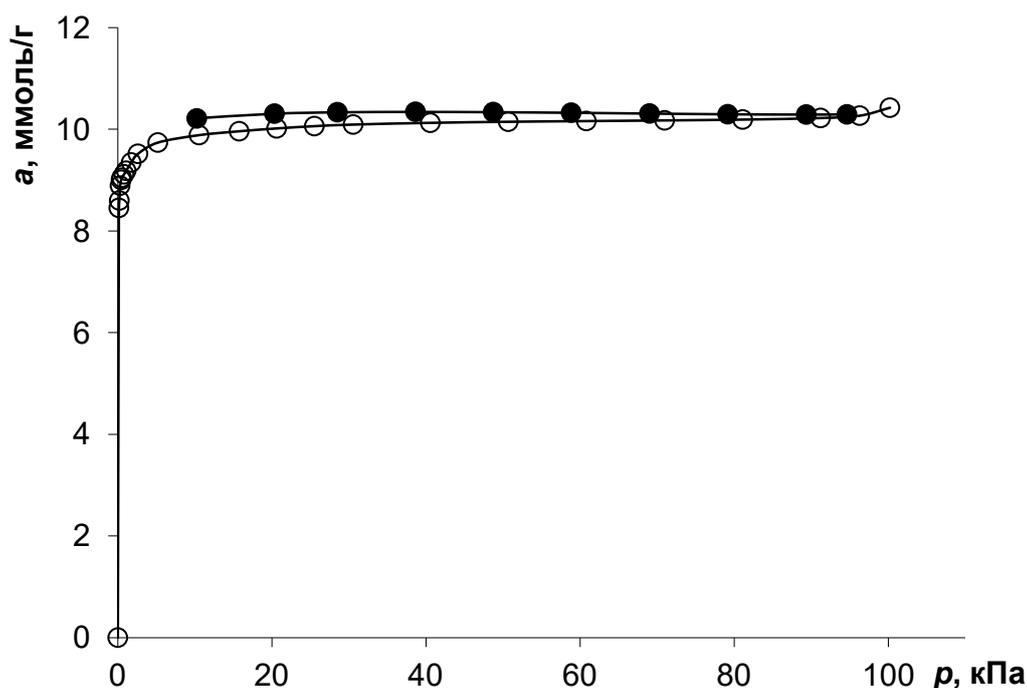


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота при 77 К на образце Y-BTC.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики металл-органической каркасной структуры Y-BTC.

Характеристика, размерность	Значение
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$, м ² /г	820
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0,34
Эффективный радиус микропор по Дубинину, x_0 , нм	0,36
Предельная величина адсорбции в микропорах, a_0 , ммоль/г	9,9
Характеристическая энергия адсорбции азота, E , кДж/моль	11,1
Характеристическая энергия адсорбции бензола, E_0 , кДж/моль	33,7

Синтезированная микропористая структура Y-BTC обладает высокими значениями удельной поверхности, объема микропор и характеристической энергии, что важно для потенциального использования в целях адсорбционного хранения и разделения газов.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122011300053-8.

Литература

1. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E. B. Lobkovsky, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 6718–6719
2. Kreno, L.E., Leong, K., Farha, O.K., Allendorf, M., Van Duyne, R.P., Hupp, J.T.: Metal-organic framework materials as chemical sensors. Chem. Rev. 112, 1105–1125 (2011)
3. Bin Mu, Feng Li, Yougui Huang and Krista S. Walton, J. Mater. Chem., 2012, 22, 10172 .

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ ГИДРОГЕЛЕВЫМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Россия
victoriafufaeva@gmail.com*

Различные сточные воды (горнорудной, металлургической, нефтеперерабатывающей, текстильной промышленности и др.) содержат тяжелые металлы (Co, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr и др.) в количествах, в десятки раз превышающие ПДК, являющиеся высокотоксичными [1, 2]. Не смотря на обилие существующих адсорбционных материалов, сложность извлечения тяжелых металлов сохраняется, главным образом из-за присутствующих примесей. В частности, на полноту очистки водных сред влияние оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ). Присутствующие в стоках ПАВ могут значительно снижать сорбционную емкость адсорбентов и снижать степень эффективности очистки. Перспективными сорбентами для извлечения ионов тяжелых металлов являются материалы на основе хитозана.

Цель работы – изучение адсорбционных характеристик гидрогелевых сорбентов на основе хитозана, объемно модифицированных высокодисперсным диоксидом кремния и минеральными наполнителями, по отношению к ионам меди(II).

В работе объектами исследования являлись гранулированные гидрогелевые сорбенты на основе хитозана различного объемного состава. В качестве армирующих наполнителей использовались: высокодисперсный диоксид кремния (образец 1, хитозан-SiO₂), цеолит природный (образец 2, хитозан-ЦТР), глауконит (образец 3, хитозан-МГС), монтмориллонит (образец 4, хитозан-ММТ). Все образцы были получены из кислотного гидрогеля, в котором цепочки хитозана были дополнительно сшиты эпихлоргидрином при соблюдении массового соотношения хитозан:наполнитель = 1:2.5. В качестве модельных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, использовали растворы сульфата меди с

различной концентрацией Cu(II) . Адсорбционные эксперименты проводились параллельно как из нестабилизированных растворов сульфата меди, так из стабилизированных растворов. В качестве стабилизатора концентрации ионов меди в объеме раствора был выбран додецилдиметиламин оксид (ДДАО). Изменение концентрации ионов в растворе до и после сорбции фиксировали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра 210 VGP. Дополнительно проведено сравнение с адсорбционными характеристиками не модифицированного гидрогелевого сорбента на основе хитозана (CS), полученного ранее [3].

Из экспериментальных изотерм адсорбции были рассчитаны величины предельной адсорбции, характеристическая энергия адсорбции, объем пор по адсорбенту, получены значения констант Лэнгмюра, Фрейндлиха из линейных координат изотерм Лэнгмюра Фрейндлиха и ТОЗМ [3, 4]. Также были получены значения изменения энергии Гиббса адсорбции и максимальной степени заполнения поверхности сорбента [4].

При адсорбции ионов меди из водных растворов наблюдается высокий коэффициент корреляции в координатах изотермы Фрейндлиха (0.99) и ТОЗМ (0.98) для всех образцов сорбентов. Величина предельной адсорбции по ионам меди(II) для образцов 1-4 составляет 10.5, 9.51, 9.73, 9.38 моль/кг соответственно. Образец CS в аналогичных условиях обладает емкостью 4.9 моль/кг.

При адсорбции ионов меди из водных растворов, содержащих ДДАО, экспериментальные изотермы хорошо описываются моделями Лэнгмюра и ТОЗМ. Величина предельной адсорбции по ионам меди(II) для образцов 1-4 несколько возрастает и составляет 8.91, 10.21, 10.83, 9.56 моль/кг соответственно. Образец CS в аналогичных условиях обладает емкостью 5.78 моль/кг. Основываясь на свободной энергии Гиббса, процесс адсорбции ионов тяжелых металлов является термодинамически самопроизвольным. Максимальная степень заполнения поверхности превышает 80%, что свидетельствует об эффективном использовании доступного сорбционного объема и практически полном отсутствии гидратации катионных активных центров. В ходе эксперимента добавки ДДАО в растворы электролитов несколько увеличивают адсорбцию

катионов активными центрами хитозана. В присутствии ДДАО в водном растворе электролита ионы меди присоединяются к гидрофильным группам молекул за счет р-р орбитальных взаимодействий между катионами и атомами кислорода. Далее следует равномерное распределение катионов в растворе. Адсорбция тяжелых металлов на активных центрах хитозана характеризуется высокими свободными энергиями адсорбции и участием эффективных электронодонорных аминогрупп в вицинальном положении. Поэтому сорбенты способны «вытягивать» катионы из гидрофильных групп ПАВ. Минеральные наполнители в составе хитозановых сорбентов, возможно, вносят вклад в эффективность адсорбции меди за счет обмена с катионами, присутствующих в минералах, например, Na^+ . Полученные сорбенты на основе хитозана являются перспективными сорбционными материалами для извлечения d-металлов из сточных вод различного происхождения и могут быть использованы для глубокой доочистки воды.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Литература

1. *Rehman M., Liu L., Wang Q., Saleem M.H., Bashir S., Ullah S., Peng D. // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. P. 18003–18016.*
2. *Фуфаева В.А., Филиппов Д.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 5. С. 24-29.*
3. *Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 163–169.*
4. *Филиппов Д.В., Фуфаева В.А., Шепелев М.В. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 397-402.*

ПЛАЗМЕННО-СОРБЦИОННЫЕ И ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Гусев Г.И., Гущин А.А., Квиткова Е.Ю., Бабурина Е.М., Шильке М.А.

ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет" 153000, Центральный федеральный округ, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, к. 218, grisha.gusev.05@mail.ru

Токсичные и устойчивые к окислению органические соединения представляют серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья населения [1]. Хлорированные фенолы (ХФ) относятся к группе приоритетных органических загрязнителей, повсеместно распространенных в окружающей среде [2]. Они высокотоксичны, обладают канцерогенными свойствами и устойчивы к биодegradации [3]. Одним из наиболее токсичных ХФ является 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) [3]. Источниками 2,4-ДХФ в окружающей среде являются производство хлорсодержащих гербицидов, органический синтез, свалки, мусоросжигательные заводы [3]. Качественно новым направлением в плазмохимических системах защиты окружающей среды, позволяющим существенно интенсифицировать процессы разложения органических соединений и снизить энергозатраты, является применение совмещенных плазменно-каталитических процессов (СПКП) [4]. Таким образом, изучение кинетики трансформации органических соединений (на примере 2,4-дихлорфенола, растворенного в воде) как под действием диэлектрического барьерного разряда (ДБР), так и в совмещенных плазменно-каталитических и плазменно-сорбционных процессах, а также сравнение констант скоростей деструкции данных систем, является актуальным.

Описание схемы экспериментальной установки ДБР, параметров обработки, а также методик определения концентрации 2,4-дихлорфенола и продуктов его деструкции приведено в работе [5]. В качестве катализатора в работе использовался Zr, нанесенный на вермикулит. Масса катализатора, помещаемого в зону горения плазмы, во всех экспериментах составляла 1 г. В качестве адсорбента в системе использовался вермикулит марки ВСТ Сорб. Время

контакта с разрядной зоной реактора τ_k изменялось в диапазоне приблизительно 1,2 – 2,9 с. Величины τ_k рассчитывались по формуле (1):

$$\tau_k = \frac{\pi D \cdot h \cdot L}{Q}, \quad (1)$$

где h , см² – толщина слоя жидкости при ламинарном течении в поле силы тяжести; $L = 8$ см – длина зоны разряда, Q , см³/с – скорость потока раствора.

Кинетические кривые деструкции 2,4-ДХФ (рис. 1), были обработаны в соответствии с соотношением, полученным в [5] и справедливым для реактора идеального вытеснения ($R^2 > 0.99$):

$$C = C_{in} \times \exp(-K \times \tau_r), \quad (2)$$

где C_{in} – концентрация 2,4-ДХФ на входе в реактор, мкмоль/л, C – концентрация 2,4-ДХФ на выходе из реактора, мкмоль/л, K – эффективная константа скорости разложения, с⁻¹.

Кинетические кривые (рис. 1) удовлетворительно описываются уравнениями псевдопервого порядка с эффективными константами скоростей $(0,36 \pm 0.04)$ и $(0,51 \pm 0.03)$ с⁻¹ при обработке модельных растворов без катализатора и с вермикулитом+Zr 5 % соответственно.

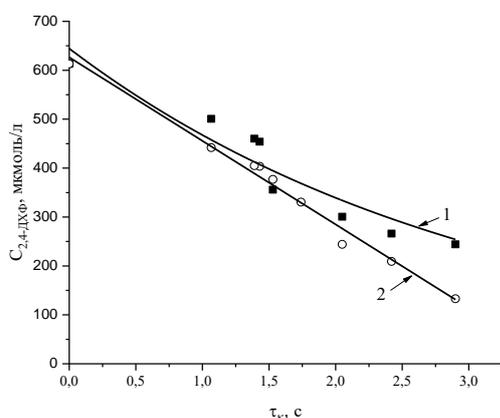


Рисунок 1 – Изменение концентрации 2,4-ДХФ от времени обработки в ДБР (1 – без катализатора, 2 – в присутствии вермикулита+Zr 5 %).

Скорости процесса разложения составили $11,64 \cdot 10^{17}$ и $8,16 \cdot 10^{17}$ см⁻³·с⁻¹ при обработке модельных растворов с катализатором в разрядной зоне и без него соответственно, а энергетические затраты – 0,017 и 0,012 молекул/100 эВ. Таким образом, использование вермикулита+Zr 5 % увеличивает как степень разложения (с 60 до 79 % при заданных параметрах обработки),

так и скорости, и энергетические вклады в процесс деструкции. Следует отметить, что при обработке водных растворов в СПКП наблюдалось также увеличение степени минерализации исходного соединения, которое в максимуме составляет

80 % (что в 1,3 раза выше, чем при обработке в ДБР без вермикулита+Zr 5 %), что подтверждается как снижением в системе после обработки содержания общего органического углерода, так и увеличением концентрации диоксида и монооксида углерода на выходе из реактора в газовой фазе.

Полученные результаты показывают, что 2,4-ДХФ разрушается в СПКП достаточно эффективно (эффективность деструкции достигает 79 %), в системе наблюдается синергетический эффект воздействия, который существенно увеличивает экологические параметры процесса очистки сточных вод.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-3784.2022.1.3).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Литература

1. *Hoseini S.N., Pirzaman A.K., Aroon M.A., Pirbazari A.E.* Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol by Co-doped TiO₂ (Co/TiO₂) nanoparticles and Co/TiO₂ containing mixed matrix membranes. *J. Water Process Eng.* 2017. V. 17. P. 124-134.
2. *Wang Y., Zhang J.-X., Ren H.-J., Wang Y., Pan H.-Y., Zhang L.-Y.* Phytoremediation potentiality of garlic roots for 2, 4-dichlorophenol removal from aqueous solutions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2015. V. 99. N 8. P. 3629-3637.
3. *Angelini V.A., Agostini E., Medina M.I., González P.S.* Use of hairy roots extracts for 2, 4-DCP removal and toxicity evaluation by *Lactuca sativa* test. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014. V. 21. N 4. P. 2531-2539.
4. *Butman M.F. et al.* Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO₂-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution // *Catalysts*. – 2020. – V. 10. – №. 4. – P. 359.
5. *Gushchin A.A. et al.* Destruction of 2,4-Dichlorophenol in Water Solution Using a Combined Process of Sorption and Plasma Exposure to DBD // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2021. – V. 41. – №. 1. – P. 421-4.

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ЛИТИЯ

Гордиенко П.С.¹, Пашина Е.В.¹, Ярусова С.Б.¹, Зарубина Н.В.²,
Будницкий С.Ю.², Нехлюдова Е.А.¹, Буланова С.Б.¹

¹ Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), Россия, 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

² Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН), Россия, 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

yarusova_10@mail.ru

Природные и синтетические силикаты и алюмосиликаты являются одними из востребованных минералов, широко применяемых в качестве сорбентов токсичных веществ в жидких и газовых средах [1, 2]. Ранее авторами работы были исследованы наноструктурированные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к ионам Cs⁺ и Sr²⁺. Показано, что данные соединения характеризуются высокими значениями сорбционной емкости по отношению к ионам Cs⁺ (0.822 – 4.2 ммоль·г⁻¹) [3-5].

Целью данной работы является определение кинетических и термодинамических параметров процесса сорбции ионов Cs⁺ из водного раствора хлорида цезия синтетическим алюмосиликатом лития LiAlSi₃O₈·4.7H₂O, полученным в многокомпонентной системе LiOH–AlCl₃·6H₂O–SiO₂·nH₂O–H₂O.

Синтез алюмосиликата литиевой формы с заданным соотношением Si/Al проводили согласно реакции:



К предварительно полученному раствору жидкого литиевого стекла с силикатным модулем, равным 1.5, при постоянном перемешивании добавляли раствор хлорида алюминия. Полученный осадок алюмосиликата лития отделяли от раствора через фильтр «синяя лента», промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ионы и сушили при температуре 110°C.

Опыты по кинетике сорбции ионов Cs⁺ проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400, и температурах 30 и 60°C

из водных растворов хлорида цезия без солевого фона с начальной концентрацией ионов Cs^+ $3.35 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ в интервале от 3 до 20 мин.

Согласно данным рентгенофазового и термогравиметрического анализа, энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода, продукт синтеза является рентгеноаморфным (соотношение $Si/Al=3$), содержит 21.6% связанной кристаллизационной воды и соответствует формуле $LiAlSi_3O_8 \cdot 4.7H_2O$. Удельная поверхность образца $132.0 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

На рис.1 приведены кинетические кривые сорбции ионов Cs^+ алюмосиликатом лития при температурах 30 и 60°C.

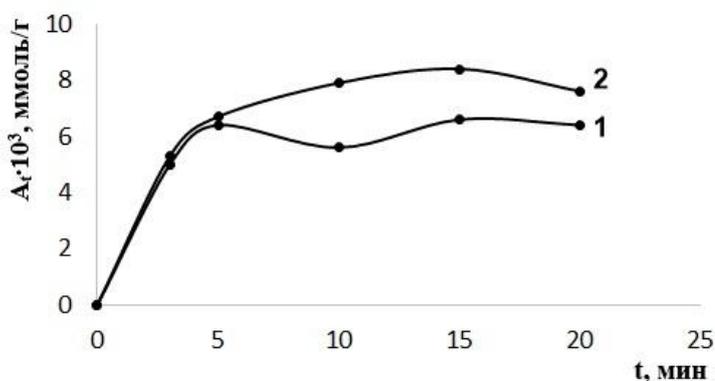


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Cs^+ алюмосиликатом лития: 1 – 30°C и 2 – 60°C

Как видно из представленных кинетических кривых, сорбционная емкость достигает максимума в течение 10 минут, возрастая с повышением температуры.

Для описания кинетики топохимических реакций, к которым относятся и исследуемый процесс, использовано уравнение, обоснованное в работе [6]:

$$A_t = A_m \cdot k \cdot t \cdot \frac{1}{1 + k \cdot t}, \quad (1)$$

где k – константа, имеющая размерность $(\text{время})^{-1}$; t – время сорбции; A_t и A_m – текущее и максимальное значение сорбционной емкости.

Для определения константы k и A_m уравнение (1) преобразовано в уравнение прямой вида ($y=a+bx$):

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{k \cdot t \cdot A_m}, \quad (a=1/A_m; b=1/(A_m \cdot k)) \quad (2)$$

Получены линейные уравнения кинетики для различных температур сорбции: $y=154.02x+150.45$, $R^2=0.8313$ (30°C); $y=227.69x+108.91$, $R^2=0.9291$ (60°C), и из уравнений определены значения k , которые равны 0.98 и 0.478 мин^{-1} для соответствующих температур. Рассчитанные значения максимальной сорбционной емкости A_m составляют $6.65 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ для 30°C и $9.2 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ для 60°C .

Зная константы процесса сорбции при двух температурах ($K_{t1}=0.98 \text{ мин}^{-1}$, $K_{t2}=0.478 \text{ мин}^{-1}$), по уравнению Аррениуса определена энергия активации процесса сорбции данным сорбентом:

$$\ln (K_{t1} / K_{t2}) = (Q/R) \cdot (1/T_2 - 1/T_1) \quad (3)$$

где Q – энергия активации, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, R – газовая постоянная, $8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Энергия активации процесса сорбции, рассчитанная по экспериментальным данным, равна $19.98 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Установлено, что процесс сорбции данным сорбентом в исследуемом диапазоне температур сопровождается незначительным изменением энтропии системы $\Delta S = -0.014 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, энтальпии $\Delta H = -11.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и свободной энергии $\Delta G = -7.28 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Финансирование и благодарности

Анализ растворов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой выполнен в ЦКП Приморский центр локального, элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН на спектрометре Agilent 8800 (Agilent Technologies, США).

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 22-03-460-05. Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0002.

Литература

1. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптакоев В.О. Современные сорбционные материалы для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия и стронция // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 80-89. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-4-80-89

2. *Voronina, A.V., Blinova, M.O., Kulyaeva, I.O. et al.* Sorption of cesium radionuclides from aqueous solutions onto natural and modified aluminosilicates // *Radiochemistry*. 2015. Vol. 57. P. 522-529. **DOI:** 10.1134/S1066362215050124
3. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Железнов В.В., Зарубина Н.В., Буланова С.Б.* Сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата калия // *Радиохимия*. 2014. Т.56. № 6. С. 518-523.
4. *Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Панасенко А.Е., Баринов Н.Н., Земнухова Л.А.* Сорбционные свойства алюмосиликатов натрия и калия из щелочных гидролизатов соломы риса // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. № 2. С. 278-283. **DOI:** 10.1134/S0044453719020341
5. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Слободюк А.Б., Нехлюдова Е.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Курявый В.Г., Полякова Н.В., Паротькина Ю.А.* Синтез алюмосиликатов кальция из наноструктурированных синтетических цеолитов Na-формы и исследование их сорбционных свойств // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67. № 9. С. 1258-1265. **DOI:** 10.31857/S0044457X22090045
6. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Жевтун И.Г., Василенко О.С.* Уравнение кинетики сорбции ионов тяжелых металлов на синтетических алюмосиликатах // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. № 11. С. 1724-1730. **DOI:** 10.1134/S0044453719110128

ВЛИЯНИЕ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ КСЕНОНА И АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Москвитин Л.В.^{1,2}, Магомедбеков Э.П.¹, Слесаренко С.В.², Арсентьев М.А.², Кошкина О.А.³, Рындя С.М.⁴, Трахтенберг Л.И.³, Смолянский А.С.¹

*¹Кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии
РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия*

²ООО «Квант Р», 125319, Москва, Россия

*³Лаборатория функциональных наноматериалов ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова
РАН, 119991, Москва, Россия*

*⁴Лаборатория комплексной технологии полупроводниковых приборов
НИЯУ «МИФИ», 115409, Москва, Россия*

*Автор, отвечающий за переписку: Москвитин Л.В.,
levmoskvitin@gmail.com*

Создание технологий высокотемпературной радиационной модификации политетрафторэтилена (ПТФЭ) вызывает необходимость изучения оптических характеристик терморadiационно-модифицированного ПТФЭ (ТРМ-ПТФЭ) для обоснования возможности применения вновь разработанного материала в элементах оптических схем, фотолитографии [1, 2]. Цель исследования состояла в изучении методами оптической и инфракрасной (ИК) спектроскопии изменений оптических характеристик ТРМ-ПТФЭ, подвергнутого воздействию потоков ионов ксенона с энергией ~ 1 МэВ/нуклон до флюенсов $10^8 - 10^{11}$ см⁻².

Методика терморadiационной модификации ПТФЭ посредством совместного воздействия гамма-излучения ⁶⁰Со и высоких температур (323 - 350°С) описана ранее [1]. Из полученных пластин ТРМ-ПТФЭ далее были получены методом микрофрезерования плёнки толщиной 20 мкм, которые были использованы для ионно-лучевой обработки. Радиационное воздействие потоками ионов Хе осуществляли на ускорителе У-400 в Лаборатории ядерных реакций имени Г.Н. Флёрва в Объединённом институте ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ, Дубна, Московская область). Регистрацию оптических и инфракрасных (ИК) спектров ионно-облученных плёнок ТРМ-ПТФЭ осуществляли через месяц после проведения облучения ионами Хе.

Посредством обработки оптических спектров исходных и ионно-облученных плёнок ТРМ-ПТФЭ в рамках теории оптических свойств аморфных

полупроводников Урбаха с использованием уравнения Гаука были рассчитаны значения ширины запрещённой зоны E_g в случае прямого разрешённого электронного перехода [2].

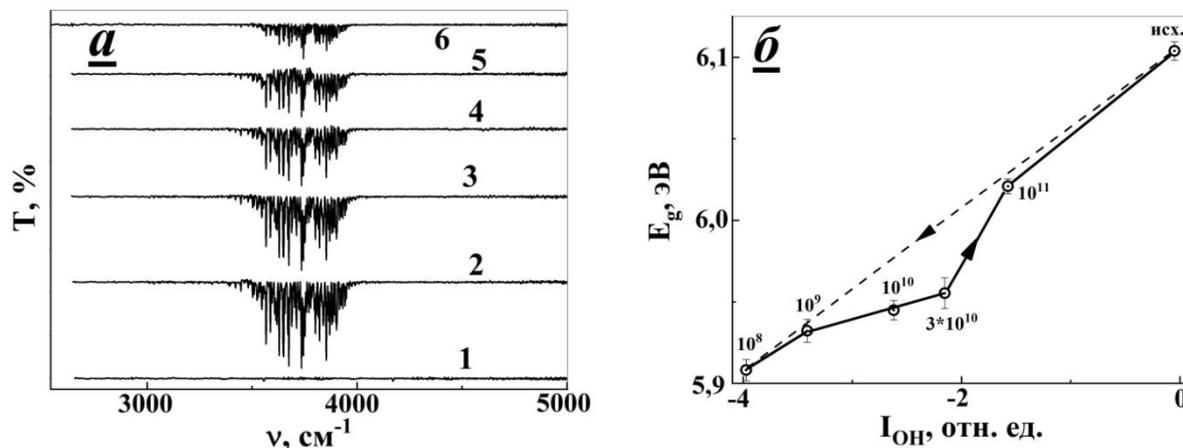


Рис. 1. Изменение интенсивности вращательной подвижности молекул воды в зависимости от флюенса ионов ксенона: 0 (1), 10^8 (2), 10^9 (3), 10^{10} (4), $3 \cdot 10^{10}$ (5) и 10^{11} см⁻² (6) (а) и ширины запрещённой зоны E_g от интенсивности вращательной компоненты колебательного спектра физически адсорбированной воды и гидроксильных групп (б) в терморadiационно-модифицированном политетрафторэтилене

Воздействие ионизирующего излучения приводит к уменьшению E_g . Этот эффект особенно заметен в области флюенсов $\sim 10^8$ см⁻². С ростом величины флюенса разница между E_g исходного и ионно-облученного ТРМ-ПТФЭ уменьшается, и при 10^{11} см⁻² значения энергии электронного перехода для обоих полимеров практически совпадают.

В области 3200 – 4200 см⁻¹ ИК спектров ионно-облученных образцов ТРМ-ПТФЭ обнаружено появление колебательно-вращательных спектров физически адсорбированной воды и гидроксильных групп (рис. 1, а) [3]. При этом в ИК спектре исходного полимера эти полосы отсутствуют. Природа обнаруженных радиационно-индуцированных изменений ИК спектра ТРМ-ПТФЭ может быть связана с сорбцией атмосферной влаги в латентные треки (ЛТ) ионов ксенона в процессе пострадиационного хранения на воздухе при комнатной температуре.

Изменение ширины запрещённой зоны плёнок ТРМ-ПТФЭ, облученных различными флюенсами ионов ксенона в зависимости от интенсивности вращательной компоненты (ВК) ИК спектра физически адсорбированной воды и

гидроксильных групп является немонотонным (рис. 1, б). Максимальное уменьшение E_g на величину $\sim 0,2$ эВ наблюдается на начальных стадиях облучения. Увеличение флюенса сопровождается снижением интенсивности ВК и увеличением ширины запрещённой зоны вплоть до значений, характерных для необлученного полимера (рис. 1 а, б).

Предположено, что снижение интенсивности ВК может быть связано с процессами кластеризации молекул адсорбированной воды, которые особенно усиливаются в области флюенсов, соответствующих перекрытию ЛТ (от $3 \cdot 10^{10}$ до 10^{11} см⁻²), а также реакций с фторкарбонильными группами и пероксидными макрорадикалами, образующимися в процессе облучения ТРМ-ПТФЭ, которые приводят к образованию СООН групп [1].

Финансирование и благодарности

Настоящее исследование проведено при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (Государственное задание FSSM-2020-0004), с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников». Авторы благодарят сотрудников Центра прикладной физики ЛЯР ОИЯИ, а именно Апеля П.Ю., Нечаева А.Н. и Иванова О.М. за помощь в организации и проведении облучения образцов плёнок ТРМ-ПТФЭ ускоренными ионами ксенона.

Литература

1. A.S. Smolyanskii, E.D. Politova, O.A. Koshkina, M.A. Arsentyev, P.P. Kusch, L.V. Moskvitin, S.V. Slesarenko, D.P. Kiryukhin, L.I. Trakhtenberg. *Polymers* (2021) **13**, 3679.
2. R. Kumar, S. Asad Ali, A.K. Mahur, H.S. Virk, F. Singh, S.A. Khan, D.K. Avasthi, R. Prasad *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* (2008) **266**, 1788.
3. Dubey G., Lopinski G.P., Rosei F. *Appl. Phys. Lett.* (2007) **91**, 232111.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Sr^{2+} СИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ

***Ярусова С.Б., Панасенко А.Е., Гордиенко П.С., Нехлюдова Е.А.,
Паротькина Ю.А.***

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), Россия, 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159
yarusova_10@mail.ru*

Силикаты $\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$ и гидросиликаты $\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ кальция различного состава и структуры (например, 11 Å тоберморит, тобермориты с различным содержанием Al^{3+} , ксонотлит, волластонит) широко исследуются с позиции их применения для сорбции и иммобилизации стронция. Ранее авторами данной работы получены данные по сорбции ионов Sr^{2+} силикатами кальция, полученными из различных компонентов, при обычных условиях ($t=20$ °C) и в условиях автоклавного синтеза ($t=220$ °C) [1–3].

Целью данной работы является исследование влияния температуры на кинетику извлечения ионов Sr^{2+} силикатами кальция, полученными в различных многокомпонентных системах, в том числе с использованием отходов растительного производства (соломы риса) в качестве источника кремния.

Опыты по кинетике сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400, и температуре 20, 40 и 60°C из водных растворов хлорида стронция ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) без солевого фона с начальной концентрацией ионов Sr^{2+} $1.22 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ) в интервале от 1 до 180 мин.

Содержание ионов Sr^{2+} в исходном растворе и фильтратах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo Scientific, США) по аналитической линии 460.7 нм.

В табл.1. приведены данные по исследуемым многокомпонентным системам и фазовому составу осадков, формирующихся в данных системах, а также параметры уравнения Ленгмюра, полученные при анализе изотерм сорбции ионов Sr^{2+} в статических условиях из водных растворов хлорида стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с

концентрацией ионов Sr^{2+} от 1 до 200 $\text{мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ при соотношении Т:Ж, равном 1:400, и температуре 20°C [1–3].

Как видно из представленной таблицы, кристаллические фазы силикатов кальция образуются только в результате автоклавного синтеза при 220°C. Образец, полученный при данных условиях, характеризуется наибольшей величиной сорбционной емкости по отношению к ионам Sr^{2+} . В составе осадков, образующихся без автоклавной обработки, помимо аморфной фазы, присутствует кристаллическая фаза кальцита CaCO_3 , образование которого связано с карбонизацией реакционной системы.

Таблица 1.

Фазовый состав, удельная поверхность продуктов синтеза в различных системах и при различных условиях (образцы после сушки при температуре 85°C) и параметры уравнения Ленгмюра при сорбции ионов Sr^{2+}

№ п/п	Система и условия синтеза	Фазовый состав	Удельная поверхность, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	Параметры уравнения Ленгмюра		
				A_{max} , $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	k , $\text{л}\cdot\text{ммоль}^{-1}$	R^2
1	$\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$, 20 °C	Аморфная фаза, кальцит CaCO_3	105.9	0.24	3.9	0.9389
2	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-KOH}\text{-H}_2\text{O}$, 220 °C (автоклав)	Аморфная фаза, волластонит CaSiO_3 моноклинной модификации; гидросиликат кальция $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}\cdot x\text{H}_2\text{O}/1.5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, тоберморит 9 Å $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	146.4	0.31	1.02	0.9984
3	Щелочной экстракт соломы риса – CaCl_2 , 90 °C	Аморфная фаза, кальцит CaCO_3	393.9 (по метиленовому синему)	0.26	2.1	0.9896

На рис.1 приведены кинетические зависимости сорбции ионов Sr^{2+} силикатом кальция, полученным в автоклавных условиях (образец 2 согласно таблице). Как видно из представленного рисунка, время достижения равновесия

при всех температурах не превышает 30 мин, однако при 60°C наблюдается некоторое снижение предельной сорбционной емкости. Можно предположить, это связано с компонентами сорбента, в частности, с наличием частично непрореагировавшего сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворимость которого при повышении температуры снижается.

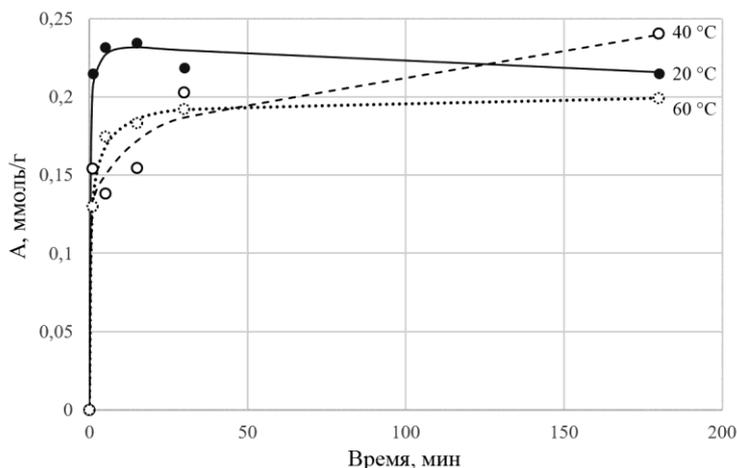


Рис. 1. Кинетические зависимости сорбции ионов Sr^{2+} силикатом кальция (образец 2) при различных температурах: 1 – 20°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C

Для образцов, полученных без автоклавной обработки, данные опубликованы ранее. В случае образца 1 при различных температурах значительных изменений в кинетике извлечения Sr^{2+} не наблюдается, предельная сорбционная емкость повышается от 0.25 до 0.262 ммоль/г. Для сорбента из рисовой соломы сорбционная емкость достигает максимума в (~ 0.22 ммоль/г) течение 5 мин, после чего наблюдается ее некоторое уменьшение (до 0.16-0.18 ммоль/г в зависимости от температуры), которое может быть связано как с присутствием органической составляющей в составе сорбента, так и с изменением pH со временем.

Временные зависимости изменения сорбционной емкости проанализированы с привлечением уравнения Колмогорова – Ерофеева:

$$\alpha = 1 - [\exp(-k \cdot t^n)], \quad (1)$$

где α – степень прохождения реакции катионного обмена в процессе сорбции; k – константа, характеризующая скорость реакции; t – время сорбции; n – порядок реакции.

Полученные кинетические данные анализировали и в соответствии с уравнением кинетики, предложенным в работе [4]:

$$\alpha_t = \alpha_m \cdot K \cdot t \cdot \left[\frac{1}{(1 + k \cdot t)} \right], \quad (2)$$

где k – константа (время⁻¹), α_t – сорбционная емкость в момент времени t , α_m – максимальная сорбционная емкость, t – время сорбции.

Графически определена энергия активации процесса сорбции ионов Sr^{2+} (табл.2) по найденным величинам $\ln k$ из температурных зависимостей, согласно уравнению Аррениуса, в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - Q/RT, \quad (3)$$

где Q – энергия активации; R – газовая постоянная (8.3145 Дж·моль⁻¹·К⁻¹); T – температура.

Таблица 2.

Значения энергии активации Q , рассчитанные по уравнению Колмогорова-Ерофеева и по уравнению (2)

Образец	Q , кДж·моль ⁻¹	
	По уравнению Колмогорова-Ерофеева	В соответствии с уравнением (2)
1	0.44	7.5
2	2.4	8.7
3	0.96	11.4

Как видно из представленной таблицы, значение энергии активации процесса сорбции, рассчитанное по экспериментальным данным в соответствии с уравнением Колмогорова-Ерофеева, находится в диапазоне 0.44–2.4 кДж·моль⁻¹, а по уравнению (2) – в диапазоне 7.5–11.4 кДж·моль⁻¹. Это довольно низкие величины, и характерной особенностью таких процессов является незначительное изменение скорости реакции катионного обмена с изменением температуры, что и подтверждено экспериментами.

Финансирование и благодарности

Регистрационные номера тем в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 22-03-460-05 и 22-03-460-07. Работа

выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0002.

Литература

1. Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Сомова С.Н., Гордиенко П.С., Паротькина Ю.А. Силикатный сорбент из рисовой соломы // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийская конференция с международным участием (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина), 18-22 октября, 2021, Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2021. – С. 187-190.
2. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Нехлюдова Е.А., Перфильев А.В., Будницкий С.Ю., Зарубина Н.В., Паротькина Ю.А., Драньков А.Н., Буланова С.Б., Иваненко Н.В. Исследование сорбции стронция аморфным силикатом кальция // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1251–1257. **DOI:** 10.31857/S0044457X22090197
3. Балыбина В.А., Нехлюдова Е.А., Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Полякова Н.В. Сорбция ионов Co^{2+} и Sr^{2+} силикатами кальция // XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тез. докл., Нижний Новгород, 19–21 апреля 2022 г. – Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2022. С.268.
4. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Жевтун И.Г., Василенко О.С. Уравнение кинетики сорбции ионов тяжелых металлов на синтетических алюмосиликатах // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1724–1730. **DOI:** 10.1134/S0044453719110128

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА КОБАЛЬТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ, И КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ФЕРРИТ КОБАЛЬТА/НОНТРОНИТ

Куркин Н.А.¹, Томина Е.В.^{1,2}, Волков А.С.¹, Конкина Д.А.¹, Дорошенко А.В.¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», 394018, Воронеж, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», 394087, Воронеж, Россия
E-mail; kurkin.nik@yandex.ru

В настоящее время для современной промышленности необходима разработка новых, более дешёвых, но не менее эффективных катализаторов. В качестве таких каталитических систем можно использовать ферриты [1].

В данной работе исследовались каталитические свойства феррита кобальта и его смесей с нонтронитом в отношении пероксида водорода (Реакция Фентона) в реакции разложения красителя метиленового синего. Синтез феррита кобальта и композитов осуществляли способом, описанным в статье [2].

Для исследования каталитических свойств феррита кобальта готовили реакционный раствор содержащий: 0,025 г/л метиленового оранжевого и 10 масс.% перекиси водорода. Для поддержания рН на постоянном уровне 4,5 в ходе реакции в раствор добавляли ацетатный буфер. Масса катализатора феррита кобальта составляла 0,2500 г. Измерение концентрации метиленового оранжевого после начала реакции проводили на спектрофотометре ПЭ-5400УФ через равные интервалы времени. Перед измерением оптической плотности реакцию останавливали, удаляя из реакционной смеси катализатор. Кинетические кривые приведены на рисунке 1.

Таким образом, установлено, что композитный материал обесцвечивает раствор быстрее, чем чистый феррит кобальта, но немного медленнее, чем чистый нонтронит. Однако синтезированный композит обладает магнитными свойствами, а значит, становится возможным его удаление из реакционной смеси внешним

магнитным полем, что существенно упрощает очистку реакционной смеси от катализатора.

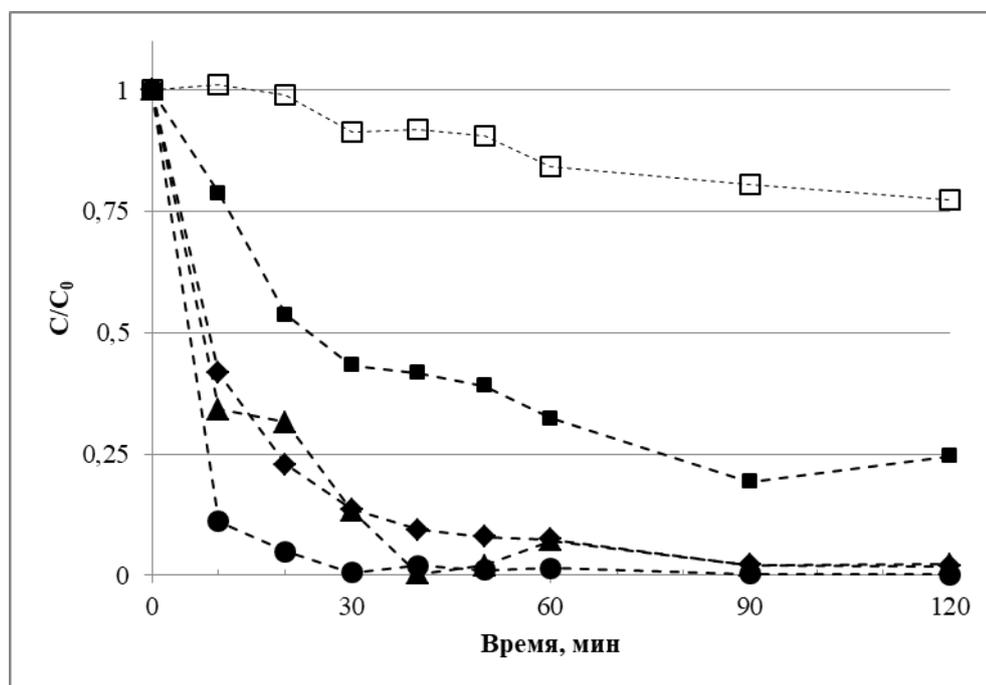


Рис. 1. Изменение концентрации красителя в ходе проведения реакции. □ – контрольный образец без использования катализаторов, ■ – 100% феррит кобальта, ◆ – композит: 20% феррита кобальта 80% нонtronита ▲ – композит: 10% феррита кобальта 90% нонtronита ● – 100% нонtronит

Финансирование и благодарности

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Литература

1. T. Tatarchuk, A. Shyichuk, I. Trawczyńska, I. Yaremiy, A.T. Pędziwiatr, P. Kurzydło, F.B. Bogacz, R Gargula, Spinel cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for H₂O₂ decomposition: Synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation *Ceram. Int.* (2020), **46**, 27517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243>.
2. Н.А. Ходосова, Е.В. Томина, Л.И. Бельчинская, А.В. Жабин, А.С. Волков, Н.А. Куркин, Физико-химические характеристики нанокompозитного сорбента нонtronит /CoFe₂O₄ Сорбционные и хроматографические процессы (2021), **21**, 520. DOI: [10.17308/sorpchrom.2021.21/3636](https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3636).

ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ ФЕРРИТА ЦИНКА МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Куркин Н.А.¹, Конкина Д. А.¹, Томина Е. В.^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», 394018, Воронеж, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», 394087, Воронеж, Россия
E-mail; kurkin.nik@yandex.ru

Синтетические красители являются устойчивыми загрязнителями и представляют собой серьезную экологическую опасность при попадании в водоемы. Существуют различные методы очистки сточных вод, среди которых наиболее эффективными считаются деструктивные методы, в которых очистка от токсикантов осуществляется посредством окисления загрязняющих веществ озоном, кислородом или пероксидом водорода [1].

Для окислительной деструкции красителя метиленового синего в работе в качестве катализатора рассматривается нанопорошок феррита цинка $ZnFe_2O_4$. Феррит цинка обладает каталитической активностью в реакции разложения пероксида водорода, приводящей к образованию высокорекреационных частиц, способных эффективно окислять молекулы органических загрязнителей.

Для оценки каталитической активности $ZnFe_2O_4$ готовили реакционный раствор, содержащий 0,03 мг/мл метиленового синего и 10 % масс. пероксида водорода. Уровень pH раствора 4,5 поддерживали ацетатным буферным раствором. Предварительную активацию катализатора осуществляли микроволновым излучением мощностью 700 Вт в течение 7 минут. В реакционный раствор объемом 15 мл добавляли 0,25 г активированного феррита цинка и через каждые 30 минут фиксировали измерения оптической плотности раствора на фотоколориметре (ПЭ-5400УФ Экрос) [2].

Кинетические кривые окислительной деструкции метиленового синего представлены на рис. 1.

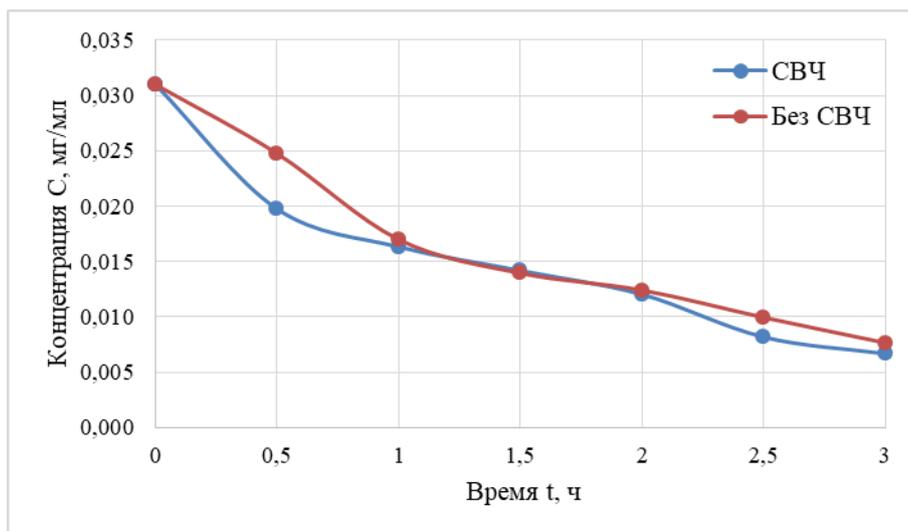


Рис. 2. Кинетические кривые сравнения разложения метиленового синего с катализатором с и без микроволнового излучения.

Установлен эффект предварительной активации феррита $ZnFe_2O_4$ микроволновым излучением в реакции каталитического разложения метиленового синего пероксидом водорода, связанный, по-видимому, с магнитными свойствами ферритов со структурой шпинели.

Финансирование и благодарности

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Литература

1. Г. Дамодхар, Г. Прабир, Удаление органических соединений, присутствующих в сточной воде, в усовершенствованных процессах электрохимического окисления (обзор) *Электрохимия*. (2019), **55**, 771. DOI: 10.1134/S0424857019050050.
2. Е.В. Томина, Н.А. Куркин, Д.А. Конкина, Наноразмерный катализатор $ZnFe_2O_4$ для очистки сточных вод от красителей окислительной деструкцией *Экология и промышленность России*. (2022), **26**, 17. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-5-17-21

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ В УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Никитин К.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, 153000
prozorovda@mail.ru*

Разработка научных основ теории предвидения каталитического действия является основной задачей науки о катализе. Закономерности адсорбции реагирующих веществ во многом определяют скорость и селективность каталитических реакций. Расширение областей применения теории адсорбции в исследованиях кинетики и механизмов гетерогенно-каталитических процессов является приоритетными направлениями развития теории катализа сформулированными Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS. При рассмотрении и создании моделей реакций гидрогенизации в основном рассматривают величины и термодинамические характеристики адсорбции водорода, и значительно реже его акцептора.

В работе исследовали катализаторы наиболее распространенных процессов с участием водородсодержащих газов: жидкофазная гидрогенизация, метанирование, синтез метанола, гидроочистка светлых нефтепродуктов. При проведении перечисленных процессов в промышленности и лабораторной практике широко применяются катализаторы на основе Ni, Cu, Co, Mo (массивные и нанесенные на различные подложки). Методики синтеза катализаторов, как правило, во многом схожи, отличие есть в последовательности и условиях проведения отдельных стадий. Условия активации катализатора отличаются лишь температурой и давлением водорода в системе. Однако, катализаторы на основе Ni, Cu, Co, Mo проявляют высокую активность, в зависимости от условий синтеза, лишь в одной из рассматриваемых реакций. Отличие в структуре катализаторов, при однотипном химическом составе, в основном заключается в величинах удельной поверхности, параметрах пористой структуры, размерах областей когерентного рассеяния, межплоскостных расстояний. Цель настоящей работы заключалась в поиске корреляций структуры

катализаторов реакций с участием водорода (жидкофазная гидрогенизация, метанирование, синтез метанола, гидроочистка светлых нефтепродуктов) и их адсорбционных свойств с активностью и селективностью.

В работе был проведен целый комплекс эксперимента направленного на установление параметров адсорбции водорода: адсорбционная калориметрия, химическое обезводораживание, ИК-спектрометрия, комплекс синхронного термического анализа и масс-спектрометрии. Каталитические системы были синтезированы по методикам [1,2,3], также в работе использовали промышленные образцы катализаторов ведущих мировых производителей. Активность и селективность были исследованы на каталитических реакторах периодического и непрерывного действия, условия проведения активации катализатора и реакций соответствовали промышленным.

Обобщенные данные по итогам всего комплекса исследований представлены в таблице.

Оптимальные характеристики катализаторов реакций с участием водородсодержащих газов

	Конверсия природного газа	Метанирование	Синтез метанола	Гидроочистка светлых нефтепродуктов	Гидрогенизация		Показатель
					<300 а.е.м.	>300 а.е.м.	
	16	28	44	173	150-300	300-1000	Молекулярная масса восстанавливаемых соединений
Увеличение молекулярной массы восстанавливаемых соединений на выбранном катализаторе →							
	15.5	30	76	100	100-150	>200	$S_{уд}$, м ² /г
	<10	10÷20	5÷10	20÷30	30÷50	>50	D, нм
	2.08	3.35	2.31	2.63	2.09÷2.45	2.03	d, нм
	46.2	33.3	14.3	10.5	14÷45	14.2	ОКР, нм
	Me – H ₂	Me – H ^{δ+}	Me – H ^{δ-}	Me – H ^{δ-}	Me – H ^{δ+} Me – H ^{δ-} Me – H ₂	Me – H ^{δ+} Me – H ^{δ-} Me – H ₂	Связанный водород
	0.268	0	0	0.0026	0.635	6.83	Активность,* см ³ ·г ⁻¹ ·мин ⁻¹
max	850		385	300	250	650	T(десорбции водорода), К
min	800	<80	30	25	25	20	
	>1073	673÷873	250÷300	240÷360	>400	>400	T(активации), °C
Формы адсорбированного водорода Me – H ^{δ-} атомарный ионизированный Me – H ^{δ+} атомарный неионизированный Me – H ₂ молекулярный водород							

Были выявлены оптимальные показатели, которыми должны обладать катализаторы различных реакций с участием водорода в зависимости от

молекулярных масс акцептора водорода. На основании данных адсорбционного эксперимента были разработаны принципиальные схемы синтеза катализаторов, реакций с участием водорода, с заданными параметрами структуры и активности.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). План работ согласован с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2022 (№20-03-460-22).

Литература

1. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Сухачев Я.П., Чельшева М.Д. Способ получения скелетного никелевого катализатора для гидрирования непредельных органических соединений Пат. РФ 2669201, опубл. 09.10.2018. Бюл. №28.
2. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации Пат. РФ 2604093. заявл. 09.10.2015; опубл. 14.10.2016. Бюл. №34. 9с.
3. Вайль Ю.К., Попов С.А., Ростанин Н.Н., Фалькевич Г.С. Катализатор гидропереработки и способ гидропереработки нефтяного сырья с его использованием Пат. РФ 2 109 563. заявл. 27.12.1996; опубл. 27.04.1998. 11с.

СОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ПРИРОДНЫМ ГЕЙЛАНДИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Пожидает Ю.Н., Николаенко Р.А.

*ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83
chugunovsasha1996@yandex.ru*

По прогнозам, ограниченный доступ к данным ресурсам к 2050 г. будут ощущать на 3,3 млрд. человек больше, в сравнении с 2000 г. [1]. Данное обстоятельство связано не только с географическими факторами неравномерного распределения водных ресурсов, но и ростом населения, урбанизацией и площади орошаемых земель, что резко увеличивает спрос на водные ресурсы. Одной из важнейших экологических проблем является загрязнение сточных и поверхностных вод промышленными, сельскохозяйственными и бытовыми отходами, содержащие ионы тяжелых металлов, в частности никеля(II).

В исследовании [2] изучались донные отложения как поглотителя соединений ТМ питьевой воды реки Сянцзян Китая. Установлено, что источником ионов никеля(II) являются промышленные сточные воды и отходы выплавки минералов. Результаты исследования [3] выявили сильное загрязнение рисовых полей никелем в результате горнодобывающей деятельности. В исследовании [4] воды из реки Виейра в Бразилии оценивались на предмет загрязнения тяжелыми металлами. Установлено, что сброс сточных вод из города Монтез существенно увеличивал концентрацию никеля в воде реки Виейра, а также в почвах и кормовых травах. Исследование [5] включало сезонное изучение концентраций никеля в воде из девяти различных рек в бассейне озера Пончартрейн в США. Содержание никеля весной было выше, чем летом. Исследование [6] показало наличие никеля в сточных водах свалок Дании. Городские

бытовые отходы также стали причиной загрязнения никелем реки Крати в Италии [7].

В работе [8] проанализировано загрязнение воды тяжелыми металлами в Заливе Петра Великого в Японском море в 2015-2016 гг. Установлено, что на северо-восточном побережье залива концентрации никеля и нефтепродуктов превышают соответствующие значения ПДК. Было установлено, что речной сток является основным источником поступления загрязняющих веществ в воды залива. Результаты исследования [9] кислых (рН 2,9-3,4) шахтных вод, впадающих в р. Чусовая Пермского края, показали, что они загрязнены никелем, находящегося как в форме свободных ионов, так и в виде сульфатных комплексов. 6 апреля 2020 г. был утверждён План мероприятий по рекультивации отработанных угольных месторождений в рамках федерального проекта «Чистая страна» национального проекта «Экология». По заявлению Министерства природных ресурсов лесного хозяйства и экологии Пермского края, в Государственный реестр объектов накопленного вреда окружающей среде внесено 13 объектов угольного бассейна. В районе сброса водоочистных сооружений Байкальска концентрации никеля были повышены в 1,1 раза в сравнении с фоновыми значениями [10].

Длительное воздействие никеля, обладающего канцерогенными свойствами, может вызвать отек легких, пневмонию и дыхательную недостаточность, хронический бронхит, снижение массы тела, повреждение сердца и печени и аллергические реакции, дерматит.

Природные цеолиты, применяемые для очистки вод от тяжелых металлов, характеризуются относительно низкой сорбционной емкостью, и поэтому нуждаются в модифицировании.

Цель работы: исследование адсорбционной способности цеолита, модифицированного кремнийорганическим соединением, по отношению к

ионам Ni (II) в водных растворах. Объект исследования – гейландит кальция $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Природный гейландит фракции 0,5-1,0 мм, в нашем исследовании обрабатывали 10-12 %-ым раствором соляной кислоты при температуре 120-150 °С в течении 24 часов. Полученные активированные цеолиты модифицировали раствором 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида 1 %-ой концентрации в среде гексана при нагреве до 50 °С, перемешивании в течение 1 часа.

Фиксация модификатора на поверхности цеолита осуществляется путем гидролиза 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида, с образованием силанола и интермедиата с последующей их конденсацией с гидроксо-группами цеолита.

Адсорбционную емкость полученного цеолита определяли на модельных водных растворах спектрофотометрическим методом. Модификация кремнийорганическим соединением приводила к повышению адсорбционной способности природного цеолита по отношению к ионам Ni(II) в 28 раз, до 165,7 мг/г. Адсорбция идет благодаря химическому взаимодействию между ионами никеля(II) и азот- и серосодержащими группами тиосемикарбазидового фрагмента.

Литература

1. *Khilchevskiy V.* Global water resources: challenges of the 21st century // Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geography (2020). DOI: [10.17721/1728-2721.2020.76-77.1](https://doi.org/10.17721/1728-2721.2020.76-77.1)
2. *Huang Z. Liu C. Zhao X. Dong J. Zheng B.* Risk assessment of heavy metals in the surface sediment at the drinking water source of the Xiangjiang River in South China // Environmental Sciences Europe (2020). DOI: [10.1186/s12302-020-00305-w](https://doi.org/10.1186/s12302-020-00305-w)
3. *Kien C. N. Noi N. V. Son L. T. Ngoc H. M. Tanaka S. Nishina T. IWasaki K.* Heavy metal contamination of agricultural soils around a chromite mine in Vietnam // Soil Science and Plant Nutrition (2010). DOI: [10.1111/j.1747-0765.2010.00451.x](https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2010.00451.x)

4. Reis M. M. Santos L. D. T. da Silva A. J. de Pinho G. P. Rocha L. M. Heavy metals in soils and forage grasses irrigated with vieira river water, Montes Claros, Brazil, contaminated with sewage wastewater // Revista Ambiente e Agua (2020). DOI: [10.4136/ambi-agua.2440](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2440)
5. Zhang Z. Wang J. J. Ali A. DeLaune R. D. Heavy metal distribution and water quality characterization of water bodies in Louisiana's Lake Pontchartrain Basin, USA // Environmental Monitoring and Assessment (2016). DOI: [10.1007/s10661-016-5639-y](https://doi.org/10.1007/s10661-016-5639-y)
6. Christensen J. B. Jensen D. L. Christensen T. H. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater // Water Research (1996). DOI: [10.1016/S0043-1354\(96\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00091-7)
7. Ioele G. De Luca M. Grande F. Durante G. Trozzo R. Crupi C. Ragno G. Assessment of surface water quality using multivariate analysis: Case study of the crati River, Italy // Water (Switzerland) (2020). DOI: [10.3390/w12082214](https://doi.org/10.3390/w12082214)
8. Petukhov V. I. Petrova E. A. Losev O. V. Water Pollution by Heavy Metals and Oil Products in Uglovoi Bay in February 2010–2016 // Water Resources (2019). DOI: [10.1134/S0097807818050160](https://doi.org/10.1134/S0097807818050160)
9. Фетисофа Н.Ф. Исследование форм миграции металлов в реках, подверженных влиянию шахтных вод кизеловского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 1. С. 141-152.
10. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2014 году». Иркутск: Форвард, 2015. 328 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТРУКТУРЫ КАОЛИНИТА ХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

Бондаренко А.В.¹, Коростелева А.Д.¹, Петухова Г.А.², Дубинина Л.А.²

¹ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет», 398055, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д.30,

²ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», 119071, Россия, г. Москва, пр Ленинский, д. 31, к. 4
antonina.bondarenko@gmail.com

Каолинит, в отличие от глин монтмориллонитовой группы, не обладает значительными адсорбционными свойствами из-за жесткой алюмосиликатной структуры 1:1, однако запасы природного сырья этого минерала в европейской части РФ настолько значительны, что стимулируют поиски способов обработки материала, которые обеспечили бы формирование адсорбционного пространства в структуре каолинита. В литературе встречается информация, что широкоизвестная обработка минеральными кислотами (серной или соляной концентрацией порядка 10 -20% масс.) позволяет получить материал с удельной поверхностью, сравнимой с силикагелем (до 400 м²/г), однако наш многолетний опыт заставляет усомниться в эффективности данного метода и испытывать другие виды обработок.

В настоящем исследовании использовали каолинит Шулеповского месторождения Рязанской области, содержание которого в породе достигает 77-81 %. Каолинит обогащали седиментационным методом. При выборе метода формирования адсорбционного пространства было решено воздействовать на оба типа структурных слоев. Для воздействия на слой оксида кремния материал обрабатывали раствором гидроксида натрия и гидрокарбоната натрия в соотношении 4:1, в конце обработки пульпу подкисляли до pH 4-5, что обеспечивало осаждения оксида кремния на поверхность частиц каолинита. Чтобы формировать пространство разрушением слоя оксида алюминия на каолинит воздействовали серной кислотой, а образовавшийся сульфат алюминия разлагали термообработкой свыше 750 °С. Как упоминалось выше, каолинит довольно стоек к воздействию серной кислоты, поэтому использовали растворы

концентрацией 10 % масс и 60 % масс. Ниже образцы обозначены в соответствии со способом обработки: К – нативный каолинит, выделенный из породы; К-Щ – материал после щелочной обработки, К-10К и К-60К – материалы кислотной обработки. Изменение содержания структурообразующих оксидов в результате обработки (таблица 1) подтвердило предположение о воздействии на структурные слои каолинита, при этом высокое содержание оксида кремния в К-Щ обеспечивается дополнительным его осаждением при подкислении пульпы.

Таблица 1. Содержание структурообразующих оксидов

Образец	Содержание, % масс		Силикатный модуль
	Al_2O_3	SiO_2	
К	55,9	41,3	1,20
К-10	38,4	53,71	2,40
К-60	36,5	52,61	2,49
К-Щ	44,8	52,2	1,97

Для изучения адсорбционных свойств для всех образцов экспериментально построена изотерма адсорбции пара бензола (рисунок 1).

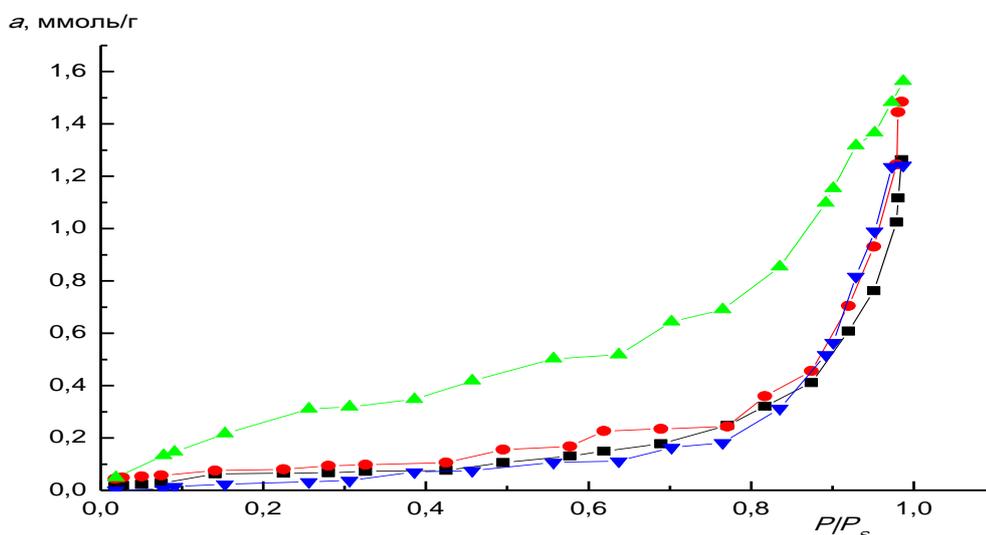


Рисунок 1. Изотермы адсорбции паров бензола образцами: К - ■, К-10К - ●, К-60К - ▲, К-Щ - ▼.

Обработка результатов в координатах уравнения Дубинина – Радужкевича позволила получить структурные характеристики материалов (Таблица 2).

Таблица 2. Параметры пористой структуры образцов

Образец АУ	Параметры микропор, определенные по уравнению Дубинина-Радушкевича			Объем мезопор V_{me} , см ³ /г	Предельный сорбционный объем V_s , см ³ /г
	W_0	E_0	x_0		
К	0,003	10,83	0,92	0,107	0,110
К-10К	0,006	14,81	0,67	0,124	0,130
К-60К	0,007	14,02	0,71	0,133	0,140
К-Щ	0	-	-	0,110	0,110

W_0 - объем адсорбционного пространства в микропорах, см³/г; E_0 , - характеристическая энергия адсорбции паров бензола, Дж/моль; x_0 - полуширина микропор, нм

Для определения удельной поверхности материалов использовали метод БЭТ и метод, применяемый для оценки площади поверхности силикагелей, результаты приведены в таблице 3. Содержание поверхностных функциональных групп по методу Боэма показано в таблице 4.

Таблица 3. Удельная поверхность образцов, м²/г.

Образец	Метод БЭТ		Метод жидкофазной адсорбции толуола в изооктане
	адсорбция пара бензола	адсорбция водяного пара	
К	14,5	143	128
К-10К	16,7	212	192
К-60К	71,0	206	160
К-Щ	9,6	305	224

Таблица 4. Содержание функциональных групп, мг-экв/г

Образец	Карбоксильные	Лактонные	Гидроксильные
К	1,2	-	1,8
К-10К	7	-	1,6
К-60К	6,6	0,2	2,4
К-Щ	0,8	-	1,6

Таким образом, результаты подтвердили перспективность использования каолинита для получения переходнопористого адсорбционно-активного материала.

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НАТРИЙ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОПОДОБНЫХ ГЛИН ПОДГОРЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ

Шайдорова Г.М.¹, Везенцев А.И.¹, Труфанов Д.А.¹, Соколовский П.В.²

¹ ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), 308015, г. Белгород, Россия

² ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), 119991, г. Москва, Россия

Шайдорова Галина Михайловна, e-mail shaydorova@bsu.edu.ru

Известно, что глины на основе монтмориллонита являются хорошим адсорбентом радиоактивных [1], тяжёлых металлов в ионной форме [2], и болезнетворных микроорганизмов [3] и характеризуются высоким значением коэффициента экономической эффективности, представляющим отношение сорбционной ёмкости к их цене.

Монтмориллонит – слоистый гидроалюмосиликат с разбухающей кристаллической решёткой типа 2:1, состоящей из двух кремнекислородных тетраэдров, между которыми находится гидроалюмоокислородный октаэдрический слой. Слои сочленяются вершинами тетраэдров и октаэдров. Катионы, находящиеся в октаэдрах и тетраэдрах, способны к замещению: в тетраэдрах возможно изоморфное замещение ионов Si^{4+} на Al^{3+} ; в октаэдрах – замена катиона Al^{3+} на Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Li^{+} и др. Отрицательный заряд нейтрализуется межслоевыми обменными катионами Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др [5].

В природных условиях преобладают монтмориллониты в Са-форме. Согласно научным исследованиям, сорбционная активность монтмориллонита повышается при замещении в межпакетных позициях катиона Ca^{2+} на Na^{+} [6-8].

Цель работы: изучение сорбционных свойств созданной формы глин, содержащих Na-монтмориллонит, по отношению к органическим красителям.

Использовали глины Подгоренского месторождения Воронежской области (Подгорное-1). Вещественный состав, структурно-морфологические и текстурные характеристики указанной глины описаны [4].

Натриевую форму монтмориллонита получали путём введения в суспензию нативной породы (5 масс.%) кальцинированной соды (4 масс.%) с последующим седиментационным обогащением и сушкой ($t=95\pm 3^\circ\text{C}$).

Количественное содержание монтмориллонита в природной глине, определённое по ГОСТ 28177-89 - $53,13 \pm 0,15$ масс.%. Однако, вследствие седиментационного обогащения массовое содержание монтмориллонита повысилось до $79,35\pm 0,14$ масс.%.

В результате модифицирования, произошло изменение параметров кристаллической решётки: для нативной формы Са-монтмориллонита $a = 5,16 \text{ \AA}$, $b = 8,94 \text{ \AA}$, $c = 15,02 \text{ \AA}$; для модифицированного монтмориллонита $a = 5,22 \text{ \AA}$, $b = 9,04 \text{ \AA}$, $c = 13,82 \text{ \AA}$, что позволило подтвердить получение Na-формы монтмориллонита.

Для анализа сорбционных свойств использовали метод определения максимальной адсорбции катионных (метиленовый голубой - МГ) и анионных (конго красный - КК) красителей по ГОСТ 4453-74 как наиболее быстрый и экономичный, позволяющий установить качественные и количественные характеристики адсорбента. Измерения проводили на спектрофотометре Micro Digital Nabi ($\lambda(\text{МГ})=664 \text{ нм}$, $\lambda(\text{КК})=499 \text{ нм}$, $l=10 \text{ мм}$).

По результатам анализа сорбционная ёмкость Na-модифицированной формы глины составила $4,02\pm 0,04$ ммоль/г по МГ и $1,45\pm 0,03$ ммоль/г по КК; в то время как адсорбционная ёмкость нативной глины - $2,24\pm 0,02$ ммоль/г по МГ и $0,78\pm 0,01$ ммоль/г по КК.

Таким образом, доказано повышение сорбционной активности, созданной Na-модифицированной формы глины (по сравнению с нативной) в 1,80 раза и в 1,86 раз по отношению к катионным (МГ) и анионным (КК) красителям, соответственно.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента для молодых ученых № 075-15-2022-642 (внутренний номер МК-2178.2022.4) от 13.05.2022 и в соответствии с планом Научного совета РАН по физической химии, регистрационный номер темы 22-03-460-12.

Литература

1. Милютин В.В., Везенцев А.И., Соколовский П.В., Некрасова Н.А. Сорбционные и хроматографические процессы (2014), Т.14, №5, с.879.
2. Воловичева Н.А., Везенцев А.И., Королькова С.В., Пономарева Н.Ф. Вода: химия и экология (2011), №9, С.51.
3. Везенцев А.И., Перистый В.А., Буханов В.Д., Перистая Л.Ф., Соколовский П.В., Ресснер Ф., Михайлюкова М.О., Грейш А.А. Журнал физической химии (2018), Т.92, № 9, С.1478.
4. Везенцев А. И., Али Кзар Даилал, Тилинин М. С., Труфанов Д. А. Вестник Технологического университета (2022), Т. 25, № 9, С.95.
5. M.J. Wilson. Rock-forming minerals. Sheet Silicates: Clays Minerals (London: The Geological Society), 2013, p. 724.
6. Borah Debasis, Nath Harshajit, Saikia Hemaprobha. Reviews in Inorganic Chemistry (2021), P.25. <https://doi.org/10.1515/revic-2021-0030>.
7. Mehdi Al Kausor, Susmita Sen Gupta, Krishna G. Bhattacharyya, Dhruba Chakraborty, Inorganic Chemistry Communications (2022), V.143, P.23. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109686>.
8. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Сяндюкова К.В., Музафаров Е.Н., Сорбционные и хроматографические процессы (2016), Т.16, С.813.

СТРУКТУРНАЯ АДсорбЦИОННАЯ Чувствительность Магнитоактивированных Глинистых Минералов

Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Ходосова Н.А., Новикова Л.А.

*ФБГОУ «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8,
chem@vgtu.vrn.ru*

Воздействие электромагнитных полей на адсорбционные процессы алюмосиликатов впервые описано в ряде работ Л.И. Бельчинской с сотрудниками [1]. Ранее [2] обнаружена активирующая роль слабого импульсного магнитного поля (СИМП) на сорбционные процессы и аномальная сорбция формальдегида на ограниченном числе алюмосиликатов группы цеолитов и глинистых минералов через 48 часов после обработки СИМП. Анализ полученных ранее данных требует расширения исследования влияния электромагнитной активации алюмосиликатных объектов близкой структуры и механизмов происходящих процессов. Цель данной работы заключается в установлении влияния магнитоактивации в СИМП на адсорбцию формальдегида глинистыми алюмосиликатами подкласса слоистых и слоисто-ленточных минералов.

Объектами исследования выбран класс глинистых минералов подкласса слоистых (монтмориллонит) Мт и слоисто-ленточных минералов (палыгорскит) Пт. Кристаллическая структура Пт является переходной от ленточной к слоистой.

Исследовано воздействие СИМП на сорбцию формальдегида (класс опасности 2) из водных растворов концентрацией 0,4 моль/л. Величину удельной сорбционной ёмкости определяли сульфитным титриметрическим методом (относительная ошибка определения 1-3%). Величина амплитуды СИМП равна 71 мТл, время обработки сорбентов 30 секунд.

В результате проведённых исследований установлена идентичность сорбции формальдегида на природных Мт (0,82 мг/г) и Пт (0,97 мг/г). При обработке этих минералов в СИМП сорбционные процессы усиливаются для Мт практически на порядок и составляют 9,9 мг/г. Для Пт сорбция формальдегида также возрастает, но в два раза меньше, до 5,4 мг/г. Наибольший адсорбционный

эффект на Мт достигается через 48 часов после воздействия на него СИМП: адсорбционная ёмкость достигает 90 мг/г. Для Пт через 48 часов сорбция повышается незначительно до 6,6 мг/г (на 1,2 мг/г).

Полученные результаты определяются структурой глинистых минералов: монтмориллонит состоит из силикатных слоёв типа 2:1 и межслоевых наноразмерных промежутков. Изоморфными замещениями катионов в октаэдрических, и в меньшей степени в тетраэдрических, сетках создается отрицательный заряд слоя порядка 0.4–0.6 эл.ед. с различной плотностью и распределением заряда. В монтмориллоните преобладают замещения Al^{+3} на Mg^{+2} и Fe^{+3} в октаэдрическом подслое, Al^{+3} замещается Si^{+4} в тетраэдрическом подслое. Октаэдрический заряд в Мт оценивается более 50%. Избыточный положительный заряд октаэдрической сетки компенсируется отрицательным зарядом тетраэдрической сетки, обусловленным повышенным замещением Si^{+4} на Al^{+3} .

Пт отличается от других глин строением минералов, состоящих из пучков игольчатых пластинок, распадающихся при перемешивании в воде на отдельные узкие пластинки. Способность Пт к молекулярной сорбции во многом зависит от формы и диаметра отдельных волокон и состава катионов. Как и Мт, Пт является высокодисперсным минералом. В основе структуры Пт находятся сдвоенные кремнекислородные цепочки пироксенового типа. Два кремнекислородных элемента, противоположно повернутые друг к другу вершинами тетраэдров, соединяются в ленты ионами Mg^{+2} , Al^{+3} и Fe^{+3} в октаэдрической координации. Ленточные силикаты типа Пт кроме элементов слоистости характеризуются наличием межслоевых каналов, заполненных лентами октаэдров, т.е. по этому показателю Пт подобен цеолиту. Необходимо обратить внимание, что в Пт очень мало замещенных катионов, поэтому поверхностный заряд на частицах совсем невелик.

Структурой минерала определяется количество, природа и активность сорбционных центров: количество активных сорбционных центров Мт (1,05 мг-экв/г) выше, чем у Пт (0,26 мг-экв/г) [3], что предопределяет преимущественную сорбционную активность Мт, более высокий поверхностный

заряд и, как следствие, преимущественную чувствительность к воздействию СИМП. Исходным объяснением аномально высокого возрастания сорбционной ёмкости Мт является более выраженный изоморфизм на Мт (0,9 мг-экв/г), чем на Пт (0.14 мг-экв/г) и возникновению, согласно литературным данным, более высокой поверхностной зарядности Мт, что является причиной его преимущественной структурной электромагнитной чувствительности и аномального возрастания адсорбции, как фундаментального физико-химического свойства.

В результате электромагнитной обработки происходит диспергирование частиц Мт и Пт, возрастание поверхностной энергии и облегчение процесса адсорбции в большей степени на Мт, поскольку размер его частиц (10^2 нм) на два порядка меньше, чем Пт (10^4 нм).

Таким образом, по результатам исследования обнаружены следующие эффекты: во-первых, подклассы глинистых минералов адсорбционно чувствительны к воздействию СИМП. Во-вторых, адсорбционный отклик слоистых минералов исследуемых подклассов различен на одинаковое электромагнитное воздействие СИМП в течение одного и то же времени. В-третьих, экстремум возрастания сорбционной ёмкости наблюдается через 48 часов после обработки в СИМП только на слоистом глинистом минерале Мт.

Литература

1. Л.И. Бельчинская, Н.А. Ходосова, Л.А. Битюцкая. Адсорбция формальдегида на минеральных нанопористых сорбентах, обработанных импульсным магнитным полем / Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009, Т.45, №2.-с.218-221.
2. Л.И. Бельчинская, Н.А. Ходосова, Л.А. Новикова, М.В. Анисимов, Г.А. Петухова. Регулирование сорбционных процессов на природных и нанопористых алюмосиликатах.
3. Воздействие электромагнитных полей на адсорбцию и десорбцию формальдегида клиноптилолитом/ Физикохимия поверхности и защита материалов, 2017, том.53, №5.- с.472-479.

Финансирование и благодарности

Регистрационный номер темы в Плате Научного совета РАН по физической химии V.4 2.15.4.М.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПО АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Фидченко М.М., Варнавская А.Д., Огнева А.М., Алехина М.Б.

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева;
Миусская пл., 9, Москва, 125047, Россия
fidchenkomm@mail.ru*

Неионогенные поверхностно-активные вещества являются трудноудаляемыми компонентами смеси при очистке сточных вод. Для эффективной адсорбционной очистки от загрязнений органической природы используют углеродные материалы, такие как активированные угли, спектр которых на рынке адсорбентов очень широк. Однако, наравне с углями можно использовать и композитные материалы, в состав которых входит углерод. В качестве пористой матрицы для таких адсорбентов могут служить природные глины. Преимуществами глин, по сравнению с другими адсорбентами, являются их доступность, дешевизна, наличие достаточных сырьевых ресурсов. В качестве источника углерода можно использовать дешевые материалы и отходы, такие как шинная крошка [1].

В работе исходными материалами для синтеза углеродно-минеральных адсорбентов (УМА) являлись монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения (Калужская область), палыгорскитовые глины Калиново-Дашковского (К-Д) месторождения (г. Серпухов Московской области). Для гидрофобизации глины была выбрана шинная крошка, изготовитель ОАО «Чеховский регенератный завод» (Московская область, г. Чехов).

Общая схема получения гранулированных УМА состояла из тонкого измельчения глины, смешения глины и шинной крошки в различных соотношениях, формования полученной смеси с помощью экструдера с добавлением дистиллированной воды, получения гранул требуемого размера, сушки гранул при 105°C до постоянной массы для придания материалу прочности. Далее формованные частицы смеси компонентов подвергали пиролизу при 750°C; продолжительность нагревания – 1 ч, продолжительность изотермической выдержки при заданной температуре – 1 ч. Адсорбционные

характеристики исходных глин и УМА, полученных на их основе, представлены в таблице 1. Ошибка в определении значений величин не превышала 5%.

Таблица 1. Характеристики исходных образцов глин Калиново-Дашковского и Борщевского месторождений и полученных из них УМА с различным содержанием шинной крошки

Образец глины и УМА	СОЕ _а , мг-экв/г	СОЕ _к , мг-экв/г	Суммарная пористость по Н ₂ О, см ³ /г	Удельная поверхность по МГ, м ² /г	Емкость по бензолу, мг/г	Емкость по йоду, мг/г	Емкость по парам воды, мг/г
Исходная глина							
К-Д черная	1,44	0,7	0,37	26,3	136	78	256
К-Д серая	1,07	0,5	0,37	21,5	179	62	278
Борщевская желтая	2,37	0,5	0,47	8,6	252	117	322
УМА, полученные при различных соотношениях ПГ/ШК							
УМА-Ч (90/10)	1,16	1,81	0,49	1,95	100	62	96
УМА-Ч (75/25)	1,17	1,72	0,29	1,30	132	78	101
УМА-Ч (65/35)	1,90	1,72	0,26	2,00	230	60	100
УМА-Ч (50/50)	0,98	1,17	0,26	1,62	244	141	105
УМА-С (75/25)	0,98	1,63	0,20	2,20	166	67	121
УМА-С (50/50)	1,33	1,17	0,22	1,90	232	75	114
УМА-Ж (90/10)	3,19	2,00	0,39	1,95	330	75	306
УМА-Ж (75/25)	3,37	2,14	0,54	3,80	370	109	197
УМА-Ж (65/35)	3,01	2,09	0,51	2,50	333	75	250
УМА-Ж (50/50)	1,90	1,72	0,52	3,70	451	110	280

Как видно из табл. 1, желтая Борщевская монтмориллонитовая глина обладала наибольшей суммарной пористостью, наибольшим объемом микро- и мезопор (об этом свидетельствуют величины сорбции йода и бензола на этой глине). Образец УМА-Ж из смеси Борщевская глина/ШК 75/25, имел среди всех исследованных образцов максимальные значения обменной емкости, суммарной пористости, удельной поверхности по метиленовому голубому и характеризовался одним из наибольших значений объема микро- и мезопор в

структуре. По результатам анализа для дальнейших исследований была выбрана желтая Борщевская глина.

Адсорбционные свойства образцов УМА, полученных на основе желтой глины Борщевского месторождения и шинной крошки (75/25), пиролизованных при 350-800°C, изучались на примере НПАВ неонол АФ 9-10. В ходе исследования были получены изотермы адсорбции ненола АФ 9-10 при 20°C на синтезированных образцах. Адсорбционные свойства образца УММ-450 близки к свойствам исходной глины. Адсорбция ненола возрастала с ростом температуры пиролиза в диапазоне 500–650°C, что было связано не только с ростом содержания углерода на поверхности, но и одновременным увеличением объема сорбирующих пор по бензолу. Образец УММ-650 характеризовался резким ростом адсорбции в начальной области изотермы в диапазоне изменения концентрации $(0,2-3,0) \cdot 10^{-2}$ ммоль/л и формированием плато при $\Gamma = 0,021$ ммоль/г и $C_{\text{равн}}$ ненола $\sim 0,03$ ммоль/л. Образцы, пиролизованные в диапазоне 700-800°C, имели близкие значения величин адсорбции ненола, причем в области низких равновесных концентраций ненола они проявляли худшие адсорбционные свойства по сравнению с УММ-650.

Методом планирования эксперимента была проведена оптимизация процесса синтеза УММ. Были получены линейные уравнения регрессии для оптимизации выбранных критериев (величина избыточной адсорбции ненола). Оптимальные условия синтеза углеродно-минеральных адсорбентов: соотношение ПГ/ШК 75:25, температура пиролиза 650°C, среда – азот.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, темы 2.15.4.М, 2.15.7.АТП «Исследование физико-химических свойств природных глинистых материалов, а также продуктов их модификации и возможности их практического применения».

Литература

1. Передерий М.А., Цодиков М.В., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. Углеродные сорбенты из отходов утилизации шин // Химия твердого топлива. 2011. № 2. С. 37–44.

СОРБЦИЯ ЛИТИЯ ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Фомкин А.А., Хозина Е.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4
fomkinaa@mail.ru*

Литий является ценным сырьем для высокотехнологичных производств. Повышение востребованности лития в последнее десятилетие обусловлена разработкой высокоемких электрических аккумуляторов, с которыми связывают, в частности, будущее мобильной электроники и экологичной автомобильной техники. Литий обладает высокой удельной теплоемкостью, широким температурным диапазоном жидкого агрегатного состояния, высокой термической проводимостью, низкой вязкостью и плотностью. Основное соединение лития – гидроксид лития. В настоящее время литий добывают с использованием двух технологий – выделением металла из рассолов концентрированием или выделением из минералов. Сегодня большая часть коммерческого лития извлекается из рассолов в Австралии, Чили, Китая. Мировая добыча литиевых руд и солей составляет около 40 тыс. т в год, причем запасы оцениваются примерно в 7 млн. т [1]. Прогнозные запасы лития в России оцениваются 1 млн. т.

В мире из рассолов добывается до 60 % общего объема соединений лития. Экономические издержки первичного обогащения лития в растворах значительно ниже, чем при получении лития из перманганатов LiMnO_4 . Среди источников лития и его соединений рассматривается пластовая вода газоконденсатных месторождений. В частности, ряд газоконденсатных месторождений России может содержать высокое содержание лития.

В работе обсуждаются перспективы неорганических сорбентов на основе нанодиспергированного природного клиноптилолита и диоксида марганца для выделения лития из пластовых вод газоконденсатного месторождения. Такие адсорбенты обладают повышенной селективностью к литию из водных солевых растворов. В этом случае сорбция лития осуществляется из потока, содержащего

катионы лития, натрия, магния, через слой гранулированного сорбента до постоянства концентрации лития за слоем, величину которой можно определить с помощью электротермического метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Извлечение лития из адсорбента осуществляется слабым водным раствором кислоты, с последующим смешением с карбонатом натрия, что позволит получить в осадке технический карбонат лития, являющийся стартовым материалом для получения высокочистых соединений лития.

Согласно оценкам содержания лития в пластовой воде для одного из газоконденсатных месторождений России составляет 187 мг/л.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы»

Литература

1. Добыча лития: твердая порода (пермагнит) или солевой раствор – что лучше?
URL: <https://sharespro.ru/> (01.10.2021)

ЭВОЛЮЦИЯ СОРБЦИИ АНИОНОВ КРАСИТЕЛЯ И ХРОМА (VI) АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫМИ ОКСИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Михаленко И.И.¹, Пищулина А.Е.¹, Вахрушев Н.Е.^{1,2}, Подзорова Л.И.²

Кафедра физической и коллоидной химии,

¹*Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Россия*

²*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН*

mikhalenko_ii@pfur.ru

Для заполненных газами или жидкостью пористых материалов наблюдается адсорбционная деформация, которая зависит от пористой структуры, химии поверхности, свойств сорбата и условий сорбции [1,2]. Эффект активации сорбции вследствие деформации сорбента имел место при извлечении хлорфенолов и пиридина гранулированным АУ и углеволокном [3]. Оксидные алюмоциркониевые (AZ) ксерогели и порошки, полученные золь-гель методом, перспективны для селективного извлечения загрязнителей из водной среды. Для этих систем сведений о деформации структуры при адсорбции нет.

Цель работы – определить характеристики быстрой адсорбции (10 минут) и длительной сорбции (24 ч и 7 дней) анионов метилоранжа и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ для гидратированных и прокаленных оксидов Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, ZrO_2 .

Золь-гель синтез оксидов проведен при 25°C обратным осаждением аммиаком при pH 9-9.5 солей нитрата алюминия и оксихлорида циркония с добавкой ПВП. Адсорбция определена методом спектрофотометрии при 25 °C. Ксерогели и порошки были исследованы методами ТГ/ДСК, БЭТ/БДХ, ИКС, РЭМ, РФА.

У ксерогелей А и $\text{A}_{65}\text{Z}_{35}$ необычная слоистая морфология. С увеличением содержания ZrO_2 удельная поверхность ксерогелей возрастает, а у порошков снижается, средний диаметр пор увеличен с 4-6 нм (180°) до 6-16 нм (500°) и 8-21 нм (800°). Катионный краситель метиленовый синий не сорбируется. Нелинейные кинетические кривые адсорбции (Γ) метилового оранжевого обсуждены в рамках уравнения второго порядка Хо-Маккейна. Из анаморфоз $t/\Gamma-t$ определялись его параметры (табл.1): значения W^0 , Γ_{\max} возрастают в ряду образцов 1-4, прокалывание ксерогеля при 500 °C увеличивает k_2 , кроме ZrO_2 .

Таблица 1. Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$), начальная скорость адсорбции Кр W^0 ($\text{мкмоль}/(\text{л} \cdot \text{мин})$), емкость монослоя Γ_{max} ($\text{мкмоль}/\text{г}$), отношение адсорбции через 24 ч к Γ_{max} , отношение констант скорости адсорбции k_2

№	% mol. ZrO ₂ обозначение		Ксерогели (сушка 180°C)				Порошки (прокал. 500°C)				$\frac{k_2^{500}}{k_2^{180}}$
			S _{уд}	W ⁰	Γ_{max}	$\Gamma^{24}/\Gamma_{\text{max}}$	S _{уд}	W ⁰	Γ_{max}	$\Gamma^{24}/\Gamma_{\text{max}}$	
1	0	A	21	1.8	1.8	2.9	186	0.1	0.2	15.6	1.9
2	35	A ₆₅ Z ₃₅	34	3.4	3.4	2.2	181	0.6	0.7	9.1	2.1
3	65	A ₃₅ Z ₆₅	172	4.5	4.5	1.5	147	2.1	1.8	3.8	1.5
4	100	Z	298	5.9	5.9	1	79	6.4	6.0	1,2	1

На самоактивацию сорбентов А и AZ указывает различие значений Γ^{24} и Γ_{max} с линейным снижением $\Gamma^{24}/\Gamma_{\text{max}}$ до 1 (ZrO₂), у порошков градиент в 7 раз выше.

Сорбция дихромат-ионов (ДХ) на прокаленных при 800°C образцах также увеличивалась с повышением её длительности от 24 ч до 7 дней (табл.2). Изотермы сорбции ДХ имели выпукло-волнообразную форму. По линейным регрессиям $C/\Gamma - C$ были оценены параметры уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра (Γ_{max} в $\text{мкмоль}/\text{г}$, $K_L \cdot 10^3$ в $\text{л}/\text{мкмоль}$), которые также различались для 24 часа и 7 дней сорбции с ростом Γ_{max} для образцов 1,4 и K_L для AZ (образцы 2 и 3).

Таблица 2. Сорбция дихромат-ионов на образцах, прокаленных при 800°C

№	% mol. ZrO ₂	S _{уд} , $\text{м}^2/\text{г}$	Γ^{24}	Γ^7	Γ^7/Γ^{24}	Γ_{max}^{24}	K_L^{24}	Γ_{max}^7	K_L^7	
1	0	A	126	14.4	27.5	1.9	27	23	83	11
2	35	A ₆₅ Z ₃₅	108	63.5	104.5	1.6	250	7	167	53
3	65	A ₃₅ Z ₆₅	52	31.5	77.5	2.5	111	17	112	32
4	100	Z	16	15.1	36.1	2.1	77	8	250	0,8

Таким образом, структура оксидных сорбентов Al₂O₃-ZrO₂ как рентгено-аморфных гидратированных ксерогелей, так и прокаленных нанопорошков, способна к саморазвитию с образованием новой поверхности и новых активных центров сорбции анионов на примере метилоранжа и оксоионов хрома (VI).

Финансирование и благодарности

Регистрационный номер темы **22-03-460-11** в плане НИОКР Научного совета РАН по физической химии секции «Адсорбционные явления» на 2022 г.

Литература

1. Gor G.I., Huber P., Bernstein N. Appl. Phys. Rev. (2017), **4**, 011303.
2. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньшиков И.Б., Хозина Е.В. Колл.Журн. (2018), **80**, 610.
3. До Тхью Май, Заев Д.А., Михаленко И.И. // III всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма. - 2016. - Тез. докл.- С.149-150.

МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Милютин В.В., Каптакое В.О.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4
vmilyutin@mail.ru*

Техногенные сточные воды, образующиеся в процессе производственной деятельности предприятий различных отраслей промышленности, представляют наибольшую экологическую опасность для здоровья человека и окружающей среды. К основным токсичным компонентам промышленных сточных вод относятся: соединения цветных, тяжелых и радиоактивных металлов (Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Ba, Hg, Tl, Pb, U и др.); органические соединения (нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, красители, пестициды и др.).

В зависимости от состояния токсичных примесей в сточных водах для их удаления используются различные физико-химические методы: осадительные, сорбционные, мембранные. Выбор наиболее эффективного способа очистки зависит от химического состава стоков, требований к качеству очистки, а также от экономических факторов.

В соответствии с современной классификацией примеси, присутствующие в водных растворах по фазово-дисперсному составу разделяются на две большие группы: нерастворимые (гетерогенные системы) и растворимые (гомогенные системы). Нерастворимое состояние примесей представлено грубо-, мелкодисперсными и коллоидными частицами. Растворимое состояние представлено различными ионными формами, незаряженными комплексами, нейтральными молекулами высокомолекулярных соединений, ПАВ, и т.д.

Среди способов переработки сточных вод заметное место занимают мембранные методы, основанные на процессах обратного осмоса, микро-, ультра- и нанофильтрации. Указанные методы относительно других способов очистки обладают рядом преимуществ: мембранные методы не требуют больших расходов реагентов, т.е. являются малоотходными; при их использовании достигаются высокие степени очистки, а имеющиеся мембранные аппараты достаточно

компактны и удобны в эксплуатации ввиду возможности полной автоматизации процесса очистки.

Для удаления нерастворимых форм примесей (взвесей и коллоидов) используются методы микро- и ультрафильтрации. Для извлечения растворимых форм примесей применяются методы нанофильтрации и обратного осмоса. В процессах обратного осмоса происходит полное обессоливание раствора, при котором удаляются все растворимые формы компонентов раствора. Нанофильтрация занимает промежуточное положение между обратным осмосом и ультрафильтрацией и позволяет проводить селективное задержание многозарядных ионов, в то время как основная доля однозарядных катионов и анионов не задерживается мембраной и проходит в фильтрат.

На практике мембранные процессы осуществляют в аппаратах с использованием мембранных элементов различной конструкции, тип которых зависит от производительности и типа задерживаемых примесей. В настоящее время наибольшее распространение получили листовые, трубчатые и полволоконные мембранные элементы.

В докладе приведены примеры практического использования мембранных методов и показана их высокая эффективность для очистки сточных вод различного состава от широкого спектра токсичных примесей.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МФ-4СК/ПТМСП

*Филиппов А.Н.¹, Романовский А.А.¹, Кононенко Н.А.^{1,2}, Шкирская С.А.^{1,2},
Петрова Д.А.¹*

¹ РГУ нефти и газа (НИИ) имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия

² Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

filippov.a@gubkin.ru

Объектами исследования являлись двухслойные перфторированные мембраны, изготовленные из полимеров МФ-4СК и политриметилсилилпропина (ПТМСП). Выработана методика полива слоя ПТМСП на слой МФ-4СК и полива слоя МФ-4СК на слой ПТМСП, а также подобран температурный режим сушки композиционной мембраны. Изготовлены образцы бислойной композиционной мембраны МФ-4СК/ПТМСП двух типов: **(I)** с отношением толщин слоев МФ-4СК и ПТМСП равным 10:1 – толщина мембраны 260 мкм; **(II)** с толщиной слоя ПТМСП в 1 мкм и общей толщиной мембраны 220-280 мкм.

Для **I типа** изучалась диффузионная проницаемость водных растворов электролитов при разной ориентации мембраны в диффузионной ячейке (Рис. 1). Измерение диффузионных характеристик мембраны проводилось в растворах хлорида натрия и соляной кислоты (0.1 М, 0.25 М, 0.5 М, 0.75 М и 1.0 М) при их диффузии в воду.

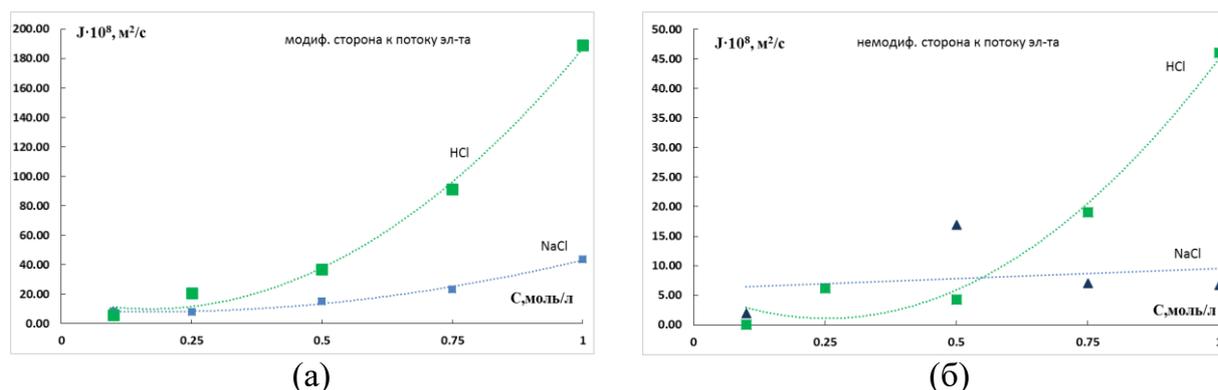


Рис.1. Сравнение концентрационных зависимостей плотности диффузионного потока в растворах HCl и NaCl при ориентации мембраны слоем ПТМСП к раствору (а) и к воде (б).

Сравнение полученных результатов с диффузионными характеристиками исходной мембраны МФ-4СК (Рис. 2) показывает, что величина плотности

диффузионного потока через бислойную мембрану МФ-4СК/ПТМСП на 3 порядка ниже, чем через мембрану МФ-4СК примерно такой же толщины.

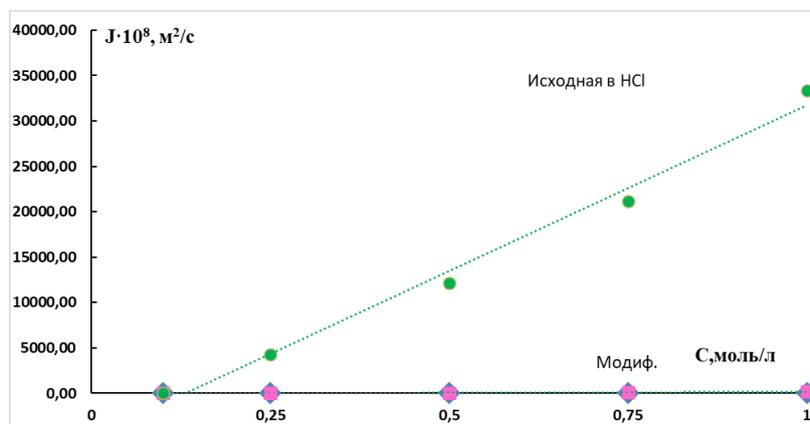


Рис.2. Концентрационные зависимости величины плотности диффузионного потока J раствора HCl через мембрану МФ-4СК до и после ее модифицирования слоем ПТМСП.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что диффузионные характеристики бислойной мембраны МФ-4СК/ПТМСП для раствора электролита любой природы (и HCl , и NaCl) на 3 порядка ниже, чем мембраны МФ-4СК примерно такой же толщины. Диффузионные характеристики выше в случае ориентации мембраны модифицированным (ПТМСП) слоем к раствору электролита независимо от его природы. При диффузии HCl стационарное состояние достигается быстрее по сравнению с NaCl , однако в 0.1 М растворах погрешность слишком высокая и данные не воспроизводятся.

Были исследованы зависимости электроосмотической проницаемости мембраны МФ-4СК/ПТМСП толщины 235 мкм с тонким (1 мкм) слоем ПТМСП, **II тип**. Из полученных результатов следует, что более гидрофобный слой ПТМСП оказывает барьерное действие на перенос воды, т.к. числа переноса воды при его ориентации к аноду (потоку ионов и воды) ниже во всем исследованном интервале концентраций раствора NaCl . Из рис. 3 видно, что максимальное развитие эффекта асимметрии электроосмотической проницаемости наблюдается в разбавленных растворах. Так, в 0.5 М и 0.75 М растворах NaCl различия в числах переноса воды превышают 10 %. С увеличением концентрации раствора NaCl эффект асимметрии электроосмотической проницаемости исчезает.

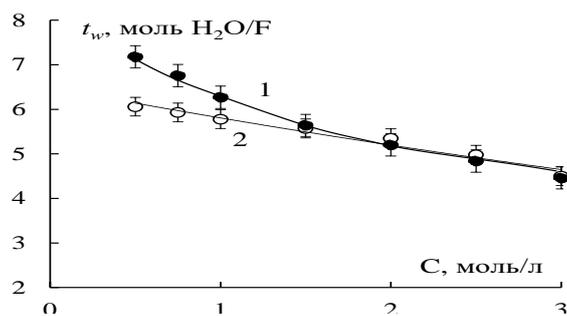


Рис.3. Концентрационная зависимость чисел переноса воды через бислойную мембрану МФ-4СК/ПТМСИ в растворах NaCl при различной ориентации к потоку ионов и воды: 1 - слой МФ-4СК обращен к аноду; 2 - слой ПТМСИ обращен к аноду.

Исследования механических характеристик мембраны проводились с помощью разрывной машины ТТ-1100 (Chemstruments, США) при комнатной температуре. Модуль определяли по наклону начального близкого к прямолинейному участку зависимости напряжения от деформации при величинах деформации, не превышающих 5%. Расчет напряжений вели на начальное сечение образца. Типичная кривая «напряжение – деформация» приведена на рис.4.

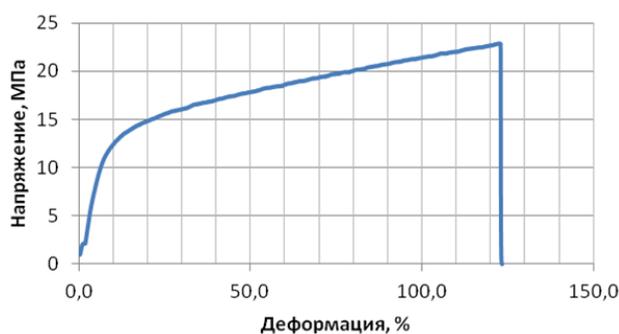


Рис.4. Кривая «напряжение-деформация» бислойной мембраны МФ-4СК /ПТМСИ.

Характерной особенностью данной кривой является отсутствие пикового значения в начальной части, связываемого с образованием шейки. Визуальные наблюдения подтверждают отсутствие формирования шейки и обычного для таких случаев помутнения образцов. В сочетании с достаточно высокими величинами разрывной деформации это указывает на то, что образец не находится в стеклообразном состоянии. Таким образом, тонкий слой ПТМСИ (1 мкм) практически не оказывает существенного влияния на значения напряжения на разрыв, модуль Юнга и удлинение на разрыв по сравнению с исходной мембраной.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-19-00670.

**ПОРИСТЫЕ СЛОИ С ПРИВИТЫМИ ГЛИЦИНАТНЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ ПВХ КАК РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ТВЕРДЫХ
ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХЛОРИДОВ
И СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Кобрин М.Р.¹, Цивадзе А.Ю.¹, Фридман А.Я.¹, Петухова Г.А.¹, Горбунов А.М.¹

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Россия
kobrin92@ya.ru*

Синтезированы слои аэросила с глицинатными производными ПВХ на волокнах целлюлозной ткани с различной массовой долей аэросила и полимера. В стенках пор имеются следующие группы: донорные аминогруппы в полимере, Si-O-Si и O=Si(O-)₂- группы в аэросиле, амфипротонные O=Si(-O-)-OH группы в аэросиле, а также катион-анионные COO⁻ * M⁺ группы в полимере, которые адекватны молекулам жидких неводных донорных и амфипротонных растворителей и ионных жидкостей [1].

Путем сорбции сульфатов и хлоридов натрия и калия синтезированы твердые матричные электролиты, состав которых указан в табл. 1 [2].

Таблица 1. Состав электролитов.

Соль	Содержание, ммоль/г					
	I		II		III	
	Соль	H ₂ O	Соль	H ₂ O	Соль	H ₂ O
NaCl	2.88	1.87	3.79	3.56	3.28	4.17
Na ₂ SO ₄	1.64	1.56	2.84	3.61	3.89	7.01
KCl	1.56	2.15	2.42	3.74	2.01	5.99
K ₂ SO ₄	3.11	2.04	5.22	3.90	6.84	5.85

*Содержание аэросила: I – 59%, II – 52%, III – 43%.

Содержание солей и воды в электролитах зависят от состава растворителя и природы катиона и аниона. Содержание NaCl для каждого растворителя, больше,

чем KCl, тогда как содержание Na₂SO₄ меньше чем K₂SO₄. Содержание Na⁺ в электролитах с NaCl и с KCl меньше, чем в соответствующих электролитах с Na₂SO₄ и K₂SO₄. Среднее число n_{aq} молекул воды, приходящихся на один катион, в I(NaCl), II(NaCl) и III(NaCl) равное. Во всех случаях этих количеств недостаточно, для формирования первой сольватной оболочки ионов.

По сравнению со спектрами растворителей в ИК-спектрах электролитов наблюдается некоторое смещение полос и изменение интенсивность полос в области 1440 – 1400 см⁻¹ колебаний COO⁻ групп, в области 1240 – 1080 см⁻¹ скелетных колебаний с участием C-N связей в сетках циклических аминов, а так же полос около 895 и 800 и 796 см⁻¹ - Si-O- Si колебаний. Это можно объяснить дорноно-акцепторными взаимодействиями катионов с донорными амино-, - Si-O- Si группами и донорным атомами кислорода из Si -O-H групп. В спектрах растворителей имеется полоса 1010 см⁻¹ в Si -O-H группах, которая в спектрах электролитов сдвигается в длинноволновую область до 1004 – 998 см⁻¹. Полосы 1636, 1606 см⁻¹ области O-H деформационных колебаний в H₂O I, II и III спектре I(NaCl) и I(KCl) смещаются до 1630 и 1600 см⁻¹ и 1633 и 1598 см⁻¹, в спектрах III(NaCl) и III(KCl) – до 1638 и 1597 см⁻¹. В спектрах II(NaCl) и II(KCl) имеется одна полоса 1631 см⁻¹. Это указывает на влияние сорбированных солей на структуры водородных связей [2].

В электролитах сорбированные катионы и анионы влияют на структурные элементы стенок пор, что указывает на участие донорных амфипротонных и анионных групп в формировании внутренних сольватных оболочек ионов. Исследовано строение электролитов, установлено их влияние на структурные элементы стенок пор. В электролитах находятся сольватоккомплексы $\{[M(H_2O)_jL]_2SO_4\}_n$ и $[M(H_2O)_jLCl]_n$, где M⁺= Na⁺ или K⁺, а L – группировки стенок пор, сольватирующие катионы.

В табл. 2 приведены значения сопротивления электролитов.

Показано, что сопротивление зависит от состава растворителя и природы катионов и анионов. Во всех случаях с увеличением доли аэросила сопротивление электролита возрастает. Для одного и того же растворителя сопротивление

электролитов с NaCl больше, а с Na₂SO₄ – меньше, чем электролитов с KCl и K₂SO₄. Сопротивление электролитов с MCl меньше, чем с M₂SO₄.

Таблица 2. Сопротивление электролитов.

Соль	Сопротивление, кОм		
	I	II	III
NaCl	2.05	2.3	2.8
Na ₂ SO ₄	5.0	9.8	10.8
KCl	1.7	1.8	2.1
K ₂ SO ₄	9.0	12.0	15

Синтезированные электролиты были исследованы как электрохимические мостики. Установлено, что они ведут себя как протонопроводящие мембраны. Зависимость скорости переноса протонов от напряжения описывается уравнением $J/F = k_{ск} (U - U_{нач})$ где, J – сила тока в цепи, F – число Фарадея, $k_{ск}$ – константа скорости движения протонов, $U_{нач}$ – напряжение начала движения протонов. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3. Напряжение начала движения зарядов в цепи и константа скорости переноса заряда в электролитах.

Электролит	U ₀ , В	$k_{ск} 10^5$, г-экв/секВ	Электролит	U ₀ , В	$k_{ск} 10^5$, г-экв/секВ
I(NaCl)	1.53	0.70	I(KCl)	1.59	0.97
I(Na ₂ SO ₄),	0.12	0.19	I(K ₂ SO ₄),	0.1	0.39
II(NaCl)	1.66	1.86	II(KCl)	1.93	2,47
II(Na ₂ SO ₄)	0.21	0.29	II(K ₂ SO ₄),	0.2	0.81
III(NaCl)	1.59	1.97	III(KCl)	2.0	2.59
III(Na ₂ SO ₄)	0.28	0.38	III(K ₂ SO ₄),	0.22	1.24

Установлено, что напряжение начала движения электролитов с сульфатами существенно ниже, чем с хлоридами. В тоже время константы скорости переноса для хлоридов выше, чем для сульфатов. Катионы калия оказывают более

положительное влияние на скорость переноса, чем катионы натрия. Во всех случаях с увеличением доли аэросила увеличивается подвижность протонов.

Литература

1. *Кобрин М.Р.* Материал в виде слоя аэросила с привитыми макромолекулярными циклическими аминокетатами на целлюлозной ткани / М.Р. Кобрин, А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман [и др.] // Наукосфера. - 2022. - № 4-2. С. 332-336.
2. *Кобрин М.Р.* Матричные электролиты на основе пористых слоев аморфного диоксида кремния с привитыми аминокетатными производными ПВХ на целлюлозной ткани и аквакомплексов сульфата натрия / М.Р. Кобрин, А.Я. Фридман, А.Ю. Цивадзе [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. — 2022. — №8 (122). DOI:10.23670/IRJ.2022.122.70

СОРБЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕЖПЛОСКОСТНОГО РАССТОЯНИЯ – ДВЕ СТАДИИ НАБУХАНИЯ ОКСИДА ГРАФИТА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Авраменко Н.В., Парфенова А.М., Ребрикова А.Т., Усольцева Л.О.,
Михеев И.В., Волков Д.С., Сенявин В.М., Коробов М.В.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Россия
natvas2709@gmail.com*

Практический интерес к процессу набухания порошка оксида графита (GO) в полярных растворителях связан с возможным разделением / фильтрацией жидкостей и хранением газов с помощью тонких, перестраиваемых и механически прочных слоистых структур GO, соответственно мембран и столбчатых каркасов. Набухание представляет собой комбинацию двух процессов, а именно: сорбции жидкостей в межплоскостное пространство GO и одновременного увеличения межплоскостного расстояния. Сорбция обычно уменьшается с повышением температуры, что приводит к уменьшению межплоскостных расстояний. Структуры, образующиеся при взаимодействии GO с полярными жидкостями (набухшие структуры, SwSt), определяются температурой, внешним давлением и различаются для разных типов полярных жидкостей и GO. Различие свойств Brodie GO (B-GO) и Hummers GO SwSt может быть вызвано различием в количестве и типе кислородсодержащих групп на графеновых плоскостях. Сорбционные измерения при $T=298 \pm 1$ К проводили изопиестическим методом (Таблица). Равновесие GO с парами органической жидкости происходило в эксикаторах и сохранялось до тех пор, пока масса GO, насыщенная органическими жидкостями, не становилась постоянной (5-10, 30 дней для 1-октанола). Каждый насыщенный образец проверяли методом ДСК-30 (Mettler, Switzerland) на отсутствие избытка свободной органической жидкости. ДСК также использовался для обнаружения фазовых превращений в SwSt со скоростью сканирования 2-5 К/мин. Изотермическую десорбцию органических жидкостей из насыщенного набухшего B-GO изучали с помощью термогравиметрии (ТГ) (TG-50 Mettler thermobalance). Измерения рентгеновской дифракции (XRD) проводились с помощью дифрактометра (PANalytical X'Pert with Cu K α radiation). Также было проведено несколько экспериментов с использованием синхротронного излучения ($\lambda=0,46794$ Å at ID22 beamline, ESRF, France).

Таблица. Удельная сорбция нормальных спиртов оксидом графита (B-GO)

Система	Сорбция, T=298 K, г·г ⁻¹ B-GO ^a	Сорбция, г·г ⁻¹ B-GO ^b (T, K)	d (001) T=298 K
B-GO – метанол	0,31 ^c		8,97
B-GO – пропанол	0,37		8,9
B-GO – 1-бутанол	0,64	0,63 (335)	16,5
B-GO – 1-пентанол	0,67	0,73 (343)	18,0
B-GO – 1-гексанол	0,84	0,78 (353)	18,5
B-GO – 1-гептанол	0,75	0,85 (368)	19,0
B-GO – 1-октанол	0,88		23,3
B-GO – 1-нонанол	1,16 ^c		25,5

^a Изопиестические данные $\pm 0,02$; для 1-гептанола и 1-октанола $\pm 0,05$.

^b ТГ данные $\pm 0,1$. ^c ДСК данные $\pm 0,15$.

В этом исследовании был последовательно использован термодинамический подход для отслеживания изменений SwSt B-GO вдоль ряда нормальных спиртов (1-ROH) от метанола до 1-нонанола, используя в основном сорбцию/десорбцию. По данным рентгенографии был специально выбран B-GO, поскольку он образует более регулярные структуры по сравнению с другими формами GO. Показано, что нормальные спирты в системе метанол – 1-нонанол интеркалируются в B-GO, образуя несколько SwSt, которые можно рассматривать как бинарные фазы в двухкомпонентных системах B-GO – (1-ROH) и как простые твердые сольваты B-GO.

Мы подготовили типичные бинарные фазовые диаграммы для учета наблюдаемого преобразования SwSt с температурой и изменением состава. При обсуждении внутреннего строения SwSt была тщательно проверена предложенная концепция послойного расположения жидкости в межплоскостном пространстве B-GO. Оценена усредненная сорбционная емкость и размер такого слоя. Эти параметры были соотнесены с геометрией и химической формулой B-GO.

Финансирование и благодарности

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-08-00498.

SORPTION AND INTERPLANE TRANSFORMATION – TWO STAGES OF GRAPHITE OXIDE SWELLING IN POLAR SOLVENTS

***Avramenko N.V., Parfenova A.M., Rebrikova A.T., Usoltseva L.O., Mikheev I.V.,
Volkov D.S., Senyavin V.M., Korobov M.V.***

*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department,
119991, Moscow, Russia
natvas2709@gmail.com*

Practical interest of graphiteoxide (GO) powder swelling in polar solvents is associated with possible separation / filtration of liquids and storage of gases by means of thin, tunable and mechanically strong GO layered structures respectively membranes and pillared frameworks. Swelling is a combination of two processes, namely: sorption of liquids into interplane space of GO and of simultaneous increase of interplane distance. Sorption typically decreased with the increase of temperature, leading to the decrease of interplane distances. The structures formed by the interaction of GO with polar liquids (swollen structures, SwSt) are defined by temperature and external pressure and are different for different types of polar liquids and GO. The difference in properties of Brodie GO (B-GO) and Hummers GO SwSt may be caused by the difference in the number and type of oxygen-containing groups on graphene planes. Sorption measurements at $T=298 \pm 1$ K were performed by the isopiestic method (Table). Equilibration of GO with organic liquid vapors occurred within the desiccators and persisted until the mass of GO saturated with organic liquids became constant (5-10, 30 days for 1-octanol). Each saturated sample was checked by DSC-30 Mettler for the absence of the excess of free organic liquid. DSC was also employed for detecting of phase transformations in the SwSt the scanning rates 2-5 K/min. Isothermal desorption of organic liquids from the B-GO saturated swollen B-GO were studied using thermogravimetric (TG) analysis (TG-50 Mettler thermobalance) X-Ray diffraction (XRD) measurement were performed with a PANalytical X'Pert diffractometer with Cu K α radiation. Several experiments were also performed using synchrotron radiation $\lambda=0,46794$ Å at ID22 beamline, ESRF, France.

Table. Specific Sorption of Normal Alcohols into B-GO

System	Sorption, T=298 K, g·g ⁻¹ B-GO ^a	Sorption, g·g ⁻¹ B-GO ^b (T, K)	d (001) T=298 K
B-GO – methanol	0,31 ^c		8,97
B-GO – propanol	0,37		8,9
B-GO – 1-butanol	0,64	0,63 (335)	16,5
B-GO – 1-pentanol	0,67	0,73 (343)	18,0
B-GO – 1-hexanol	0,84	0,78 (353)	18,5
B-GO – 1-heptanol	0,75	0,85 (368)	19,0
B-GO – 1-octanol	0,88		23,3
B-GO – 1-nonanol	1,16 ^c		25,5

^a Isopiestic data $\pm 0,02$; for 1-heptanol and 1-octanol $\pm 0,05$.

^b TG data $\pm 0,1$. ^c DSC data $\pm 0,15$

In this study we provide consistent use of the thermodynamic approach to follow changes in the SwSt of B-GO along the series of normal alcohols (1-ROH) from methanol to 1-nonanol using primarily sorption/desorption and also XRD data B-GO was specially chosen as it was reported to form more regular structures compared to other forms of GO. It was demonstrated that normal alcohols in the methanol – 1-nonanol set Intercalate into B-GO forming several SwSt, which may be considered as binary phases in the twocomponent systems B-GO – (1-ROH) and as the simple solid solvates of B-GO.

We prepared sketches of typical binary phase diagrams to account for the observed transformation of SwSt with temperature and with change of composition. Discussing the internal arrangement of the SwSt the concept of the liquid layer in the interplane space of B-GO was carefully examined. The averaged sorption capacity and the size of such a layer were estimated. These parameters were correlated with the geometry and chemical formula of B-GO.

This work was supported by the RFBR grant 19-08-00498.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ АЗОТА НА ПОРОШКЕ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОРМИАТОМ МЕДИ

Рябина А.В., Шевченко В.Г., Красильников В.Н.

*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145.
620219 г. Екатеринбург, Первомайская, 91
anna-ryabina@yandex.ru*

Известно, что алюминий в чистом виде имеет низкие прочностные характеристики и используется в качестве основы конструкционных материалов в виде сплавов с другими металлами. В частности, с добавлением меди свойства алюминия значительно меняются: повышается прочность, сохраняется пластичность [1]. Поскольку согласно диаграмме состояния, предельная растворимость меди в алюминиевом твердом растворе чуть более 4%, вводить медь в количестве больше 4-5% нецелесообразно. Для получения порошков меди или медных покрытий на поверхности металлов и оксидов могут быть использованы формиаты меди. При их термическом разложении образуется металлическая медь при температурах 220-250⁰С [2].

В эксперименте использован порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом. Содержание активного металла составило 98,7±0,5%. А также порошок АСД-4 пропитанный формиатом меди в концентрации 1, 2, 3, 5% масс. Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе Gemini VII 2390 (США) принцип действия которого основан на адсорбции и десорбции газа на внешней и внутренней поверхностях (в порах) исследуемых образцов дисперсных и пористых веществ и материалов при температуре жидкого азота. Измерены изотермы адсорбции и рассчитаны удельная поверхность и пористость порошков, приведены результаты исследования морфологии. Средние адсорбционный и десорбционный диаметры пор, дифференциальное распределение объема мезопор по диаметрам рассчитывали методом Барретта-Джойнера-Халенды (ВЖН). Анализ пористости материалов по изотермам адсорбции основан на принятой интерпретации механизмов капиллярной конденсации и испарения и связанных с

ними явлений гистерезиса [3]. Согласно эксперименту, с увеличением концентрации формиата меди в образцах увеличивается удельная поверхность, образуются мезопоры. Так для образца АСД-4-1%Cu удельная поверхность составила 0.9331 м²/г, для образца АСД-4-5%Cu 12м²/г. средний диаметр пор 50Å. Показано, что тип петли гистерезиса, образуемой изотермами адсорбции/десорбции, определяется различными механизмами конденсации и испарения и зависит от формы и размера пор. Изотермы образцов с содержанием формиата меди 3, 5 % характеризуется вертикальной адсорбционной ветвью, расположенной вблизи давления насыщения, и крутой десорбционной ветвью в области промежуточных давлений ($P/P_0 = 0,4-0,5$). Согласно классификации Де Бура, петли гистерезиса такой формы характерны для образцов содержащих некоторое количество микропор. Так площадь микропор, вычисленная методом Гаркинса-Юра, составила 1.3084 м²/г для образца АСД-4 5%Cu. Ступенчатая форма петли гистерезиса с точкой замыкания в диапазоне от $P/P_0 \approx 0,49$ до $\approx 0,47$ может указывать также на кавитационное испарение. Дифференциальное распределение объема пор по эффективным диаметрам характеризуется одним четким пиком для образцов АСД-4 3, 5% Cu. И полимодальным распределением для образцов АСД-4 1, 2%Cu. Поскольку активность и селективность адсорбента влияет на динамику адсорбции, и на скорость протекания адсорбционных процессов, знание структуры адсорбента, химической природы его поверхности, а также природы поглощаемого вещества, способствует более эффективному использованию и расширению областей практического применения.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119031890028-0.

Литература

1. В.С.Золоторевский, Н.А.Белов. Технология легких сплавов, 1997, №4, С.20.
2. V.Rosenband, A.Gany. Journal of Materials Processing Technology, 2004, P.1058.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. пер. с англ. 2-е изд. М: Мир, 1984, 306с.

РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА И ЭТАНА НА ГРАФИТЕ В ОБЛАСТИ ГЕНРИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Кудряшов С.Ю., Мерзляков А.В.

*ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
443100, г. Самара, Россия
kstasu@mail.ru*

Компьютерное моделирование характеристик различных систем можно реализовать численными методами Монте-Карло (МК) [1] и молекулярной динамики. Метод МК позволяет моделировать и адсорбционные равновесия. Прогнозирование термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) на графитированных сажах с использованием графита в качестве модельного адсорбента может быть проведено также с помощью известной молекулярно-статистической теории [2 – 4].

Целью работы являлось установление возможности расчета термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) некоторых хлорпроизводных метана и этана на графите в области Генри методом Монте-Карло (МК).

Потенциальная энергия адсорбированных молекул рассматривалась в атом-атомном приближении, ААП были взяты в форме Леннарда-Джонса (параметры даны в таблице). Учитывая слоистое строение кристалла графита, применялось приближение Крауэлла [2 – 5].

Таблица. Параметры ААП в форме Леннарда-Джонса (6,12):

$$\varphi = 4\varepsilon[(\sigma_0/r)^{12} - (\sigma_0/r)^6] = \varepsilon[(\sigma/r)^{12} - 2(\sigma/r)^6]$$

АТОМЫ	ε/k , К	σ_0 , нм	$\sigma = \sigma_0 \cdot (2)^{1/6}$, нм	
C(gr) – C(gr)	28	0,34	0,3816	Графит [6, 7]
H – H	15,2	0,27	0,3031	Метан
C(sp ³) – C(sp ³)	33,2	0,34	0,3816	Метан
Cl – Cl	149	0,342	0,3839	Cl–C(arо), силовое поле ТраРРЕ-ЕН [8]

Правила комбинирования: $\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB}}$, $\sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2$.

Молекулы хлорпроизводных метана рассматривались как квазижесткие. Расчет ТХА хлорпроизводных этана проводили с учетом внутреннего вращения, принимая, что адсорбция на плоской поверхности адсорбента не влияет на величину потенциального барьера внутреннего вращения, но потенциальная энергия адсорбированной молекулы зависит от угла внутреннего вращения. Геометрические характеристики молекул адсорбатов были взяты из литературы [9 – 13]. Далее расчет констант Генри адсорбции проводится в т.н. «гиббсовском» ансамбле [1, 14, 15]. Температурные зависимости константы Генри адсорбции по результатам проведенных расчетов строились с учетом зависимости теплоты адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ и изменения энтропии при адсорбции $\Delta\bar{S}_{1,c}^o$ от температуры [16, 17].

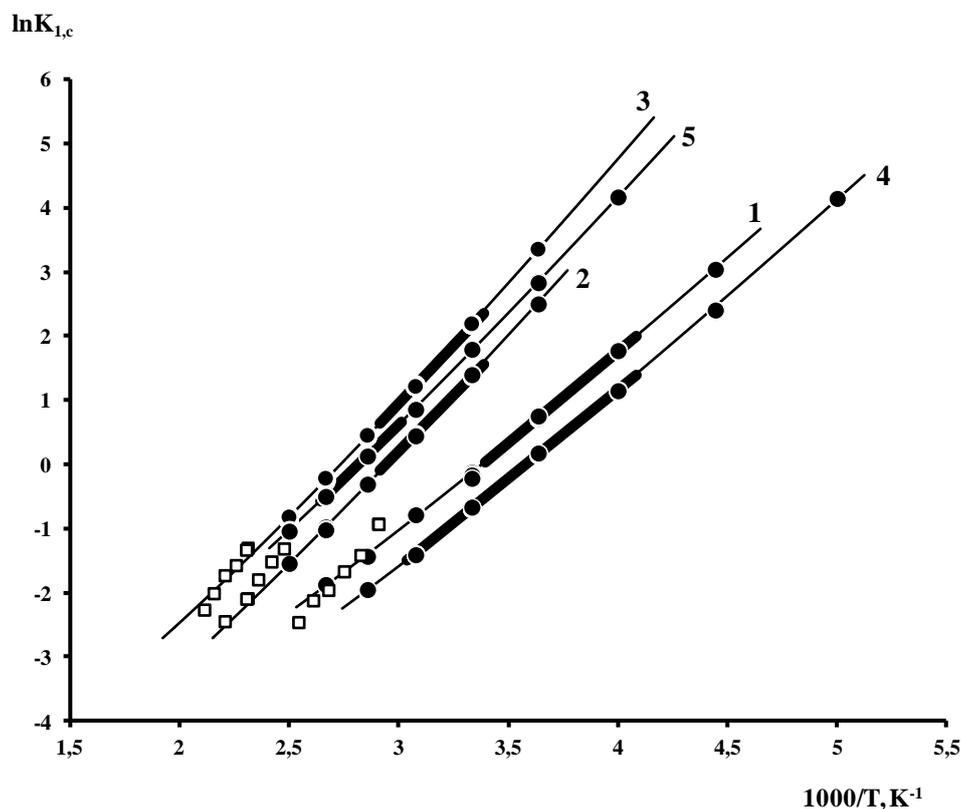


Рис. Зависимости константы Генри адсорбции от температуры: расчет методом МК – тонкие линии и черные точки, экспериментальные данные – жирные линии ([2], адсорбент ГТС), светлые точки ([18], адсорбент Carborack C, 10 м²/г), 1 – дихлорметан, 2 – трихлорметан, 3 – тетрахлорид углерода, 4 – хлорэтан, 5 – 1,1-дихлорэтан.

Результаты, полученные методом МК, хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. рисунок), если использовать приведенные в таблице параметры ААП «С1 – С1» из [8] без введения каких-либо поправок.

Литература

1. *Landau D.P., Binder K.* A guide to Monte Carlo simulation in statistical physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
2. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
3. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия. 1986.
4. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986.
5. *Crowell A.D.* // J. Chem. Phys. 1954. V.22. P.1397-1399.
6. *Crowell A.D.* // J. Chem. Phys. 1958. V.29. P.446-447.
7. *Crowell A.D., Steele R.B.* // J. Chem. Phys. 1961. V.34. P.1347-1349.
8. *Rai N., Siepmann J.I.* // J. Phys. Chem. B. 2013, V.117. P.273-288.
9. *Morino Y., Nakamura Y., Iijima T.* // J. Chem. Phys. 1960. V.32. P.643-652.
10. *Ghosh S., Trambarulo R., Gordy W.* // J. Chem. Phys. 1952. V.20. P.605-607.
11. *Duncan J.L.* // J. Mol. Struct. 1987. V.158. P.169-177.
12. *Duncan J.L., McKean D.C., Mallinson P.D., McCulloch R.D.* // J. Mol. Spec. 1973. V.46. P.232-239.
13. *Chao J., Rodgers A.S., Wilhoit R.C., Zwolinski B.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. V.3. P.141-162.
14. *Panagiotopoulos A.Z.* // Molec. Phys. 1987. V.61. P.813-826.
15. *Panagiotopoulos A.Z.* // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V.12. P.R25-R52.
16. *Лопаткин А.А.* // Росс. хим. журн. 1996. Т.40. №2. С.5-18.
17. *Рудницкая Т.А., Лопаткин А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т.71. №3. С.535-538.
18. *Rybolt T.R., Logan D.L., Milburn M.W., Thomas H.E., Waters A.B.* // J. Colloid Interface Sci. 1999. V.220. P.148-156.

ВЛИЯНИЕ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ НА РАСЧЕТЫ ОШИБОК ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ МОМЕНТОВ В ХРОМАТОГРАФИИ

Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071, Ленинский пр., 31.*

larin@phychе.ac.ru

Методом моделирования кривой элюирования для двух различных констант b было проверено влияние этих констант на константу Генри. Для левой и правой частей хроматограммы рассчитывали относительную ошибку длины слоя адсорбента. В результате, нормированные величины совпадают и не зависят от константы b , что указывает на то, что зависимости фиксированных ошибок определяются только относительной длиной слоя адсорбента и подтверждают основной вывод модели слоя равновесной адсорбции.

Метод хроматографии широко используется для получения информации об адсорбционных свойствах твердых материалов. При этом вычисления кинетической и адсорбционной констант часто проводятся методом моментов. При вычислениях моментов кривых элюирования возникают ошибки, связанные с завышением интервала интегрирования. Это обусловлено тем, что флуктуация цифрового сигнала и дрейф базовой линии участков полученного сигнала, не относящихся, собственно, к экспериментальной кривой элюирования (КЭ), могут значительно изменить точность вычисления. Достоверность вычисления можно повысить регулируемой минимизацией интервала интегрирования.

Алгоритм поиска минимального интервала интегрирования привязан к рассмотрению конкретных КЭ и не анализирует общие закономерности функционального поведения минимальных интервалов интегрирования. При рассмотрении проблемы минимизации интервалов интегрирования использован общий методологический подход, вытекающий из основных положений теории слоя равновесной адсорбции. В этой достоверной модели было обнаружено, что форма кривой элюирования определяется только изотермой адсорбции и относительной длиной слоя адсорбента.

В данной работе был предложен методологический подход, связанный с получением зависимостей фиксированных ошибок расчета моментов от относительной длины слоя адсорбента. Проведенное исследование минимизации интервала интегрирования при одном фиксированном значении константы Генри привело к получению таких функций, которые удовлетворительно линеаризуются. Актуальным становится вопрос об общем характере полученных зависимостей. Целью работы является выявление возможного влияния константы Генри на вид функций фиксированных ошибок вычисления моментов от относительной длины слоя адсорбента (n).

Кривые элюирования (КЭ) рассчитывали в соответствии с уравнением, используемым в модели слоя равновесной адсорбции. При анализе возможного влияния константы Генри на вид функций ошибок использовали моделирование КЭ при двух значениях константы b . Полагали, что изменение b связано только с константой Генри. Для произвольного интервала времени рассчитывали относительные величины длин колонок и далее, сравнивая с истинным их значением, определяли относительную ошибку вычисления. Расчеты проводили отдельно для левой и правой частей от максимума КЭ. Положение интервала интегрирования связывали с позицией максимума КЭ. Для левой части КЭ интервал интегрирования изменяется от T_l до бесконечности. Для правой части от нуля до T_r . Рассчитанные ошибки вычисления моментов сопоставлялись с исправленным временем удерживания t'_R . Другой нормированной величиной стало отношение концентраций в точке фиксации интервала интегрирования к максимуму КЭ c_{max} : c_l и c_r . Результаты собраны в таблице.

Таблица. Значения нормированных параметров при ошибке вычисления относительной длины колонки (n), равной 1 %, для левой и правой частей КЭ при $n = 4$.

b, c^{-1}	T_l/t'_R	c_l/c_{max}	T_r/t'_R	c_r/c_{max}
0.303	0.184	0.072	4.772	0.001
1	0.184	0.072	4.772	0.001

Полученные результаты, в которых нормированные величины совпадают и не зависят от константы b , доказывают, что зависимости фиксированных ошибок определяются только относительной длиной слоя адсорбента.

Далее, для этих же интервалов интегрирования, были рассчитаны ошибки вычисления второго центрального момента μ_2 , t_c и n . Оказалось, что они увеличивались, но не стали зависимой от константы b . Ранее аналогичные расчеты и составление сводной таблицы было проведено для ошибки вычисления центра тяжести t_c . Это означает, что при вычислении высших моментов интервалы интегрирования увеличиваются, но в любом случае оптимальный интервал интегрирования не зависит от константы Генри, а определяется относительной длиной слоя адсорбента n .

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания “Физико-химические проблемы создания эффективных нано- и супрамолекулярных систем”

МАКРОПОРЫ В НИКЕЛЬХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ СВС

Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Шереметевский проспект, Россия, 153000
osadchayatyu@gmail.com*

Одной из значимых текстурных характеристик для катализатора является его удельная площадь поверхности. Считается, что чем выше данный показатель, тем выше площадь активной поверхности и тем, следовательно, выше активность катализатора. Однако в ряде случаев слишком большая площадь поверхности приводит к большому числу микропор, что приводит к стерическим затруднениям во время реакции.

Получение изопропилового спирта (ИПС) является важным промышленным процессом для различных отраслей. Наиболее селективным и экологически чистым способом его получения является каталитическое гидрирование ацетона. Для данных целей традиционно используют никель-хромовые катализаторы. Однако они обладают рядом недостатков. В частности, в используемых катализаторах преобладают микропоры, что, как указывалось выше, приводит к большому внутридиффузионному торможению пор, что негативно сказывается на наблюдаемой активности катализатора.

Таким образом целью данной работы было разработать метод получения никель-хромового катализатора, который обладал бы большим количеством мезопор (ширина пор: 2-50 нм по IUPAC [1]).

Для синтеза катализаторов использовался самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Использовали следующие реагенты: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Аммоний двуххромовокислый ГОСТ 3763-76; NH_4NO_3 Селитра аммиачная ГОСТ 2-2013; $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ Сахарная пудра ГОСТ 33222-2015; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Никель (II) азотнокислый 6-водный ГОСТ 4055-78. После окончания СВС получаемый полупродукт отправляется на восстановление в токе водорода при температуре 450 °С.

Исследование морфологии и текстуры катализатора проводилось при помощи сканирующей электронной микроскопии. Расчёт размера мезопор был выполнен при помощи программно-вычислительного массива JMicroVision v1.2.7.

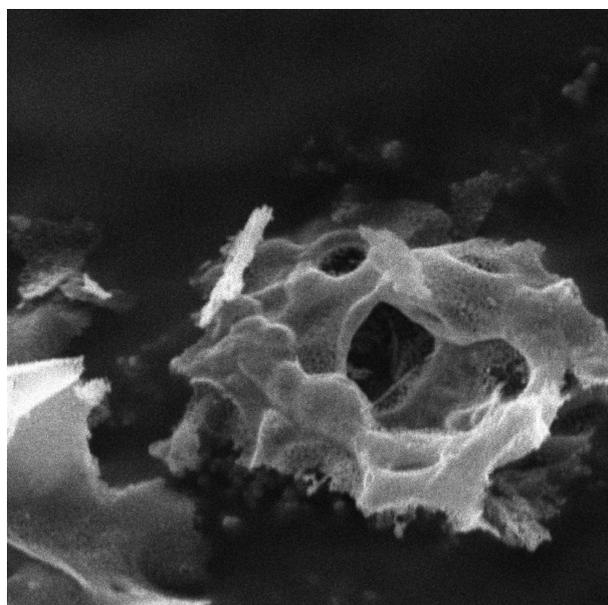


Рис. 1.

РЭМ изображение полученного катализатора, поле обзора 6,28 мкм;

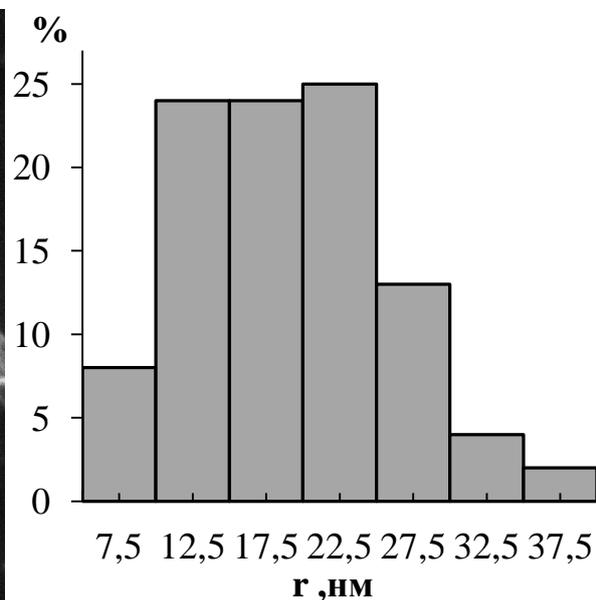


Рис. 2.

Распределение макропор по радиусу (данные РЭМ).

Благодарности

Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Экспериментальная часть работы выполнена в рамках Гранта Президента МК-4147.2022.1.3. План работ согласован с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2022 (№20-03-460-22).

Литература

1. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.M., Pernicone, N., Unger K.K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). // Pure and applied chemistry, – 1994. – 66(8) – С.1739-1758.

ГРАНУЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ, ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ

*Гаркушина И.С.¹, Панюта А.С.¹, Боровикова Л.Н.¹, Морозова П.Ю.¹,
Осипенко А.А.¹, Зубарев И.В.²*

¹ *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
В. О., Большой пр., д. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия*

² *Московский физико-технический институт, Институтский пер, д. 9,
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия.*

irin-g16@yandex.ru

Использование селективных сорбентов актуально во многих сферах применения, таких как выделение и очистка целевых компонентов, распознавание индивидуальных веществ, а также водоочистка. Один из путей создания селективных сорбционных центров полимерных сорбентов заключается во вшивании в полимерную матрицу аффинных лигандов, избирательно связывающих целевое вещество. В качестве аффинного лиганда для полигидроксил-содержащих соединений может быть использована борная кислота (БК), так как она способна образовывать боратные комплексы (боратные эфиры) с соединениями, имеющими две гидроксильные группы в цис-положении. Например, комплексы с поливиниловым спиртом, глицерином, манитом и глюкозой.

Кристаллическая глюкоза в виде ангидрата или моногидрата находит широкое применение в пищевой промышленности, а также в медицине и биотехнологии. Производство глюкозы осуществляется путем ферментативного или кислотного гидролиза крахмалосодержащих растений, например, кукурузы или пшеницы, с последующей многостадийной очисткой от примесей и кристаллизацией. Поэтому актуальной проблемой является селективное извлечение глюкозы из многокомпонентного раствора после ферментации или гидролиза, что в дальнейшем позволит снизить многостадийность процесса очистки и, соответственно, стоимость производства.

Целью данного исследования являлась разработка метода синтеза аффинных по отношению к глюкозе полимерных сорбентов на основе 2-

гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА) с использованием в качестве лигандов – БК.

Свободной радикальной эмульсионной полимеризацией в присутствии наночастиц Se в качестве стабилизатора полимер-мономерных капель были синтезированы гранульные сорбенты на основе ГЭМА и ЭГДМА при введении 4 мол%, 6 мол% и 8 мол% БК (АФФ-4, АФФ-6, АФФ-8, соответственно). Концентрация сомономеров в полимеризационной смеси составляла 30 мас%, соотношение сомономеров ГЭМА / ЭГДМА – 86 мол% / 14 мол%.

Введение 4 мол% и 6 мол% борной кислоты практически не влияло на выход сополимеров по сравнению с КП. В то время как введение 8 мол% приводило к значительному увеличению выхода. Наибольший вклад в выход вносили фракции с диаметром частиц > 0.4 мм. При этом, при введении 4 мол% БК в полимеризационную смесь выход гранул с диаметром < 0.63 мм значительно увеличился по сравнению как с КП, так и с АФФ-6 и с АФФ-8, и наибольший выход наблюдался у гранул с диаметром 0.40-0.63 мм. Коэффициент однородности гранулометрического состава исследуемых сорбентов составлял около 2.0 для аффинных полимеров и 2.5 для КП.

Введение БК в полимеризационную смесь приводило к формированию полимерных матриц, обладающих более сегрегированной структурой поверхности, что было обусловлено участием БК в качестве дополнительного сшивающего агента. При этом с ростом количества БК сегрегация усиливалась и приводила к формированию большего количества транспортных каналов, наблюдаемых в поверхностном слое гранул. Такая структура будет способствовать увеличению проницаемости полимерной матрицы. Введение БК при синтезе практически не повлияло на однородность полимерной сетки, однако введение 4 мол% способствовало формированию более жесткой матрицы. Установлено увеличение суммарного объема пор при введении БК по сравнению с КП, при этом наблюдалось снижение среднего радиуса доступных для молекул глюкозы пор в ряду аффинных полимеров.

Исследование изотерм сорбции глюкозы показало, что связывание молекул глюкозы осуществляется на сорбционной поверхности полимеров со слабым

средством путем совместной адсорбции. Анализ экспериментальных изотерм сорбции моделью Фрейндлиха также свидетельствовал о реализации дополнительных физических взаимодействий между молекулами сорбата. Сродство сорбционной поверхности к молекулам глюкозы аффинных сорбентов гораздо выше по сравнению с КП, т.к. значения константы Фрейндлиха (K_F) и константы БЭТ для первого слоя (K_L) аффинных полимеров на значительно превышают значения соответствующих констант для КП. Одновременно величины K_U , характеризующие связывание молекул глюкозы на сформированном монослое, значительно превышают значения K_L , что свидетельствует о более сильном сродстве монослоя к молекулам сорбтива.

При исследовании кинетики связывания глюкозы были установлены две зоны массопереноса, соответствующих связыванию с легко- (1 зона) и труднодоступными (2 зона) сорбционными центрами полимерных гранул. Кинетика связывания глюкозы лимитируется смешанной диффузией. Массоперенос к легкодоступным сайтам улучшается и величины констант скоростей связывания увеличиваются с ростом количества БК. Одновременно, диффузия и скорость связывания глюкозы с труднодоступными центрами ухудшаются. Это может быть обусловлено как лучшей доступностью, так и увеличением аффинности сорбционных центров к молекулам сорбтива. Полученные данные коррелируют с тенденцией, характерной для кинетических коэффициентов, рассчитанных для 1 зоны массопереноса, а также с увеличением сродства сорбционной поверхности в результате модификации полимерной матрицы введением БК при синтезе полимеров, установленным при исследовании изотерм сорбции глюкозы.

Таким образом, разработан метод синтеза гранульных сорбентов, модифицированных борной кислотой, для селективной сорбции глюкозы.

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРА ЛИМИТИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ГЛЮКОЗЫ ГРАНУЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ ПОСРЕДСТВОМ ДИФФУЗИОННОЙ МОДЕЛИ БОЙДА

Морозова П.Ю., Осипенко А.А., Гаркушина И.С.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004 г. СПб, В.О. Большой пр. 31
irin-g16@yandex.ru*

Изучение кинетики сорбции БАВ и описание кинетических кривых при помощи модели Бойда позволяет уточнить механизмы сорбции и определить лимитирующую стадию сорбционного процесса. Ранее в «Научно-учебной лаборатории физико-химических методов исследования полимерных наносистем и биотехнологических продуктов» ИВС РАН были синтезированы методом свободно радикальной эмульсионной полимеризации в эмульсиях Пикеринга гранульные сорбенты на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ДМЭГ) с введением 4 мол%, 6 мол% и 8 мол% борной кислоты (БК) в поверхностном слое гранул для специфичной сорбции глюкозы.

Для исследования влияния количества введенной БК на кинетику связывания глюкозы с амфифильными сорбентами на основе ГЭМА и ЭГДМА были проанализированы кинетические кривые сорбции. На кривых описывающих зависимости степени заполнения сорбента F от времени t для КП, АФФ-4 и АФФ-6 наблюдались две зоны массопереноса: первая зона массопереноса молекул глюкозы при сорбции на КП до степени насыщения сорбента $F = 0.11$, на АФФ-4 – до $F = 0.74$ и на АФФ-6 – до $F = 0.66$; вторая зона массопереноса наблюдалась после первого плато на кинетических кривых до степени насыщения сорбента $F = 1$ (для КП с 8.0 мин, для АФФ-4 с 12.5 мин, для АФФ-6 с 6.0 мин). Наличие двух зон массопереноса на кинетических кривых может быть обусловлено диффузией к легко- и труднодоступным сорбционным центрам полимерных гранул.

Полное насыщение сорбционных центров КП ($q_{eq} = 1.01$ ммоль/г), АФФ-4 ($q_{eq} = 1.3$ ммоль/г) и АФФ-6 ($q_{eq} = 1.2$ ммоль/г) достигалось на 15 мин, 20 мин и 30 мин, соответственно. Полное насыщение сорбционных центров АФФ-8 ($q_{eq} = 1.4$

ммоль/г) было достигнуто только на 600 мин. При этом, диффузия молекул глюкозы в полимерной матрице АФФ-8 до достижения равновесия занимала длительное время (330 мин). Следовательно, с введением БК при синтезе в полимеризационную смесь сорбционная емкость аффинных сорбентов возрастала. С другой стороны, увеличение времени необходимого для полного насыщения сорбционных центров с ростом количества БК, введенной при синтезе, указывает на ухудшение диффузии молекул глюкозы.

Анализ характера лимитирования диффузии молекул глюкозы синтезированными сорбентами был осуществлен посредством диффузионной модели Бойда. Значения коэффициентов корреляции R^2 зависимостей $Bt=f(t)$ и $-\ln(1-F)=f(t)$ достаточно высокие (таблица 1), следовательно, экспериментальные данные удовлетворяют моделям как внешне-диффузионного (пленочного), так и внутри-диффузионного массопереноса. Таким образом, характер лимитирования кинетики сорбции глюкозы синтезированными сорбентами смешанно-диффузионный.

Таблица 1 – Кинетические коэффициенты внутренней и внешней диффузии молекул глюкозы при сорбции исследуемыми полимерными сорбентами

Наименование полимера	1 зона массопереноса				2 зона массопереноса			
	$Bt=f(t)$		$-\ln(1-F)=f(t)$		$Bt=f(t)$		$-\ln(1-F)=f(t)$	
	$B_1^1 \times 10^{-2*}$	R^2	$B_2^1 \times 10^{-2**}$	R^2	$B_1^2 \times 10^{-2*}$	R^2	$B_2^2 \times 10^{-2**}$	R^2
КП	1.16±0.13	0.9517	3.46±0.97	0.7957	19.27±3.25	0.9446	29.08±0.18	0.9999
АФФ-4	32.86±2.45	0.9675	58.87±2.97	0.9874	20.39±0	1.0000	20.43±0	1.0000
АФФ-6	135.28±17.72	0.9502	231.11±20.25	0.9773	11.51±0.82	0.9799	11.76±1.03	0.9700
АФФ-8	1.87±0	1.0000	0.81±0.14	0.9397	1.54±0.09	0.9871	1.54±0.14	0.9622

* B_1^1 , B_1^2 , ** B_2^1 , B_2^2 – кинетические коэффициенты внутренней и пленочной (внешней) диффузии для 1 и 2 зон массопереноса, соответственно;

Поскольку толщину пленки (δ) невозможно определить экспериментально, для сравнения диффузии молекул глюкозы были рассчитаны кинетические коэффициенты, соответствующие внутренней (B_1^1 , B_1^2) и внешней (B_2^1 , B_2^2)

диффузии молекул сорбтива к легко- (1 зона массопереноса) и труднодоступным (2 зона массопереноса) сорбционным центрам (таблица 1).

Наименьшие величины B_1^1 и B_2^1 наблюдались для сорбции глюкозы на легкодоступных сорбционных центрах КП (1 зона массопереноса). Одновременно значения обоих кинетических коэффициентов возрастали в ряду сорбентов КП < АФФ-4 < АФФ-6. Следовательно, диффузия молекул глюкозы к легкодоступным сорбционным центрам улучшалась с ростом количества БК, введенной при синтезе. При этом вклад внешней диффузии превалировал ($B_2^1 > B_1^1$).

При диффузии молекул глюкозы к труднодоступным сорбционным центрам КП (2 зона массопереноса) также превалировал вклад внешней диффузии ($B_2^2 > B_1^2$), в то время как в массопереносе молекул глюкозы к труднодоступным сорбционным центрам аффинных сорбентов вклады внешней и внутренней диффузии были практически равны. Одновременно значения обоих кинетических коэффициентов снижались в ряду сорбентов КП < АФФ-4 < АФФ-6 < АФФ-8, что указывает на замедление диффузии к труднодоступным сорбционным центрам с ростом количества БК, введенной при синтезе.

Таким образом, кинетика связывания глюкозы с легкодоступными сорбционными центрами исследуемых сорбентов лимитируется смешанной диффузией с увеличением вклада внешней диффузии. При этом диффузия молекул глюкозы улучшается с ростом количества БК введенной при синтезе полимеров.

АДСОРБЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Красникова Е.М.¹, Моисеенко Н.В.¹

¹ФГБОУ ВО «Липецкий Государственный Технический Университет,
398055, Липецк, Россия
k.elena-73120@yandex.ru

Известно, что с помощью модифицирования или активации можно направленно регулировать адсорбционные свойства материала. Так, модифицирование активных углей различными окислителями повышает их адсорбционную емкость по отношению к ионам тяжелых металлов за счет образования на их поверхности в процессе модифицирования различных кислородсодержащих функциональных групп [1, 2].

Целью данной работы было исследование адсорбционных и структурных характеристик углеродсодержащих адсорбентов, полученных из скорлупы косточки вишни (СКВ).

Получение адсорбентов включало в себя несколько стадий:

- 1) Измельчение СКВ до размера фракции 1-5 мм и последующая сушка при температуре 100 – 105 °С до постоянной массы;
- 2) Импрегнирование (пропитка) СКВ раствором H_3PO_4 с концентрацией 1,0 моль/л в течение 24 часов при комнатной температуре с последующим отделением СКВ от жидкой фазы и сушка при температуре 100 – 105 °С в течение часа;
- 3) Карбонизация СКВ в муфельной печи в закрытых термостойких тиглях при температуре 375 °С (время изотермической выдержки – 25 минут);
- 4) Модифицирование карбонизата растворами окислителей при комнатной температуре в течение 24 часов. В качестве окислителей использовали растворы HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O_2 с концентрацией 7,911 моль/л; 9,166 моль/л и 6,305 моль/л соответственно.

Изотермы адсорбции–десорбции паров воды были экспериментально получены эксикаторным методом [3] (рисунок 1).

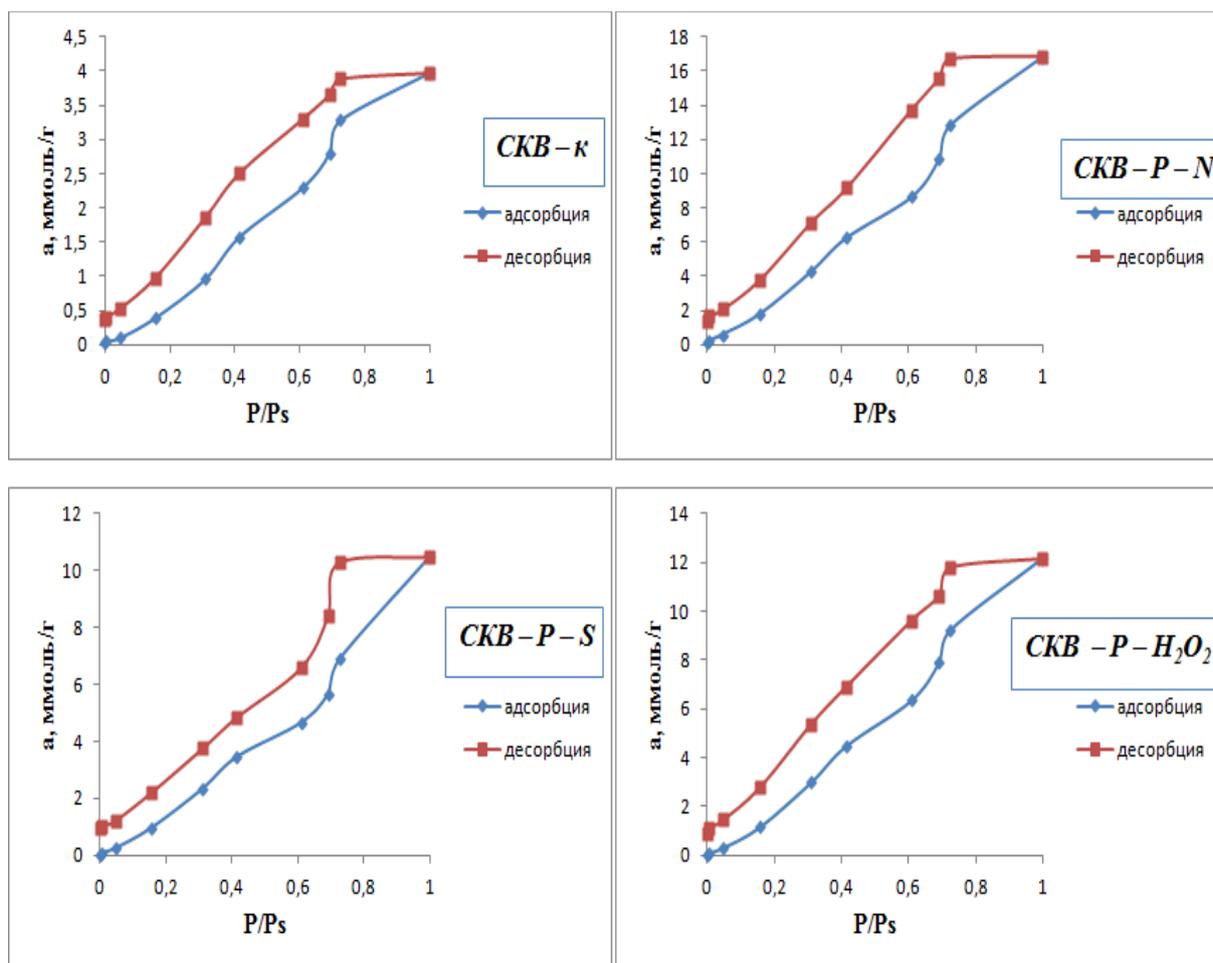


Рисунок 1. Изотермы адсорбции – десорбции паров воды на полученных углеродсодержащих адсорбентах

Характер представленных изотерм позволяет судить о переходно-пористой структуре у полученных адсорбентов. Преактивация и модифицирование способствуют увеличению равновесной адсорбционной емкости по парам воды относительно не модифицированного карбонизата СКВ-к в 2,64 – 4,29 раза. Вероятно, это связано с увеличением содержания на поверхности модифицированных образцов кислородсодержащих функциональных групп, которые за счет своей полярности, способствуют усилению гидрофильных свойств поверхности адсорбента.

Структурные характеристики полученных адсорбентов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные характеристики углеродсодержащих адсорбентов на основе СКВ

Адсорбент	Характеристика					
	V_{Σ} , см ³ /Г	D , нм	V_S , см ³ /Г	$V_{\text{мик}}$, см ³ /Г	$V_{\text{ме}}$, см ³ /Г	$V_{\text{ма}}$, см ³ /Г
СКВ-к	0,19	6	0,07	0,028	0,042	0,12
СКВ-Р-N	0,94	8	0,30	0,112	0,188	0,64
СКВ-Р-S	0,27	4	0,19	0,062	0,128	0,08
СКВ-Р- H ₂ O ₂	0,25	3	0,22	0,081	0,139	0,03

Полученные данные показали, что у модифицированных образцов, по сравнению с исходным образцом карбонизата СКВ-к, предельный объем адсорбционного пространства, (V_S), увеличивается.

Таким образом, модифицирование углеродсодержащих материалов из растительного сырья растворами окислителей может быть использовано для получения дешевых и эффективных адсорбентов, эффективных, на пример, в природоохранных технологиях.

Литература

1. *Тарковская, И. А.* Окисленный уголь / И. А. Тарковская. – Киев : Наук. думка, 1981. – 197 с.
2. *Красникова, Е. М.* Адсорбционно-структурные характеристики сорбентов, полученных из отходов агропромышленного комплекса / Е. М. Красникова, Н. В. Моисеенко // Заметки ученого. – 2021. – № 6-1. – С. 330
3. *Кельцев, Н. В.* Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – 2-е изд., перераб., доп. – Москва: Химия, 1984. – 591 с.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛАТЕКСНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ

*Яковлева А.А.¹, Садловский С.В.¹, Силушкина Э.А.²,
Вострикова Н.И.¹*

¹ ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.
ayakovistu@mail.ru, vip.sadlovskiy@mail.ru, vosnatalia@mail.ru

² ФГКОУ ВО ВСИ МВД России 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 110.
esilushkina@mail.ru

Защита металлов от коррозии чрезвычайно важна. По оценкам специалистов потери от коррозии составляют до 10-12% от общего числа добываемых металлов. Больше других металлов от коррозии страдает сталь – самый распространенный конструкционный материал. До недавнего времени основным средством защиты стали от коррозии было покрытие поверхности никелем, хромом и другими коррозионностойкими металлами или лаками и красками. Однако нержавеющие металлы дороги, а применение их только в качестве покрытий нерационально, так как при этом не используются другие их ценные свойства. Именно поэтому экономически целесообразно наносить долговечные покрытия, используя высококачественные полимерные пленки. Полимерные материалы могут не только повысить сопротивляемость стали к разрушающим процессам, но и значительно улучшить внешний вид изделия.

Цель работы состояла в исследовании некоторых особенностей латексов разного состава, выпускаемых в ООО «Капиталь» (г. Иркутск) и предназначенных для использования в качестве антикоррозионных покрытий стали, например, для защиты днищ водных судов.

Изучаемые латексы представляют стирол-акриловые композиции, полученные методом радикальной эмульсионной полимеризации сополимеров акриловой кислоты и бутилакрилата. В состав коммерческих смесей введены различные добавки, действие которых изучается. В качестве эмульгаторов использованы сульфонат и неол – добавки, способствующие повышению антикоррозионных свойств покрытий.

Латексы представляют собой молочно-белую жидкость, иногда со слабым

желтоватым или сероватым оттенком, пример одного из латексов представлен на рис. 1.

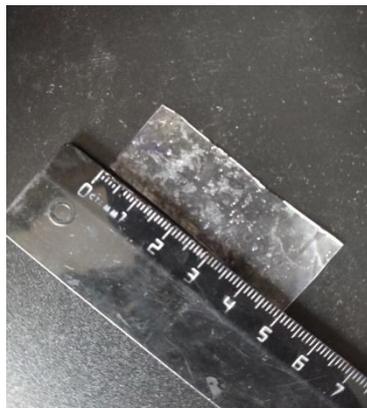


Рис. 1 – Пример латекса Рис. 2 – Испытание пленки на разрывной машине

Реологические характеристики, такие, как удлинение и деформация латексных пленок, определяли на разрывной машине Shimadzu.

Были проведены две серии опытов. В первом случае для испытаний были подготовлены образцы латексных пленок разной толщины размером 20x50 мм (рис. 2). Определение толщины пленок было проведено с помощью микрометра и оно составляло 0,13; 0,49 и 0,93 мм в разных сериях. На рис. 3 в качестве примера показана полученная при испытаниях картина деформации латексной пленки и ее удлинение (первоначальная толщина 0,93 мм).

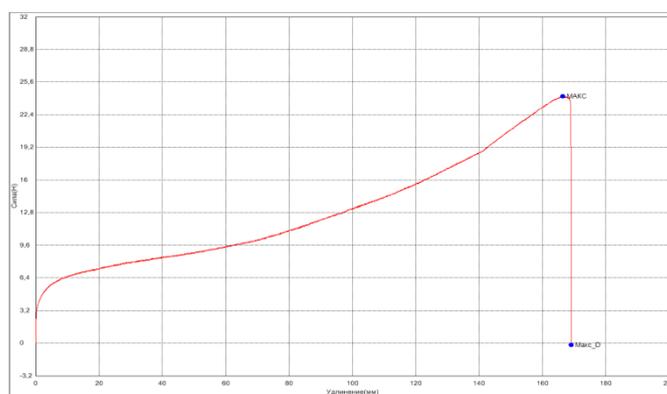


Рис. 3 – Пример испытания латексной пленки

Максимальная точка на графике соответствует ситуации разрыва пленки, т. е. утрате механической целостности. Параметры таких точек в виде набора

реологических характеристик фиксировали в протоколах испытаний и затем анализировали.

Во второй серии опытов латексные пленки определенное время выдерживали в коррозионной среде (растворах HCl и NaCl разной концентрации) при разных температурах и только после этого определяли реологические параметры. Таким образом, можно оценивать процессы набухания в пленках. Полученные результаты свидетельствуют, что структурно-механические свойства пленки зависят от типа латекса и используемых добавок. Можно однозначно утверждать, что повышение толщины латексной пленки и нагревание раствора приводят к повышению степени набухания.

Литература

1. *Абдель-Бари Е.М.* Полимерные пленки. / Абдель-Бари Е.М.– СПб.: Профессия, 2005.–350 с.
2. *Богданов В.Н., Перистый В.А., Везенцев А.И., Корниенко И.Д.* Повышение прочности и влагостойкости силикатных защитных покрытий по металлу. // Химическая промышленность сегодня. –2013.– № 6.– С. 113-118.
3. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В.* Теория роста резистивного слоя в питтинге. // Электрохимия. –1979. Т.15.–Вып. 6.– С.894-898.
4. *Козлов Д.Ю.* Антикоррозионная защита. — Екатеринбург: ООО «ИД «Оригами», 2013. – 440 с.
5. *Крыжановский В.К.* Технология полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2008. – 533 с.

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ХОЛЕСТЕРИНА ПОВЕРХНОСТНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Осипенко А.А., Гаркушина И.С.

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
В. О. Большой пр. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия
osipeno4kalex@mail.ru*

Лечение болезней накопления, в частности гиперхолестеринемии, характеризующейся повышенным содержанием холестерина (ХС) в крови (более 6 ммоль/л), заключается в применении эфферентных методов терапии (гемо- и плазмасорбции). В их основе лежат колоночные сорбционные процессы с использованием в качестве хроматографических носителей селективных сорбентов. Для разработки эффективного динамического процесса селективной сорбции целевого компонента из многокомпонентной смеси необходимо исследование массопереноса целевого вещества в условиях постоянно обновляющегося раствора.

Целью данной работы являлось определение условий селективного динамического сорбционного извлечения ХС поверхностно импринтированными селенсодержащими полимерными сорбентами из модельного раствора и определение способности сорбентов к извлечению ХС, находящегося в составе липопротеиновых комплексов, из плазмы крови в динамических условиях.

Полимерные сорбенты, поверхностно импринтированные молекулами ХС (МИП), были синтезированы методом свободно радикальной эмульсионной полимеризации в эмульсиях Пикеринга с использованием в качестве стабилизатора полимер-мономерных капель нанокompозитов (селен-поли-*N*-винилпирролидон) на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата. Для осуществления молекулярного импринтинга в поверхностном слое ХС вводился в качестве темплата на заключительном этапе формирования полимерных гранул в количестве 2 мол.% (МИП-2), 4 мол.% (МИП-4) и 6 мол.% (МИП-6), рассчитанных по отношению к массе мономеров. Контрольный полимер (КП) был синтезирован без введения ХС.

Исследование динамики сорбции ХС из модельного однокомпонентного раствора сорбентами показало, что при скорости протекания подвижной фазы (v)

– 0.25 мл·мин⁻¹ и высоте сорбирующего слоя (H) – 3 см сорбция целевого вещества осуществлялась в регулярных режимах. Одновременно, с ростом количества ХС, введенного при синтезе, регулярность режима сорбции улучшалась. Кроме того, при осуществлении динамики сорбции ХС в ряду МИП наблюдался рост динамических сорбционных емкостей, $q_{\text{дин}}$ (с 2.35 ммоль·мл⁻¹ до 2.78 ммоль·мл⁻¹), рост степени извлечения, R (с 22.8 % до 53.1 %) ХС из модельного раствора, а также увеличение импринтинг факторов, IF (с 0.9 до 1.1). При увеличении ν до 0.5 мл·мин⁻¹ регулярность режима сорбции на МИП не зависела от количества введенного ХС при синтезе. Одновременно, на всех импринтированных сорбентах наблюдались более регулярные режимы сорбции по сравнению с сорбцией на КП. При этом, увеличение ν привело к снижению $q_{\text{дин}}$ исследуемых сорбентов. На всех импринтированных сорбентах при $\nu = 0.5$ мл·мин⁻¹ наблюдались практически равные значения R . Для МИП-6 значения R практически не зависели от ν (0.25 мл·мин⁻¹ – 53.1 % и 0.5 мл·мин⁻¹ – 56.7 %). Увеличение ν до 0.5 мл·мин⁻¹ приводило к преимущественному насыщению специфичных сорбционных центров поверхностно импринтированного слоя, в результате уменьшался вклад неспецифичного связывания, что отразилось на значениях IF (превышали 1).

Для исследования влияния высоты сорбирующего слоя на сорбцию ХС была выбрана $\nu = 0.25$ мл·мин⁻¹, так как значения $q_{\text{дин}}$ всех исследуемых сорбентов были наибольшими. Увеличение H до 4.5 см привело к размытию концентрационных фронтов, а также привело к снижению $q_{\text{дин}}$ полимерных сорбентов по сравнению с сорбцией ХС при $H = 3.0$ см. При $H = 4.5$ см емкости в ряду импринтированных сорбентов возрастали (с 1.67 ммоль·мл⁻¹ до 1.96 ммоль·мл⁻¹), а значения R , полученные для МИП, незначительно отличались от значений R , полученных для КП (51.9 %). У всех МИП значения IF были больше 1, что свидетельствовало о превалировании специфичного связывания. В результате исследования динамики сорбции ХС из модельного раствора были определены оптимальные условия осуществления динамического сорбционного процесса извлечения ХС с реализацией регулярного режима сорбции: $\nu = 0.25$ мл·мин⁻¹ и $H = 3.0$ см.

Найденные условия были выбраны для исследования селективности сорбции. В качестве твердой фазы был выбран МИП-6, поскольку данный сорбент

обладал наибольшими $q_{\text{дин}}$ и IF в оптимальных условиях. В качестве объекта сравнения была выбрана холевая кислота как наиболее близкий структурный аналог ХС. В отличие от динамики сорбции ХС, сорбция холевой кислоты как на КП, так и на МИП-6 осуществлялась в нерегулярных режимах. Кроме того, наблюдалось размытие концентрационных фронтов холевой кислоты. Значение параметра селективности, α , для сорбции на КП было меньше 1 (0.85). Это свидетельствовало о большей селективности КП к холевой кислоте. Для МИП-6 значение α составляло 1.72, что свидетельствовало о его высокой селективности по отношению к молекулам ХС. Показано, что полимерный сорбент, импринтированный 6 мол.% ХС, обладал большей селективностью по отношению к холестерину по сравнению с КП.

Для доказательства способности сорбентов к извлечению ХС, находящегося в составе липопротеиновых комплексов, была осуществлена сорбция ХС из плазмы крови в оптимальных условиях реализации динамического сорбционного процесса. Биохимический анализ исходной сыворотки плазмы крови, проведенный в клиничко-диагностической лаборатории «*In vitro*», показал завышенные показатели липидного профиля. После пропускания плазмы через колонки с КП и МИП-6, показатели липидного профиля свидетельствовали о снижении уровня триглицеридов, общего ХС, ХС-ЛПВП, ХС-не-ЛПВП и ХС-ЛПНП. Степень извлечения общего ХС из плазмы крови до начала проскока на МИП-6 составила 92%, а на КП – 72%.

Таким образом, определены оптимальные условия осуществления динамического сорбционного процесса извлечения ХС с реализацией регулярного режима сорбции. Показано, что поверхностно импринтированный 6 мол.% темплата полимерный сорбент способен извлекать связанный ХС из плазмы крови и снижать показатели липидного профиля более эффективно по сравнению с неимпринтированным аналогом.

МАССОПЕРЕНОС ТИРОЗИНА ПРИ АДСОРБЦИИ - ДЕСОРБЦИИ СЛОЕМ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОГО МЕЖФАЗНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Цветнов М.А., Моргун Н.П.

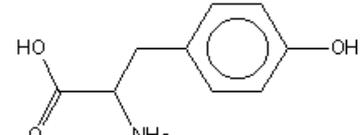
*Дальневосточный Федеральный университет,
690922, Россия, г. Владивосток, п. Аякс, 10;
tsvetnov.ma@dyfu.ru*

Хроматография остается основным методом анализа аминокислот. Причем, в последнее время большой интерес вызывает жидкостная прямофазная адсорбционная хроматография на углеродистых материалах. Углеродные сорбенты для жидкостной хроматографии должны иметь небольшую удельную поверхность: от нескольких единиц до $100 \div 120 \text{ м}^2/\text{г}$, чтобы хроматографирование протекало в разумное время. Доступную поверхность, т.е. незначительную долю мелких и труднодоступных пор, что обеспечивает быстрое протекание процесса восстановления сорбционной емкости.

Целью настоящей работы явилось изучение параметров массообмена тирозина на углеродных сорбентах при различных значениях межфазного электрического потенциала.

Исследования проводили на углеродных образцах: ПМ-15, саже, производства Омского Научно-технического учреждения: Конструкторско-технологический институт технического углерода (КТИТУ) СО РАН, и этой же саже, только химически окисленной смесью кислот. ПМ-15 характеризуется удельной поверхностью $14 \text{ м}^2/\text{г}$ при среднем радиусе пор 148 нм , сажа имеет $100 \text{ м}^2/\text{г}$, а окисленная сажа $90 \text{ м}^2/\text{г}$. Физико-химические свойства тирозина, взятого в качестве адсорбата, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства аминокислоты

вещество	формула	М, г/моль	pK _a	C _s , ммоль/л
тирозин		181,20	2,20 9,11	2,27

Для корректного вычисления параметров межфазного массообмена необходимо знать изотерму адсорбции. Для тирозина на выбранных образцах изотермы адсорбции были получены ампульным методом.

Полученные нами изотермы адсорбции тирозина на сорбентах ПМ-15, саже и окисленной саже приведены на рис. 1. Как видно при равновесной концентрации тирозина 0,2 ммоль/л ($1/10$ его C_S) величина адсорбции возрастает в ряду: ПМ-15 < окисленная сажа < сажа. Для сорбентов ПМ-15, и окисленной сажи изотермы сорбции тирозина показывают тенденцию к насыщению, тогда как на саже в исследованном интервале концентраций величина сорбции непрерывно растет.

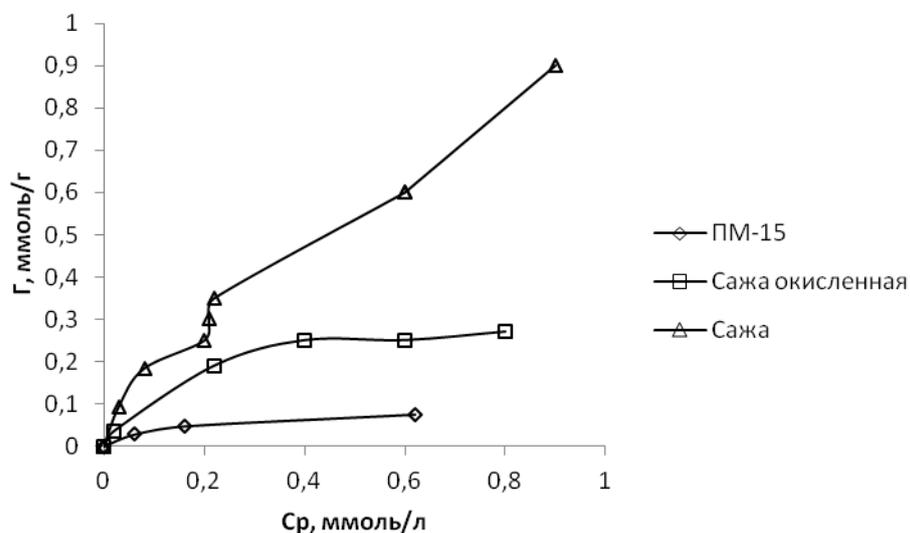


Рисунок 1. Изотермы адсорбции тирозина на углеродных образцах

Нами была предпринята попытка исследовать характеристики массопереноса на выбранных углеродных образцах для процессов адсорбции – десорбции при концентрации 1 ммоль/л. Рассчитанные по получившимся фронтальным выходным кривым длина рабочего слоя и степень использования адсорбента при различных межфазных потенциалах показали, что для образца ПМ-15 смещение потенциала от его стационарного значения вызывает незначительное изменение длины работающего слоя при адсорбции тирозина, при его десорбции изменение больше. Степень использования сорбентов для всех потенциалов остается на высоком уровне. На образце сажи влияние межфазного потенциала на адсорбцию – десорбцию такое же, как и на ПМ-15, с тем отличием, что длины работающих слоев в абсолютных цифрах меньше. На образце окисленной сажи наложение потенциала вызывает такие же тенденции, как и на образце исходной сажи.

Вычисленные нами коэффициенты внутри- и внешнедиффузионного массопереноса при различных межфазных потенциалах ПМ-15, сажи и окисленной сажи приведены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость коэффициентов внутри- (β^*) и внешнедиффузионного (β) массопереноса от межфазного потенциала

E, мВ	ПМ-15				Сажа				Сажа окисленная			
	насыщение		вымывание		насыщение		вымывание		насыщение		вымывание	
	β^* , мин ⁻¹	β , мин ⁻¹	β^* , мин ⁻¹	β , мин ⁻¹	β^* , мин ⁻¹	β , мин ⁻¹	β^* , мин ⁻¹	β , мин ⁻¹	β^* , мин ⁻¹	β , мин ⁻¹	β^* , мин ⁻¹	β , мин ⁻¹
-1000	-	-	0,506329	0,708968	0,065117	0,122124	0,044693	0,082406	0,318492	0,681524	-	-
-700	-	-	0,102753	0,373972	0,081129	0,160274	0,042508	0,080013	0,030855	0,082522	0,027324	0,147682
-500	-	-	0,08765	0,246652	-	-	0,052132	0,102651	0,035649	0,069266	0,019422	0,097809
-300	0,590354	1,369488	0,120894	0,423675	0,396024	0,706564	0,071505	0,155882	0,037557	0,115137	0,046268	0,227041
-100	0,055185	0,196221	0,121686	0,329413	0,216685	0,443872	0,056051	0,109713	0,014556	0,040116	0,037249	0,196699
0	-	-	0,039736	0,137603	0,191494	0,326894	0,049157	0,095841	-	-	0,013869	0,075352
$E_{ст}^*$	-	-	0,190194	0,565291	0,172414	0,35068	0,178952	0,439425	0,071068	0,119127	0,19181	-
300	0,139645	0,463027	0,100713	0,26595	-	-	0,064746	0,112666	0,403845	1,167815	0,043676	0,201134
500	-	-	-	-	0,1717	0,320236	0,040861	0,07171	0,128831	0,538213	0,387132	3,069368
700	14285,71	7,651109	0,161802	0,485909	-	-	0,139935	0,304702	-	-	0,03819	0,16726
1000	2,025932	5,834306	0,245254	0,793966	0,068353	0,128702	0,084624	0,161972	0,127993	0,555155	0,130151	0,975229

* Для ПМ-15 $E_{ст} = 202$ мВ, для сажи 126 мВ, сажи окисленной 120 мВ

Насыщение сорбентов тирозином и его вымывание лимитируются внутридиффузионной стадией – внутридиффузионный коэффициент массопереноса на образцах меньше внешнедиффузионного для всех исследованных потенциалов (табл. 2). Для адсорбции - десорбции тирозина на ПМ-15 коэффициенты массопереноса показывают тенденцию к увеличению при сдвиге потенциала от его стационарного значения и в катодную, и в анодную области.

Для адсорбции – десорбции тирозина на саже и окисленной саже однозначной зависимости коэффициентов массопереноса от величины приложенного к образцу электрического потенциала выявить не удалось.

Получены изотермы адсорбции тирозина на углеродных сорбентах, определена последовательность образцов, которой происходит возрастание адсорбции.

Исследовано электросорбционное поведение тирозина на углеродных образцах ПМ-15, саже и окисленной саже. Найдено, что влияние потенциала на адсорбцию аминокислоты на саже практически отсутствует; а на окисленной саже сорбция возрастает при переходе к катодным потенциалам.

Проведено исследование динамики массопереноса на проводящих углеродных образцах в процессах адсорбции-десорбции тирозина.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОД

Убаськина Ю.А.¹, Алехина М.Б.²

¹ФГБУ «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 107076, г. Москва, Богородский Вал, д.3; baseou@yandex.ru

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., 9; mbalekhina@yandex.ru

Опал-кristобалитовые породы (ОКП) содержат до 70 мас. % аморфного кремнезема и являются широко распространенным сырьем для получения сорбентов. При этом ранее не было найдено статистически достоверной зависимости адсорбции хорошо растворимых органических соединений (на примере метиленового синего) на первичной ОКП (диатомите) от количества рентгеноаморфного кремнезема в породе ($r = -0,18 \pm 0,01$, $p > 0,1$, $n = 15$) [1]. Это обусловлено тем, что применение стандартных методов исследования минералогического состава, в частности, рентгеновской дифракции, усложняется неопределённостью получаемых результатов: нет единого мнения по поводу появления гало, отвечающего за опал-А (в диапазоне 2Θ 18-25° с условным максимумом 4,10 Å), на дифрактограмме. Оно трактуется как сочетание рефлексов чередующихся кристобалитовых и тридимитовых структур в стенке панциря [2], как наложение рефлексов различных модификаций кристаллического и аморфного кремнезема [3] и т. д. Нами были изучены данные дифрактограмм ОКП, содержащих в различной форме аморфный кремнезем: диатомитов (г. Инза, г. Камышлов, РФ, пров. Рио-Негро, Аргентина), трепела смектитного (Брянская область, РФ), опоки (Свердловская область, РФ), и было отмечено, что в диатомитах аморфный кремнезем представлен опалом-А (менее 50 мас. % (г. Камышлов), менее 70,0 мас. % (г. Инза), 20,0-22,0 мас. % (пров. Рио-Негро)), в трепеле смектитном и опоке – опал-кristобалит-тридимитовой фазой (4,30, 4,10, 2,50 Å) (в трепеле – 45,0-61,0 мас. %, в опоке – 66,0-69,0 мас. %). Также в диатомите (пров. Рио-Негро), трепеле и опоке можно отметить скрытокристаллическую разновидность кварца – халцедон (3,34 Å): в диатомите – 0,5-1,0 мас. %, в трепеле – 1,0-3,0 мас. %, в опоке – 3,0-4,0 мас. %. Размытый,

смещенный рефлекс кристобалита (4,083 Å) появляется на дифрактограмме нативных диатомитов (г. Инза, г. Камышлов) после прокаливания при 1000 °С и выше. В диатомите (пров. Рио-Негро), несмотря на то, что аморфный кремнезем представлен опалом-А, присутствует ярко выраженный рефлекс кристобалита (2,0-4,0 мас. %). Это согласуется с данными исследований авторов работы [4], которые связывают постепенный переход аморфного кремнезема диатомита в кристобалит в процессе диагенеза и катагенеза. В исследуемых породах – трепеле и опоке – также встречается рефлекс кристобалита, содержание минерала в трепеле (Брянская область) – 2,0-3,0 мас. %, опоке (Свердловская область) – менее 3,0 мас. %.

Для оценки адсорбционной способности различных пород по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям изучали адсорбцию метиленового синего из водного раствора (начальная концентрация МС – 3 г/л, 20 °С, рН 7). Были определены значения предельной величины адсорбции, a_m МС, на образцах исследуемых пород. Для диатомита (г. Инза) a_m МС составила $47,47 \pm 1,64$ мг/г, для диатомита (г. Камышлов) – $55,00 \pm 1,33$ мг/г, для диатомита (пров. Рио-Негро) – $67,50 \pm 1,50$ мг/г, для трепела – $51,00 \pm 0,50$ мг/г, для опоки – $33,00 \pm 3,00$ мг/г. Можно отметить, что между приведенными выше данными минералогического состава и величинами адсорбции метиленового синего на образцах исследуемых пород не прослеживается очевидной связи, что обуславливает необходимость привлечения дополнительных методов исследования.

Нами были изучены ИК-спектры исследуемых пород в диапазоне 2000-400 см^{-1} (рис. 1). На ИК-спектрах опал-кристобалитовых пород можно отметить, что в диапазоне 1250–1050 см^{-1} ИК-спектр диатомита (г. Инза) имеет более ярко выраженные пики, тогда как на ИК-спектрах двух других диатомитов (г. Камышлов, пров. Рио-Негро, Аргентина) эта полоса очень слабо выражена. Также можно отметить, что ИК-спектр диатомита (г. Инза) ближе по форме пиков к ИК-спектрам трепела и опоки.

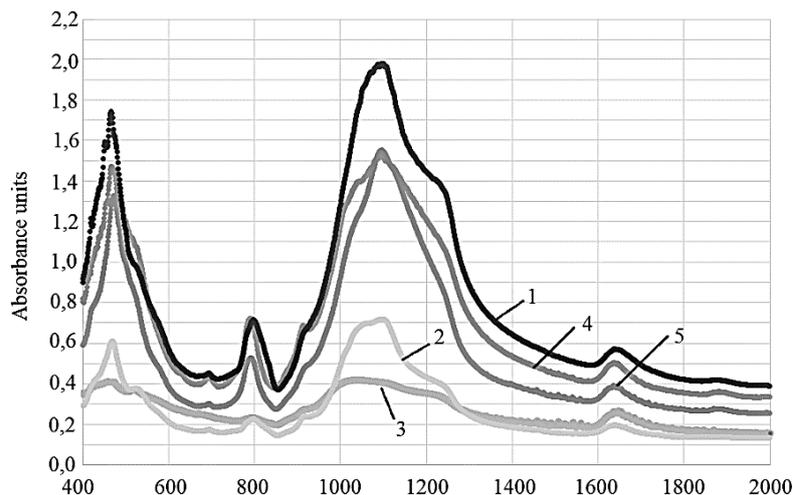


Рис.1. ИК-спектры исследуемых пород: 1 – диатомит (г. Инза), 2 – диатомит (г. Камышлов), 3 – диатомит (пров. Рио-Негро), 4 – трепел смектитный (Брянская обл.), 5 – опока (Свердловская область)

Можно сделать вывод, что несмотря на то, что аморфный кремнезем диатомита (г. Инза) по данным дифрактограммы может быть отнесен к опалу-А, кремнезем диатомита (г. Инза) является достаточно закристаллизованным, что отражается на его адсорбционной способности по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям.

Литература

1. Убаськина Ю. А., Фетюхина Е. Г., Коростелева Ю. А. Исследование адсорбционной способности диатомита // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. - 2016. - № 5. - С.140-143.
2. Şan, O., Gören R., Özgür C. Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics // International Journal of Mineral Processing. - 2009. - V. 93. - № 1. - P. 6-10.
3. Ильичёва О. М., Наумкина Н. И., Лыгина Т. З. Интерпретация данных рентгенографического исследования опал-кристобалит-тридимитовой фазы // Материалы Международного минералогического семинара «Минералогические перспективы». - Сыктывкар: Геопринт, 2011. - С. 51-52.
4. Elzea, J. M., Rice S. B. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal // Clays and Clay Minerals. - 1996. - V. 44. - P.492-500.

**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ АММОНИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ В
СОЛЕНОЙ ВОДЕ
(ADSORPTION OF AMMONIUM IONS ON CARBONACEOUS ADSORBENTS
IN SALINE WATER)**

¹Нгуен Динь Тьен (*Nguyen Dinh Chien*), ²Ву Бао Нгок (*Vu Bao Ngoc*),
¹Чан Мань Хай (*Tran Manh Hai*), ³Соколовский П.В., ⁴Везенцев А.И.

¹ *Вьетнамская академия наук и технологий, Институт экологических технологий, г. Ханой, ул. Хоанг Куок Вьет, д. 18, корпус А30.
Vietnam Academia Science and Technology, Institute Environmental Technology, A30,
18 Hoang Quoc Viet street, Hanoi, Vietnam*

² *Ханойский Национальный Педагогический Университет, Химический факультет, г. Ханой, ул. Суан Тьуи, д. 136, гр. К71К.
K71K, Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education. 136 Xuan Thuy Street, Cau Giay District, Ha Noi.*

³ *Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского, 119991 Москва, Россия*

⁴ *ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ», 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85*

¹ngudichi@yandex.ru; ²vubaongoc04102003@gmail.com; ¹haitm.iet@gmail.com,
³levap90@list.ru; ⁴vesentsev@bsu.edu.ru

Азотосодержащие вещества (нитраты NO_3^- , нитриты NO_2^- и аммонийные соли NH_4^+) всегда присутствуют во всех водах, включая подземные, и свидетельствуют о наличии в воде органического вещества животного происхождения. Рассматриваемая группа ионов находится в тесной взаимосвязи. Первым продуктом распада азотсодержащих веществ является аммиак (аммонийный азот), который образуется в результате разрушения белков [1]. В природной воде ионы аммония окисляются бактериями *Nitrosomonas* и *Nitrobacter* до нитритов и нитратов. Аммиак очень токсичен для водных организмов, может нанести вред жаберным эпителиям, способствовать удушью, стимулируя расщепление глюкозы, подавляя цикл Кребса и приводя к прогрессирующему ацидозу, который уменьшает кислородную емкость крови, разрушает кровеносные сосуды, нарушает функции печени и почек [2, 3]. Следует отметить, что для водных организмов неионизированный аммиак гораздо токсичнее ионной формы, так как в виде свободной молекулы аммиак легче диффундирует через эпителиальные мембраны гидробионтов [2].

Аквакультура является важной частью сельскохозяйственной экономики Вьетнама. По состоянию на 2018-2021 годы на долю аквакультуры (рыбоводство и рыболовство) приходилось примерно 4-5 процентов валового внутреннего продукта (ВВП) страны [4]. Среди культивируемых водных организмов черная тигровая креветка и белоногая креветка занимают особое место, на долю которых приходится около 40-45% всего экспорта. Существуют разные технологии по выращиванию этих видов креветок, но их общей чертой является строгий контроль качества воды. Одним из важнейших показателей качества воды

является концентрация ионов аммония, которую требуется регулярно контролировать. В случае применения технологии выращивания аквакультуры в изолированных бассейнах концентрацию ионов аммония необходимо измерять до 3 - 5 раз в течение суток, поскольку превышения данного параметра может привести к гибели всей колонии креветок.

Для очистки воды от ионов аммония на креветочных фермах чаще всего применяют биологические методы с использованием нитрифицирующих бактерий [5, 6]. Однако стабильность системы биологической очистки может быть реализована только в оптимальных условиях с узким диапазоном температуры, кислотности и солености воды. Поскольку Вьетнам расположен в тропической зоне с большим количеством осадков, вода в креветочных прудах легко разбавляется и ее соленость может изменяться в очень широких пределах от 30 – 35 г/л до 2 – 5 г/л. Такой перепад солености напрямую влияет на эффективность нитрификации, что нарушает стабильность водной среды фермы по выращиванию креветок.

Для контроля концентрации ионов аммония в водной среде, на наш взгляд, наиболее подходящим является адсорбционный метод, поскольку он имеет высокую эффективность и скорость очистки, меньшую зависимость от условий окружающей среды, приемлемую стоимость, простоту в эксплуатации и экологическую безопасность. Нами разработан способ получения углеродных адсорбентов из отходов сельского хозяйства: жома сахарного тростника (СТ), скорлупы ореха макадамии (ОМ) и скорлупы ореха канариума (ОК). Полученные углеродные адсорбенты показали высокую эффективность при очистке водных растворов от ионов аммония. Выявлены закономерности адсорбции ионов аммония в зависимости от солености воды. Экспериментальные исследования проводили в колонном реакторе.

Как отмечалось ранее, исходным сырьем являлись отходы сельского хозяйства: жом сахарного тростника, скорлупа ореха макадамии и скорлупа ореха канариума. Данные отходы очищали от посторонних включений и подвергали пиролизу при температуре 500 – 550 °С в течение 150 минут. Затем полученные продукты промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 105°С. Условия проведения пиролиза подобраны, исходя из анализа литературных источников [7, 8] и результатов исследований, опубликованных в предыдущих публикациях коллектива авторов [9, 10]. В качестве солевых растворов были подготовлены водные растворы с соленостью 10, 20 и 30 ‰, путем растворения 10, 20 и 30 г хлорида натрия соответственно в 1 л деионизированной воды. Были подготовлены исходные растворы ионов аммония с концентрацией 0,1 г/л путем растворения 0,297 г хлорида аммония в 1 л заранее подготовленной соленой воды.

Исследование по динамической адсорбции проводилось на установке колонного типа, схема которой представлена на рис. 1. Данная установка сконструирована подобно установке, описанной в работе [2], эксперименты проводились в Институте экологических технологий Вьетнамской академии наук и технологий.

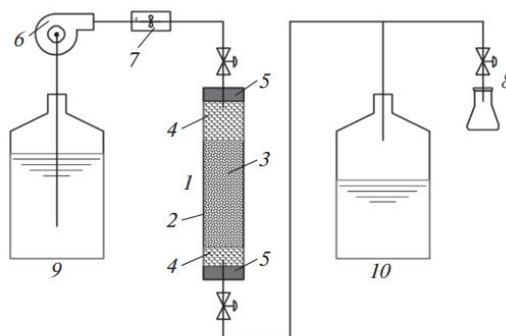


Рис. 1. Схема установки для исследования динамической адсорбции ионов аммония: 1 – колонка, 2 – пластиковая трубка, 3 – слой экспериментального адсорбента, 4 – вкладыши из стекловаты, 5 – силиконовые уплотнения, 6 – перистальтический насос, 7 – измеритель скорости потока, 8 – ответвление для отбора проб раствора, 9 – емкость с исходным раствором, 10 – емкость для слива использованного раствора.

Условия проведения экспериментов по исследованию динамической адсорбции приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения экспериментального исследования в реакторе колоночного типа.

Адсорбент	СТ	ОМ	ОК
Концентрация ионов аммония в исходном растворе (г/л)	0,10		
Скорость потока (см ³ /мин)	3,00		
Площадь пересечения (см ²)	3,14		
Высота слоя адсорбента (см)	5,00		
Масса (г)	1,95	2,82	3,12

В результате экспериментальных исследований получены закономерности динамической адсорбции ионов аммония на исследуемых материалах при разных значениях солености, которые представлены на рисунке 2.

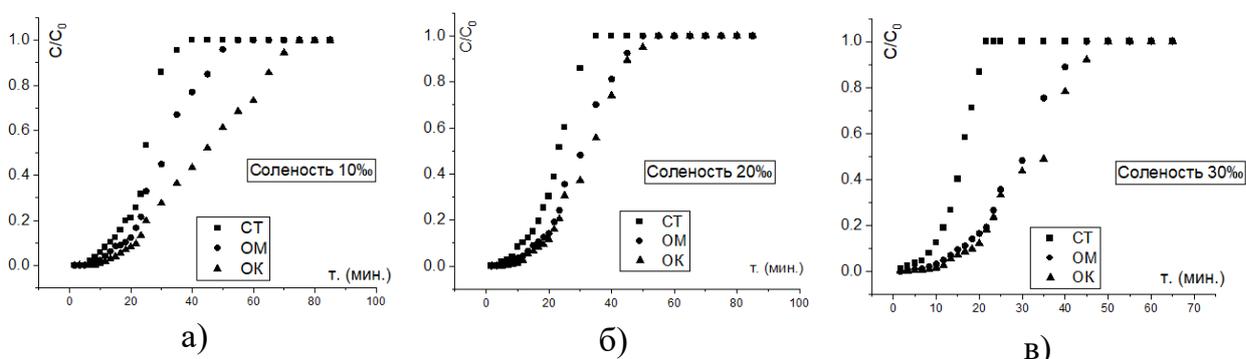


Рис. 2. закономерности динамической адсорбции ионов аммония на исследуемых материалах при различных значениях солености водных растворов: а) 10 ‰, б) 20 ‰, в) 30 ‰.

Установлено, что с увеличением солености воды адсорбционная активность уменьшается. Наилучшие результаты показывают образцы углеродных адсорбентов ОМ и ОК, которые сохраняют свою адсорбционную активность на протяжении 50 минут процесса.

В ходе эксперимента был определен момент проскока, который согласно ГОСТ 55874-2013, понимается как первое появление ионов аммония за слоем исследуемых материалов в колонке. Также был определен момент насыщения, когда концентрация раствора, вышедшего из колонки, выравнивается с концентрацией исходного раствора. Временные интервалы, соответствующие моментам проскока и насыщения представлены в таблице 2.

Таб. 2. Моменты проскока и насыщения ионов аммония

Соленость	10‰			20‰			30‰		
	СТ	ОМ	ОК	СТ	ОМ	ОК	СТ	ОМ	ОК
Момент проскока (мин.)	5,0	6,5	10,0	5,0	5,0	6,5	1,5	3,5	5,0
Момент насыщения (мин.)	40,0	55,0	75,0	35,0	50,0	55,0	21,5	45,0	50,0

На основании полученных результатов, можно сделать следующие выводы по характеру адсорбции ионов аммония на углеродных адсорбентах в соленой воде. Установлено, что при повышении солености воды от 10 до 30 ‰ ионы аммония проявляются в фильтрате раньше. Для адсорбента ОМ моменты проскока ионов аммония составляют 6,5; 5,0 и 3,5 минут при солености 10; 20 и 30 ‰ соответственно. На материале ОК наблюдается подобное: ионы аммония проявляются за слоем адсорбента в 10,0; 6,5 и 5,0 минут при солености 10; 20 и 30 ‰ соответственно. Исключением является материал СТ, у которого повышение солености не влияет на моменты проскока (5,0 минут). Установлено, что чем выше соленость воды, тем раньше достигается момент насыщения. Установлено, что материал ОК – уголь, полученный из скорлупы орехов канариума удерживает ионы аммония лучше остальных при всех значениях солености воды. Полученные углеродные адсорбенты можно рекомендовать для очистки воды креветочных бассейнов. Однако, несмотря на высокие показатели адсорбционной активности угля, полученного из скорлупы орехов канариума для очистки воды от ионов аммония в креветочных бассейнах лучше использовать более доступные адсорбенты, полученные на основе жома сахарного тростника (СТ) и скорлупы орехов макадамии (ОМ), которые показали сопоставимые результаты.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и технологии Вьетнама (проект № ĐТĐL.CN-131/21) и гранта президента для молодых ученых № 075-15-2022-642 (внутренний номер МК-2178.2022.4) от 13.05.2022.

Литература

1. *Hagopian D.S., Riley J.G.* A closer look at the bacteriology of nitrification // *Aquacultural Engineering*. 1998. Vol. 18, № 4. P. 223–244.
2. *Кумпаненко И.В. et al.* Динамическая адсорбция ионов аммония из водных растворов сильнокислотными катионитами // *Химическая Физика*. 2020. Vol. 39, № 11.
3. *Augspurger T. et al.* Water quality guidance for protection of freshwater mussels (Unionidae) from ammonia exposure // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2003. Vol. 22, № 11. P. 2569–2575.
4. FIU Digital Commons - Security Research Hub Reports: A Trade-Based Analysis of the Economic Impact of Non-Compliance with Illegal, Unreported and Unregulated Fishing: The Case of Vietnam [Electronic resource]. URL: <https://digitalcommons.fiu.edu/srhreports/iuufishing/iuufishing/112/> (accessed: 09.09.2022).
5. *Davis D.A., Arnold C.R.* The design, management and production of a recirculating raceway system for the production of marine shrimp // *Aquacultural Engineering*. 1998. Vol. 17, № 3. P. 193–211.
6. *Legarda E.C. et al.* Integrated recirculating aquaculture system for mullet and shrimp using biofloc technology // *Aquaculture*. 2019. Vol. 512. P. 734308.
7. *Chatterjee R. et al.* Effect of Pyrolysis Temperature on PhysicoChemical Properties and Acoustic-Based Amination of Biochar for Efficient CO₂ Adsorption // *Frontiers in Energy Research*. 2020. Vol. 8.
8. *Cheng J. et al.* The effect of pyrolysis temperature on the characteristics of biochar, pyroligneous acids, and gas prepared from cotton stalk through a polygeneration process // *Industrial Crops and Products*. 2021. Vol. 170. P. 113690.
9. *A V., T'ien N.D., Mariya M.* Component composition and characteristics of the thermal destruction process of bagassa // *Forestry Engineering Journal*. Vol. 8, № 1. P. 135–145.
10. *Greish A.A. et al.* Adsorption of phenol and 2,4-dichlorophenol on carbon-containing sorbent produced from sugar cane bagasse: 1 // *Mendeleev Communications*. 2021. Vol. 31, № 1. P. 121–122.

**МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ТЕХНОЛОГИЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ И
РАДИОИЗОТОПНОЙ ПРОДУКЦИИ
(РАЗВИТИЕ НАУЧНОГО НАПРАВЛЕНИЯ
ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН В.А. АВРАМЕНКО)**

*Папынов Е.К.¹, Шичалин О.О.¹, Белов А.А.¹, Тананаев И.Г.¹, Сергиенко В.И.²,
Авраменко В.А.¹*

¹*Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный
федеральный университет, 690922, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10*

²*Президиум ДВО РАН, 690000, Владивосток, ул. Светланская, д.50*

parunov@mail.ru

Минералоподобные материалы (МПМ) в виде керамики и стеклокерамики, синтетические аналоги природным минералам, это термодинамически устойчивые системы, которые тысячелетиями доказали свою стабильность к различным факторам воздействия и по совокупности физико-химических и механических характеристик представляют альтернативу промышленным стеклам в технологиях иммобилизации радионуклидов при отверждении радиоактивных отходов и при изготовлении радиоизотопной продукции (активные зоны источников ионизирующего излучения (ИИИ), радиоизотопных генераторов тепловой и электрической энергии (РТУ, РИТЭГ) и др.). Особенность заключается в кристаллохимической изоморфности структур МПМ, что позволяет варьировать их составом за счет замещения или введения широкого ряда атомов веществ, в том числе нестабильных изотопов, при изготовлении соответствующих твердотельных матриц. Качество матриц и изделий на их основе регламентируется чрезвычайно высокими требованиями радиационной безопасности и может быть достигнуто за счет применения современных технологий их производства, в число которых входит технология искрового плазменного спекания (ИПС), известная за рубежом как Spark Plasma Sintering (SPS), и ее модификация реакционного синтеза (Р-ИПС) - Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis (SPS-RS). С целью разработки новых форм минералоподобных керамических и стеклокерамических матриц, в данной работе представлены впервые проведенные исследования по реализации технологии Р-ИПС для синтеза кристаллической минералоподобной керамики на основе SrWO₄ (структуры шеелита), SrTiO₃ (структуры перовскита), SrAl₂Si₂O₈ (структуры полевого шпата), структуры поллуцита (CsAlSi₂O₆), а также стеклокерамики на основе алюмосиликатов (цеолитов), обеспечивающих надежную селективную иммобилизацию высокоэнергетических радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co.

Оригинальность способа основана на иницировании реакционного “*in situ*” взаимодействия смеси компонентов исходной шихты или трансформации их аморфных и кристаллических фаз, включающих модели радионуклидов, в условиях искрового плазменного разогрева под давлением прессования, что приводит к формированию керамического продукта нового состава. Фундаментальная составляющая работы включает выявленные новые научные знания о механизмах высокоскоростной консолидации порошков различных составов, кинетики их уплотнения, химических “*in situ*” взаимодействиях и фазовых превращениях, происходящих в неравновесных условиях искровой плазменной обработки. Впервые установлены физико-химические закономерности формирования высоких эксплуатационных характеристик матриц в составе с имитаторами радионуклидов, включая гидролитическую устойчивость и оценку иммобилизационных свойств по отношению к диффузионной миграции составных катионов матриц в раствор. Описаны ранее неизвестные оптимальные технологические режимы сверхбыстрого (минуты) реакционного синтеза керамических и стеклокерамических матриц с достижением высокой относительной плотности (до 99,9 %), механической прочности при сжатии (до 700 МПа), низкими скоростями выщелачивания (не выше 10^{-6} г/см²·сут), содержащие до 35 масс.% имитаторов радионуклидов. В работе также разработаны совершенно новые технологические способы получения прототипов изделий ИИИ закрытого и открытого типа по технологии ИПС, с керамическими активными зонами, включающими цезий и стронций. Результаты исследования представляют практический интерес для ядерно-промышленной отрасли, где технология ИПС может быть реализована для решения различных задач.

Настоящая работа является одним из примеров нескольких научных направлений, которые сформировались под руководством ведущего ученого Дальнего Востока, член-корреспондентом РАН, доктором химических наук, профессором В.А. Авраменко и успешно продолжают реализовываться учениками его научной школы в Дальневосточном федеральном университете (о. Русский, Владивосток) под руководством к.х.н. Е.К. Папынова.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006.

КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМ МАТЕРИАЛОМ

Титов Е.Н., Смальченко Д.Е., Лебедева О.Е.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ») 308015 г. Белгород ул. Победы 85
titov.evgeniy96@gmail.com*

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) со структурой гидроталькита находят широкое применение в таких областях как органический синтез (нанореакторы), катализ, сорбционные и ионообменные процессы и т.д. Слоистые двойные гидроксиды могут быть охарактеризованы формулой $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2[A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, где M^{2+} и M^{3+} – катионы с зарядом +2 и +3 соответственно, а A^{n-} – практически любой анион или анионный комплекс. Возможность вариаций катионного и анионного составов обуславливает широкий спектр областей применения данного класса материалов.

Структура СДГ состоит из бруситоподобных слоев, обладающих положительным зарядом, и межслоевого пространства, заполненного анионами (анионными комплексами) и молекулами воды. Путем варьирования соотношения двух- и трехзарядных катионов возможно получение слоистых материалов с различной величиной заряда бруситоподобного слоя. Особенностью СДГ является их высокая селективность к поглощению анионов.

Целью данной работы был синтез Ni(II)/Fe(III)-содержащего слоистого гидроксида со структурой гидроталькита и определение некоторых кинетических параметров поглощения им красителя Конго красный.

Гидротермальным методом был получен СДГ состава $\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Препаратами служили нитраты металлов. Синтез осуществляли в стальном автоклаве с тефлоновым стаканом при следующих условиях: температура 160°C, давление 615 кПа, время выдержки 24 часа. После охлаждения автоклава образец промывали дистиллированной водой, центрифугировали, сушили ацетоном.

Кинетику поглощения красителя исследовали в течение 10 ч при температурах 27, 32 и 37°C. Остаточную концентрацию красителя в растворе определяли спектрофотометрически.

Полученные кинетические кривые проанализированы при помощи моделей диффузионной кинетики. Используются диффузионные модели Бойда и Морриса-Вебера для разграничения внешне- и внутридиффузионного лимитирования сорбции. Анализ кинетических данных выполнен в координатах $-\ln(1-F) - t$ и $F - t^{1/2}$ соответственно, где F – степень завершения процесса, рассчитываемая по формуле $F = a_t/a_{\max}$. Экспериментальные зависимости представлены на рис. 1 и 2.

В таблице 1 приведены коэффициенты линейной корреляции, рассчитанные для процесса поглощения Конго красного синтезированным образцом. Высокие значения коэффициентов для обеих моделей свидетельствуют о протекании процесса в смешаннодиффузионном режиме. Можно отметить, что вклад внешней диффузии заметно растет с повышением температуры.

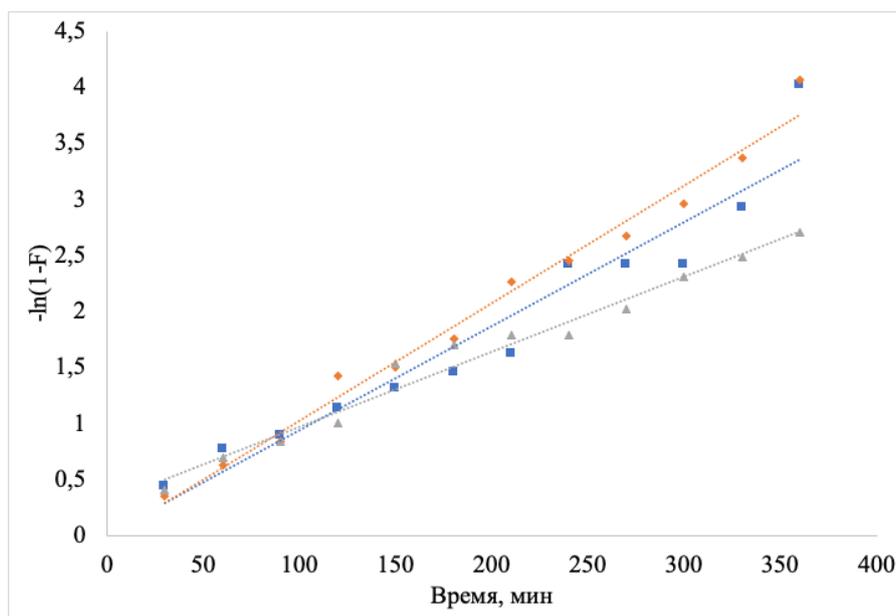


Рис. 1. Зависимость $-\ln(1-F)$ от времени для сорбции красителя образцом

$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (■ – при 27 °C; ◆ – при 32 °C; ▲ – при 37 °C)

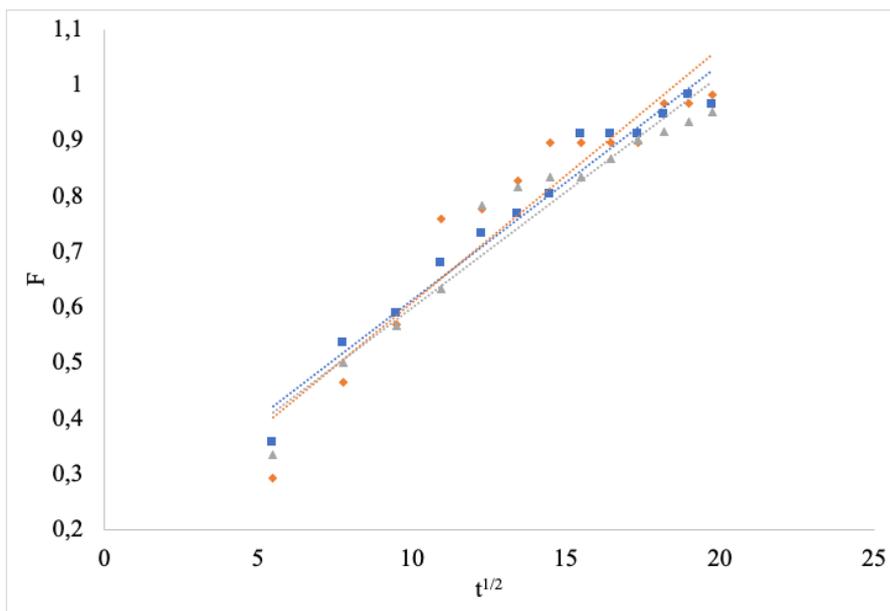


Рис. 2. Зависимость F от $t^{1/2}$ для сорбции красителя образцом $\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (■ – при 27 °С; ◆ – при 32°С; ▲ – при 37 °С)

Таблица 1

Коэффициенты линейной корреляции для внутри- и внешнедиффузионных моделей

Образец	Внешняя диффузия			Внутренняя диффузия		
	27°С	32°С	37°С	27°С	32°С	37°С
	R^2			R^2		
$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,93	0,96	0,98	0,96	0,89	0,94

Таким образом, при исследовании поглощения анионных молекул слоистыми двойными гидроксидами необходимо принимать во внимание, что течение диффузионного процесса имеет смешанный характер, диффузия сорбата в межслоевое пространство происходит одновременно с концентрированием части анионных молекул на поверхности зерен.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ СМЕСИ МЕТАН-ВОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Соловьева О.С.¹, Смирнов Г.С.², Писарев В.В.², Горбунов В.А.¹

¹ Омский государственный технический университет, 644050, Омск, Россия

² Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, 101000, Москва, Россия
iolgasergeevna@yandex.ru

Изучение адсорбции метана на поверхности и в межслоевом пространстве глинистых минералов имеет большое значение для разведки и добычи природного газа и сланцевых углеводородов. В сланцевых залежах газ существует в виде адсорбированного газа, свободного газа и газа, растворенного как в пластовой воде, так и в органических веществах, при этом адсорбированный газ составляет 20–80% от общего количества газа. Понимание механизма адсорбции газа и адсорбционной ёмкости адсорбента важно для правильной оценки количества сланцевого газа, а также для разработки эффективных стратегий его извлечения и хранения. Одним из ключевых факторов, влияющих на адсорбцию газа, является влажность [1-5].

Целью данной работы стало изучение влияния покрытия водой поверхности щелевидной поры слабо-заряженного глинистого минерала на адсорбцию метана методом молекулярной динамики (МД).

В качестве модели поверхности был использована атомистическая модель монтмориллонита со структурной формулой $Na_{0.75}(Al_{3.75}Mg_{0.25})(Si_{7.75}Al_{0.25})O_{20}(OH)_4 \cdot 2.5H_2O$. Взаимодействия между глинистым минералом, ионами металлов и молекулами воды описывались силовым полем CLAYFF [6] в сочетании с SPC/E [7] моделью воды. Молекула метана моделировалась двумя способами: в виде объединенного квазиатома и потенциала Trappe-UA [8], а также атомистическая модель с потенциалом OPLSAA [9]. Все МД расчёты проводились в программном пакете LAMMPS [10]. Релаксация системы проводилась в изобарно-изотермическом ансамбле (N,P,T) на протяжении 1 нс, сбор статистики проходил в каноническом ансамбле (N,V,T) на протяжении 10 нс. Температура системы во всех МД экспериментах была постоянной (298.15 К). Элементарный шаг

интегрирования уравнения движения составил 1 фс. Ячейка, моделирующая щелевидную пору монтмориллонита, включала слаб размером 4x4x2 элементарных ячеек. Межслоевое пространство заполнялось метаном и водой. Количество молекул воды варьировалось так, чтобы степень заполнения поверхности водой составляла 0.0, 0.25, 0.5, 1.1.

Результаты моделирования при использовании потенциалов Trappe-UA и OPLSAA качественно совпадают. Относительное отклонение рассчитанных профилей плотности метана и воды, а также соответствующих величин адсорбции не превышает 10%. Это указывает на возможность использования для расчета адсорбционных характеристик метана более простого потенциала Trappe-UA.

Молекулы метана адсорбируются в незанятые катионами натрия силоксановые кольца поверхности. В случае конкурентной адсорбции метана и воды, центры адсорбции метана не изменяются, уменьшается только величина его адсорбции. Вода гидратирует поверхностные катионы натрия, образуя сначала внутрисферные, а затем внешнесферные гидратные комплексы. Присутствие в адсорбтиве воды, структура 2го адсорбционного слоя повторяет структуру монослоя.

Нами были рассчитаны значения избыточной величины адсорбции и построены изотермы адсорбции при STP условиях. Изотермы адсорбции хорошо согласуются с экспериментальными данными по адсорбции метана на монтмориллоните [11].

Финансирование и благодарности

Тезис подготовлен участником Программы стажировок работников и аспирантов российских вузов и научных организаций в НИУ ВШЭ на базе Международной лаборатории суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа на основе данных, полученных в период стажировки.

Литература

1. G. Chen, S. Lu, K. Liu, T. Han, C. Xu, Q. Xue, B. Shen, and Z. Guo GCMC simulations on the adsorption mechanisms of CH₄ and CO₂ in K-illite and their implications for shale gas exploration and development. Fuel (2018) **224**, 521.

2. *M. Shiga, T. Morishita, M. Aichi, and M. Sorai* Effect of Surface Coverage of Water Molecules on Methane Adsorption on Muscovite and Pyrophyllite: Molecular Dynamics Study. *Energy and Fuels* (2021) **35**, 19986.
3. *Y. Tian, C. Yan, and Z. Jin* Characterization of Methane Excess and Absolute Adsorption in Various Clay Nanopores from Molecular Simulation. *Scientific Reports* (2017) **7**, 12040.
4. *J. Li, X. Li, X. Wang, Y. Li, K. Wu, J. Shi, L. Yang, D. Feng, T. Zhang, and P. Yu* Water distribution characteristic and effect on methane adsorption capacity in shale clay. *International Journal of Coal Geology journal* (2016) **159**, 135.
5. *D. Feng, X. Li, X. Wang, J. Li, F. Sun, Z. Sun, T. Zhang, P. Li, Y. Chen, and X. Zhang* Water adsorption and its impact on the pore structure characteristics of shale clay. *Applied Clay Science* (2018) **155**, 126.
6. *R.T. Cygan, J.A. Greathouse, and A.G. Kalinichev* Advances in Clayff Molecular Simulation of Layered and Nanoporous Materials and Their Aqueous Interfaces Randall. *Journal of Physical Chemistry C* (2021) **125**, 17573 (2021).
7. *H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, and T.P. Straatsma* The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry* (1987) **91**, 6269.
8. *M.G. Martin and J.I. Siepmann* Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *Journal of Physical Chemistry B* (1998) **102**, 2569.
9. *W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, and J. Tirado-Rives* Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* (1996) **118**, 11225.
10. *A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton* LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications* (2022) **271**, 108171.
11. *Liu, D., Yuan, P., Liu, H., Li, T., Tan, D., Yuan, W., & He, H.* High-pressure adsorption of methane on montmorillonite, kaolinite and illite. *Applied Clay Science* (2013) **85**, 25-30.

СОРБЦИОННАЯ ПРИРОДА ДОЗНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ГАММА- ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Полунин К.С.¹, Магомедбеков Э.П.¹, Рындя С.М.², Кирюхин Д.П.³, Куш П.П.³,
Кичигина Г.А.³, Смолянский А.С.¹

¹Кафедра химии высоких энергий и радиэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, Россия

²Лаборатория комплексной технологии полупроводниковых приборов
НИЯУ «МИФИ», 115409, Москва, Россия

³Лаборатория криохимии и радиационной химии ИПХФ РАН, 142432,
Черноголовка, Московская область, Россия

Полунин К.С.: kpulunin62@gmail.com

Как известно, политетрафторэтилен (ПТФЭ) находит широкое применение в качестве материала оптического назначения [1]. Использование оптических изделий на основе ПТФЭ на борту космических аппаратов, в атомной технике вызывает необходимость изучения радиационно-индуцированных изменений оптических характеристик ПТФЭ.

Цель исследования состояла в изучении закономерностей изменения отражательных свойств гамма-облученного ПТФЭ в зависимости от дозы.

Опытная партия образцов ПТФЭ в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 2 мм в количестве 45 штук была получена методом микрофрезерования из блоков ПТФЭ марки Ф-4 (ГОСТ 10007-80). Радиационную обработку образцов ПТФЭ проводили на воздухе при температуре 60°C воздействием гамма-излучения изотопа ⁶⁰Со в области поглощённых доз от 0,1 до 100 кГр, при мощности дозы ~3 Гр/с на уникальной научной установке (УНУ) «Гамматок» в ИПХФ РАН [2]. После завершения облучения полимерные образцы хранили в темноте, на воздухе, при комнатной температуре. Измерение спектров диффузного отражения в диапазоне длин волн от 220 до 850 нм проводили через три месяца после завершения радиационной обработки, с использованием спектрофотометра УФ, видимого и ИК диапазона Shimadzu UV-2600, оборудованного интегрирующей сферой ISR-2600. В качестве эталона использовали пластинку BaSO₄.

Природу спектра диффузного отражения необлученного ПТФЭ определяют полосы поглощения с максимумами при 264, 310, 417, 578, 798 нм (рис. 1, а, спектр 1). Природа этих полос может быть связана с оптическим поглощением полиенов и продуктов окисления, а также органических примесей, осаждённых из воздуха на поверхность полимера или остатков эмульгатора и поверхностно-активных веществ (ПАВ), использованных при синтезе ПТФЭ [3]. На начальной стадии облучения происходит рост коэффициента диффузного отражения R во всей области спектра. Максимальное увеличение R (вплоть до 30-40%) наблюдали в спектральном диапазоне от 185 до 330 нм. С дальнейшим увеличением поглощённой дозы в области длин волн менее 400 нм происходило снижение R . Напротив, в длинноволновой части спектра диффузного отражения ($\lambda > 700$ нм) на начальных стадиях облучения значение R возрастало на 20% и затем слабо изменялось с увеличением поглощённой дозы гамма-излучения.

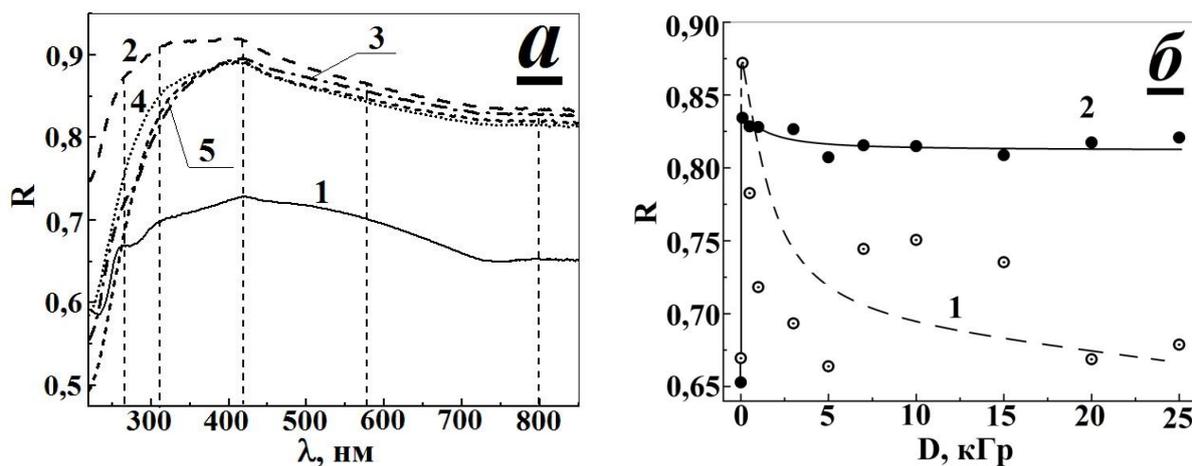


Рис. 1 а) Спектры диффузного отражения образцов политетрафторэтилена, облученных на воздухе, при температуре 60°C: исходный (1), 0,1 (2), 1,0 (3), 10 (4), 25 кГр (5). б) Зависимости коэффициента диффузного отражения политетрафторэтилена от дозы, зарегистрированные на длине волны 264 (1) и 800 нм (2)

Дозные зависимости коэффициента диффузного отражения, определённые на длинах волн 264 и 800 нм, соответственно, имеют максимум при 0,1 кГр, за которым следует уменьшение R (рис. 1, б). В области доз 20 – 25 кГр коротковолновой области спектра R_{264} уменьшается вплоть до значений, характерных для ПТФЭ. В то же время величина R_{800} стабилизируется при $D > 5$ кГр. Обнаруженные различия в дозных зависимостях можно связать как с

протеканием реакций с участием продуктов радиолиза полимера, так и с процессами радиационной кристаллизации.

Таблица 1. Значения коэффициентов регрессии A , B и корреляции K , параметров R_0 и k_2 для дозных зависимостей коэффициента диффузного отражения политетрафторэтилена на длине волны 264 и 800 нм

λ , нм	$A = 1/(k_2 R_0^2)$, (кГр) ⁻²	$B = 1/R_0$, (кГр) ⁻¹	K	$R_{0\text{эксп.}}$	$R_{0\text{расч.}}$	k_2 , (кГр) ⁻²
264	-0,260±0,298	1,463±0,026	0,997	0,669	0,684±0,012	8,232±27,188
800	0,018±0,034	1,223±0,003	0,999	0,653	0,817±0,002	83,096±32,658

Дозную зависимость R на длинах волн 264 и 800 нм не удалось удовлетворительно описать в рамках модели Колмогорова-Ерофеева-Аврами (КОЕ) [4]. Следовательно, поверхностная кристаллизация ПТФЭ в процессе облучения не оказывает значительного влияния на изменение R . В то же время установленная дозная зависимость R может быть удовлетворительно описана моделью сорбционной кинетики псевдвторого порядка (табл. 1) [4], что свидетельствует в пользу того, что лимитирующей стадией радиационно-индуцированного изменения R является хемосорбция молекул кислорода и атмосферной влаги.

Финансирование и благодарности

Настоящее исследование проведено при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (Государственное задание FSSM-2020-0004), с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников» и УНУ «Гамма-100» ИПХФ РАН в рамках Государственного задания, ГР № АААА-А19-119041090087-4.

Литература

1. Ch.P. Ball, A.P. Levick, E.R. Woolliams, P.D. Green, M.R. Dury, R. Winkler, A.J. Deadman, N.P. Fox, M.D. King. Appl. Opt. (2013) **52**, 4806. doi: 10.1364/AO.52.004806
2. Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, С.Р. Аллаяров, Э.Р. Бадаמיшина. Химия высок. энергий (2019) **53**, 224. doi: 10.1134/S0023119319030082
3. A.E. Stiegman, C.J. Bruegge, A.W. Springsteen. Opt. Engin. (1993) **53**, 799.
4. F.J. Brouers. Modern Phys. (2014) **5**, 15941. doi: 10.4236/jmp.2014.516160

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ В ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ ДРЕВЕСНО- ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

Линев П.А.¹, Магомедбеков Э.П.¹, Токовой С.А.², Рындя С.М.³, Кирюхин Д.П.⁴,
Куц П.П.⁴, Кичигина Г.А.⁴, Смолянский А.С.¹

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия

²ООО «Поливуд», 123592, Москва, Россия

³Лаборатория комплексной технологии полупроводниковых приборов
НИЯУ «МИФИ», 115409, Москва, Россия

⁴Лаборатория криохимии и радиационной химии ИПХФ РАН, 142432,
Черноголовка, Московская область, Россия

Линев П.А.: aregas399327092@gmail.com

Экструзионные древесно-полимерные композиты (ДПК) рассматриваются как перспективные материалы для строительства, машиностроения, транспорта и т.д., которые могут использоваться в полях ионизирующих излучений (ИИ), агрессивных средах и проч. [1]. Поэтому изучение стойкости и разработка методов защиты поверхности ДПК от воздействия ИИ, атмосферной влаги, диоксида углерода и других примесей является актуальной проблемой для прогнозирования ресурса этих материалов.

Цель исследования состояла: а) в изучении методами инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) и атомно-силовой спектроскопии (АСМ) радиационно-индуцированных изменений микроструктуры и химического состава поверхности ДПК, гамма-облученного дозами от 0,1 до 100 кГр; б) в изучении влияния поверхностной модификации ДПК покрытием из фтортеломеров на протекание поверхностных радиационно-индуцированных процессов.

Образцы ДПК состава (масс. %): «древесная мука/полиэтилен/технологические добавки – 70/27/3», - в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 2 мм получали методом микрофрезерования из древесно-полимерной планки производства ООО «Поливуд». Перед радиационной обработкой образцы ДПК были разделены на три группы: исходные и образцы ДПК, поверхностно-модифицированные слоем фтортеломеров до и после облучения. Радиационное воздействие в интервале поглощённых доз от 0,1 до 100 кГр производили на

уникальной научной установке (УНУ) «Гаммадок» в ИПХФ РАН, посредством γ -излучения ^{60}Co при температуре 60°C , на воздухе, мощность дозы ~ 3 Гр/с. Для поверхностной модификации ДПК использовали растворы фтортеломеров в ацетоне, которые были получены методом радиационно-химического синтеза [2]. После окончания радиационной обработки образцы ДПК хранили на воздухе, при комнатной температуре, в течение трёх месяцев.

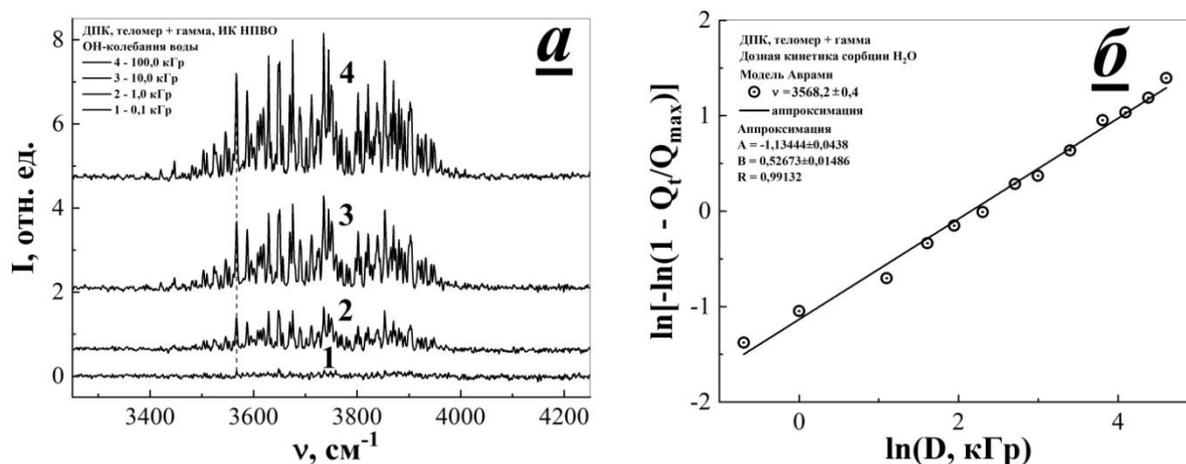


Рис. 1. а) Усиление интенсивности вращательной компоненты в области колебаний гидроксил-групп молекул воды, адсорбированных на поверхности древесно-полимерного композита, поверхностно-модифицированного слоем фтортеломеров до гамма-облучения дозами 0,1 (1), 1,0 (2), 10,0 (3) и 100,0 кГр (4); б) Зависимость увеличения вклада вращательной компоненты ОН колебаний, определённая по интенсивности колебательной моды $3568,2 \text{ см}^{-1}$, от величины поглощённой дозы, представленная в координатах уравнения Колмогорова – Ерофеева - Авраами

Методом АСМ обнаружено, что нанесение фтортеломерного покрытия на необлученные образцы ДПК приводит к формированию островковых плёнок, состоящих из изолированных частиц теломеров размером $0,1 - 0,3 \text{ мкм}$, а также участков поверхности, на которых сформировано сплошная плёнка покрытия толщиной не менее 50 нм . Предварительное облучение ДПК не влияет на морфологию фтортеломерного покрытия. Однако нанесение покрытия на поверхность ДПК до гамма-облучения приводит к развитию процессов радиационно-индуцированной поверхностной кристаллизации, в результате

которых происходит образование микроструктур в форме полумесяца (т.н. Янус-микрочастицы [3]).

В то же время в спектрах ИК НПВО для трёх серий изученных образцов ДПК было обнаружено усиление вклада вращательной структуры (рис. 1, а). При этом в случае ДПК, модифицированного фтортеломерами до гамма-облучения, рост интенсивности линий вращательной компоненты спектра начинает происходить при дозах, превышающих 0,1 кГр. Установлено, что дозная зависимость интенсивности вращательной компоненты полосы колебаний гидроксильных групп адсорбированной воды может быть удовлетворительно описана в рамках модели Колмогорова-Ерофеева-Аврами (рис. 1, б), что подтверждает вывод о протекании радиационно-индуцированной поверхностной кристаллизации фтортеломеров.

Финансирование и благодарности

Настоящее исследование проведено при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (Государственное задание FSSM-2020-0004), с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников» и УНУ «Гамматок-100» ИПХФ РАН в рамках Государственного задания, ГР № АААА-А19-119041090087-4.

Литература

1. Mosab K., Kotiba H., Fawaz D., Young Gun Ko. Polym. Sci., A. (2015) **57**, 689 doi: 10.1134/S0965545X15070068
2. Курюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. Высокомолек. соедин., А. (2013) **55**, 1321
3. Zheltova A.V., Maslyonkova E.V., Biryukov Yu.G., Kasanskii P.R., Ryndya S.M., Smolyanskii A.S. Adv. Nanopart. (2017) **6**, 128 doi: 10.4236/anp.2017.63011

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ПОРИСТОСТИ И ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРОИЗВОДСТВА ALTAMIRA INSTRUMENTS И RUBOLAB

Абуткина Е.Н.¹, Бурова А.С.²

^{1,2}ООО "НКЦ ЛАБТЕСТ" 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.19

Компания ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ» является официальным эксклюзивным представителем производителей Altamira Instruments (США/Китай) и RuboLab (Германия/Китай) в России. Компании Altamira Instruments и RuboLab специализируются на разработке высококачественных измерительных приборов в области исследования адсорбции и катализа. Производители предоставляют широкий спектр **оборудования для определения удельной поверхности, пористости и хемосорбционных свойств материалов.**

Удельная поверхность и пористость играют важную роль во многих отраслях производства. Например, в области создания катализаторов ограничение размера пор позволяет проникать молекулам желаемых размеров, создавая селективный катализатор. Анализ удельной поверхности и пористости позволяет осуществлять контроль исследуемых материалов. Высокоточные анализаторы физисорбции представлены моделями QUICK-200 и TOP-200. Анализатор TOP 200 (Рис. 1) производства Altamira Instruments позволяет производить анализ микро- и мезопористых материалов.

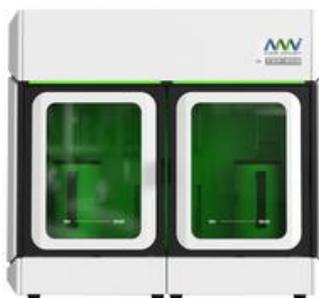


Рис. 1. Анализатор TOP-200 [1]

Анализаторы RuboLab MPA и RuboSORP предназначены для проведения адсорбционного анализа под высоким давлением: модель RuboSORP-700-HR обеспечивает давление до 700 бар. Определение характеристик соответствующих

сорбирующих материалов происходит с помощью гравиметрического или волюметрического методов.

Модель МРА (Рис. 2) обеспечивает измерения изотерм адсорбции при давлениях до 200 бар в диапазоне температур от -20 до 500 °С. Прибор позволяет одновременно анализировать до 5 образцов. Температура образца до -196 °С может быть достигнута при использовании системы охлаждения жидким азотом. Широкий спектр дозирующих объемов позволяет проводить высокоточные измерения сорбции при самых малых количествах образцов. Данные адсорбции отображаются в режиме реального времени и соотносятся с кривыми соответствующих моделей изотерм: Генри, Ленгмюра, Дубинина-Радускевича, Фрейндлих, Темпкин, Редлиха-Петерсона. Реализовано представление данных в виде кривых состав-давление-температура (СРТ) и кинетики адсорбции.



Рис. 2. Анализатор RuboLab MPA [2]

Компания RuboLab также предлагает анализаторы многокомпонентной адсорбции RuboSORP BTC/PSA. Измерение кривых прорыва позволяет определять сорбционную емкость, теплоту адсорбции и т.д. Стандартная модель позволяет проводить измерения в диапазоне давления до 7 бар (более высокое давление – опционально). Анализатор, оснащенный одной адсорбционной колонной, может использоваться для измерения кривых прорыва; модели с двумя и более колоннами могут быть интегрированы для изучения сложных процессов адсорбции при переменном давлении (PSA).

Анализаторы серии AMI-300 (Рис. 3) производства Altamira Instruments предназначены для исследования хемосорбции и активности катализаторов.

Аналитические возможности флагманского прибора АМІ-300 включают определение дисперсности, активной поверхности и размера зерна катализатора, силы и количества кислотных/основных центров, проведение термопрограммируемых реакций ТПО/ТПВ/ТПД, а также проведение анализа удельной поверхности по методу БЭТ.

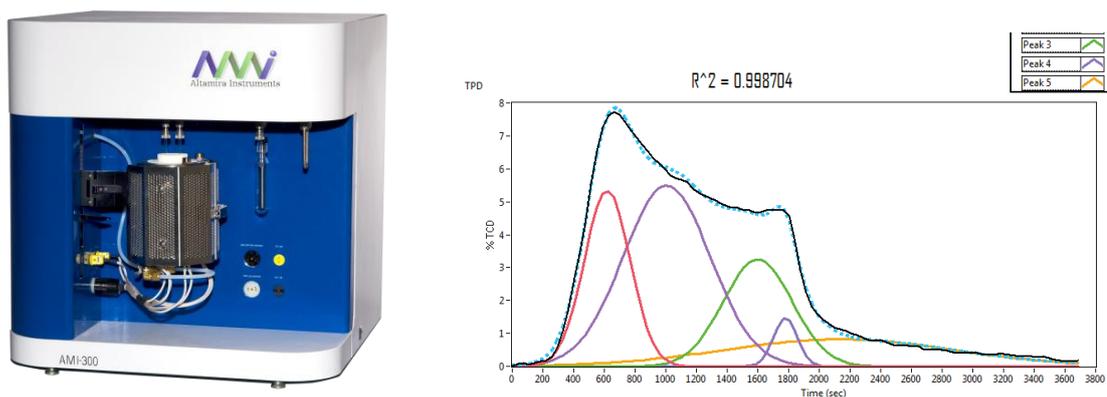


Рис. 3. Анализатор АМІ-300 и профили ТПД [1]

Литература

1. Официальный сайт Altamira Instruments [Электронный ресурс] // URL: <https://www.altamirainstruments.com/> (дата обращения: 15.09.2022).
2. Официальный сайт RuboLab [Электронный ресурс] // URL: <https://www.rubolab.de/en> (дата обращения: 15.09.2022).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Абубикеров В.А.</i>	13, 17
<i>Абуткина Е.Н.</i>	253
<u><i>Авраменко В.А.</i></u>	239
<i>Авраменко Н.В.</i>	199
<i>Айсин Р.Р.</i>	53
<i>Алехина М.Б.</i>	93, 183, 231
<i>Аникеева И.В.</i>	50
<i>Арсентьев М.А.</i>	155
<i>Артамонова С.Д.</i>	117, 120
<i>Архипова Е.А.</i>	27
<i>Афинеевский А.В.</i>	73, 167, 211

<i>Бабурина Е.М.</i>	148
<i>Белов А.А.</i>	239
<i>Бельчинская Л.И.</i>	180
<i>Бичева Е.С.</i>	89
<i>Богданович Н.И.</i>	59
<i>Бондаренко А.В.</i>	174
<i>Боровикова Л.Н.</i>	213
<i>Будницкий С.Ю.</i>	151
<i>Буланова С.Б.</i>	151
<i>Бурова А.С.</i>	253

<i>Варнавская А.Д.</i>	183
<i>Вахрушев Н.Е.</i>	188
<i>Везенцев А.И.</i>	177, 234
<i>Вергун В.В.</i>	114
<i>Волков А.С.</i>	163

<i>Волков Д.С.</i>	199
<i>Волкова Ю.А.</i>	53
<i>Вострикова Н.И.</i>	222
<i>Втюрин Е.С.</i>	53
<i>Ву Бао Нгок</i>	234
<i>Гайдамовичюте В.В.</i>	41
<i>Гаркушина И.С.</i>	213, 216, 225
<i>Гелдиев Ю.А.</i>	96
<i>Глинушкин А.П.</i>	13, 17
<i>Глинушкин А.П.</i>	17
<i>Глухов Л.М.</i>	114
<i>Горбунов А.М.</i>	195
<i>Горбунов В.А.</i>	244
<i>Гордиенко П.С.</i>	151, 158
<i>Гренев И.В.</i>	134
<i>Гринченко А.Е.</i>	66, 126, 139, 141, 143
<i>Гуляева Т.И.</i>	50
<i>Гусев Г.И.</i>	148
<i>Гущин А.А.</i>	148
<i>Дейко Г.С.</i>	114
<i>Делягина М.С.</i>	33
<i>Дикая А.С.</i>	82
<i>Дмитриенкова А.Г.</i>	208
<i>Дорошенко А.В.</i>	163
<i>Драгунский А.В.</i>	44
<i>Дубинина Л.А.</i>	63, 174
<i>Дударев В.И.</i>	44
<i>Дудолодов А.О.</i>	93

<i>Жужукин К.В.</i>	180
<i>Зайцев Д.С.</i>	129
<i>Зайцева Е.С.</i>	9
<i>Зарубина Н.В.</i>	151
<i>Зарубо-Венглинская Е.Э.</i>	82
<i>Зубарев И.В.</i>	213
<i>Иванец А.И.</i>	82, 85, 89
<i>Исаева В.И.</i>	114
<i>Калиниченко В.Н.</i>	50
<i>Каптаков В.О.</i>	190
<i>Капустин Г. И.</i>	114
<i>Касимов Ш.А.</i>	96
<i>Качимская Е.М.</i>	44
<i>Квиткова Е.Ю.</i>	148
<i>Китикова Н.В.</i>	82
<i>Князева М.К.</i>	137, 139, 141, 143
<i>Кобрин М.Р.</i>	195
<i>Кондрашев А.В.</i>	76
<i>Конкина Д.А.</i>	163, 165
<i>Кононенко Н.А.</i>	192
<i>Корниенко Н.В.</i>	33
<i>Коробов М.В.</i>	199
<i>Коровина О.Е.</i>	141
<i>Коростелева А.Д.</i>	174
<i>Котенев В.А.</i>	106
<i>Кошкина О.А.</i>	155
<i>Красильников В.Н.</i>	203

<i>Красникова Е.М.</i>	219
<i>Кирюхин Д.П.</i>	247, 250
<i>Кичигина Г.А.</i>	247, 250
<i>Кряжев Ю.Г.</i>	50
<i>Кудряшов С.Ю.</i>	205
<i>Кузнецова Е.С.</i>	63
<i>Кузнецова Т.Ф.</i>	76, 85
<i>Купреенко С.Ю.</i>	27
<i>Куркин Н.А.</i>	163, 165
<i>Кустов Л.М.</i>	114
<i>Куц П.П.</i>	247, 250
<i>Лебедева О.Е.</i>	241
<i>Лавренов А.В.</i>	33
<i>Ларин А.В.</i>	208
<i>Левин М.М.</i>	27
<i>Леонтьева Н.Н.</i>	33
<i>Линев П.А.</i>	250
<i>Лихолобов В.А.</i>	50
<i>Магомедбеков Э.П.</i>	155, 247, 250
<i>Макаревич Н.А.</i>	34, 59
<i>Меньщиков И.Е.</i>	37, 41, 66, 70, 123, 126
<i>Мерзляков А.В.</i>	205
<i>Мидин А.В.</i>	23
<i>Милютин В.В.</i>	190
<i>Михаленко И.И.</i>	188
<i>Михеев И.В.</i>	199
<i>Моисеенко Н.В.</i>	219
<i>Моргун Н.П.</i>	228

<i>Морозова П.Ю.</i>	213, 216
<i>Москвитин Л.В.</i>	155
<i>Мурдмаа К.О.</i>	108, 111
<i>Мухин В.М.</i>	13, 17, 23
<i>Нгуен Динь Тьен</i>	234
<i>Нехлюдова Е.А.</i>	151, 158
<i>Никитин К.А.</i>	73, 167, 211
<i>Никифорова Т.Е.</i>	145
<i>Николаенко Р.А.</i>	170
<i>Новикова Л.А.</i>	180
<i>Огнева А.М.</i>	183
<i>Осадчая Т.Ю.</i>	211
<i>Осипенко А.А.</i>	213, 216, 225
<i>Панасенко А.Е.</i>	158
<i>Панюта А.С.</i>	213
<i>Папынов Е.К.</i>	239
<i>Паротькина Ю.А.</i>	158
<i>Парфенова А.М.</i>	199
<i>Пашнина Е.В.</i>	151
<i>Петрова Д.А.</i>	192
<i>Петухова Г.А.</i>	63, 174, 195
<i>Печёнка Д.В.</i>	85
<i>Писарев В.В.</i>	244
<i>Пищулина А.Е.</i>	188
<i>Подзорова Л.И.</i>	188
<i>Пожидаетев Ю.Н.</i>	170
<i>Полунин К.С.</i>	247
<i>Пономарев И.И.</i>	53

<i>Пономарев Ив.И.</i>	53
<i>Прибылов А.А.</i>	108, 111, 117
<i>Прозоров Д.А.</i>	73, 167, 211
<i>Прозорович В.Г.</i>	85, 89
<i>Пулин А.Л.</i>	143
<i>Пьянова Л.Г.</i>	33
<i>Радкевич А.В.</i>	82
<i>Ребрикова А.Т.</i>	199
<i>Ревина А.А.</i>	102
<i>Романовский А.А.</i>	192
<i>Рузимурадов О.Н.</i>	85, 96, 99
<i>Рындя С.М.</i>	155, 247, 250
<i>Рябина А.В.</i>	203
<i>Садловский С.В.</i>	222
<i>Самойленко С.А.</i>	23
<i>Седанова А.В.</i>	33
<i>Сенявин В.М.</i>	199
<i>Сергиенко В.И.</i>	239
<i>Серомлянова К.А.</i>	137
<i>Силушкина Э.А.</i>	222
<i>Симонов В.Н.</i>	120, 123
<i>Скупов К.М.</i>	53
<i>Слесаренко С.В.</i>	155
<i>Смальченко Д.Е.</i>	241
<i>Смирнов Г.С.</i>	244
<i>Смирнов Д.В.</i>	73, 167
<i>Смолянский А.С.</i>	155, 247, 250
<i>Соколовский П.В.</i>	177, 234

<i>Соловьева О.С.</i>	244
<i>Соловцова О.В.</i>	123, 126
<i>Спицын Б.В.</i>	105
<i>Старцев В.И.</i>	13, 17
<i>Стриженов Е.М.</i>	70
<i>Тананаев И.Г.</i>	239
<i>Твардовский А.В.</i>	129
<i>Титов Е.Н.</i>	241
<i>Товбин Ю.К.</i>	9
<i>Токовой С.А.</i>	250
<i>Томина Е.В.</i>	163, 165
<i>Трахтенберг Л.И.</i>	155
<i>Тренихин М.В.</i>	50
<i>Труфанов Д.А.</i>	177
<i>Тураев Х.Х.</i>	96
<i>Тюлькова Е.Г.</i>	89
<i>Тюрин Д.Н.</i>	106
<i>Убаськина Ю.А.</i>	231
<i>Усольцева Л.О.</i>	199
<i>Фидченко М.М.</i>	183
<i>Филатова Е.Г.</i>	170
<i>Филиппов А.Н.</i>	192
<i>Фомичев А.В.</i>	66
<i>Фомкин А.А.</i>	3, 7, 37, 41, 66, 117, 120, 123, 126, 129, 137, 139, 141, 143, 186
<i>Фридман А.Я.</i>	195
<i>Фуфаева В.А.</i>	145

<i>Ходосова Н. А.</i>	180
<i>Хозина Е.В.</i>	126, 186
<i>Цветнов М.А.</i>	228
<i>Цивадзе А.Ю.</i>	139, 195
<i>Чан Мань Хай</i>	234
<i>Чернышев В.В.</i>	114
<i>Чернышова К.Ф.</i>	102
<i>Чугаев С.С.</i>	70
<i>Чугунов А.Д.</i>	170
<i>Шайдорова Г.М.</i>	177
<i>Шашкова И.Л.</i>	82
<i>Шевченко В.Г.</i>	203
<i>Шилова О.А.</i>	96, 99
<i>Шильке М.А.</i>	148
<i>Шичалин О.О.</i>	239
<i>Шкирская С.А.</i>	192
<i>Школин А.В.</i>	37, 41, 66, 70, 123, 126, 129, 137, 139, 141, 143
<i>Яковлева А.А.</i>	222
<i>Якубовская З.А.</i>	76
<i>Ярусова С.Б.</i>	151, 158
<i>Ярыкин Д.И.</i>	105
<i>Abubikerov V.A.</i>	15, 20
<i>Arkhipova E.A.</i>	30
<i>Avramenko N.V.</i>	201
<i>Aysin R.</i>	56

<i>Dragunsky A.V.</i>	47
<i>Dudarev V.I.</i>	47
<i>Glinushkin A.P.</i>	15, 20
<i>Kachinskaya E.M.</i>	47
<i>Kondrashev A.V.</i>	79
<i>Korobov M.V.</i>	201
<i>Kouznetsova T.F.</i>	79
<i>Kupreenko S.Yu.</i>	30
<i>Levin M.M.</i>	30
<i>Midin A.V.</i>	25
<i>Mikheev I.V.</i>	201
<i>Mukhin V.M.</i>	15, 20, 25
<i>Nguyen Dinh Chien</i>	239
<i>Parfenova A.M.</i>	201
<i>Ponomarev I.I.</i>	56
<i>Ponomarev Iv.I.</i>	56
<i>Rebrikova A.T.</i>	201
<i>Riedel R.</i>	99
<i>Samoylenko S.A.</i>	25
<i>Senyavin V.M.</i>	201
<i>Skupov K.M.</i>	56
<i>Startsev V.I.</i>	15, 20

<i>Startsev V.I.</i>	20
<i>Tran Manh Hai</i>	239
<i>Usoltseva L.O.</i>	201
<i>Volkov D.S.</i>	201
<i>Volkova Yu.A.</i>	56
<i>Vtyurina E.S.</i>	56
<i>Vu Bao Ngoc</i>	239
<i>Yakubovskaya Z.A.</i>	79

ОГЛАВЛЕНИЕ

1	<i>Фомкин А.А.</i> ПАМЯТИ ВАЛЕНТИНА АЛЕКСАНДРОВИЧА АВРАМЕНКО	3
2	<i>Фомкин А.А.</i> СОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ	7
3	<i>Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.</i> ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОГРАНИЧЕННОСТИ ОБЪЕМА СИСТЕМЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПАР – ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ	9
4	<i>Мухин В.М., Глинушкин А.П., Старцев В.И., Абубикеров В.А.</i> СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ГЕРБИЦИДАМИ	13
5	<i>Mukhin V.M., Glinushkin A.P., Startsev V.I., Abubikerov V.A.</i> SORPTION-CATALYTIC METHOD OF DETOXIFICATION OF SOILS CONTAMINATED WITH HERBICIDES	15
6	<i>Мухин В.М., Глинушкин А.П., Старцев В.И., Абубикеров В.А.</i> АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ ИЗ СТЕБЛЕЙ ПОДСОЛНЕЧНИКА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ГЕРБИЦИДОМ ЗИНГЕР, СП	17
7	<i>Mukhin V.M., Glinushkin A.P., Startsev V.I., Abubikerov V.A.</i> ACTIVATED CARBON FROM SUNFLOWER STALKS AND ITS USE FOR DETOXIFICATION OF SOILS CONTAMINATED WITH THE HERBICIDE SINGER, SP	20
8	<i>Мухин В.М., Самойленко С.А., Мидин А.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВНОГО УГЛЯ ИЗ СКОРЛУПЫ ДИКОГО ОРЕХА	23
9	<i>Mukhin V.M., Samoilenko S.A., Midin A.V.</i> OBTAINING, RESEARCH AND PROSPECTS FOR THE USE OF ACTIVATED CARBON FROM WILD NUT SHELLS	25
10	<i>Купреенко С.Ю., Левин М.М., Архипова Е.А.</i> ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ФРАГМЕНТАХ, ИХ АЗОТЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГАХ И ОКИСЛЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ	27
11	<i>Kupreenko S.Yu., Levin M.M., Arkhipova E.A.</i> FEATURES OF ORGANIC SOLVENT VAPOUR ADSORPTION KINETICS ON CARBON NANOTUBES, FEW-LAYER GRAPHENE NANOFKAKES, NITROGEN-SUBSTITUTED COUNTERPARTS AND OXIDIZED MATERIALS	30

12	<i>Пьянова Л.Г., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Седанова А.В., Деягина М.С., Корниенко Н.В.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА И СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	33
13	<i>Макаревич Н.А.</i> ОБОБЩЕННЫЙ ПОДХОД В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ФРАКТАЛЬНЫХ АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМ	34
14	<i>Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.</i> ПОДХОД К ОПИСАНИЮ АДсорбЦИОННО- СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ПРИ АДсорбЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	37
15	<i>Гайдамавичюте В.В., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.</i> МОЛЕКУЛЯРНО ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОРМАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, АДсорбИРОВАННЫХ В ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ	41
16	<i>Дударев В.И., Драгунский А.В., Качимская Е.М.</i> ЭЛЕКТРОСОрбЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХРОМА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ АГРЕССИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ	44
17	<i>Dudarev V.I., Dragunsky A.V., Kachimskaya E.M.</i> ELECTROSORPTION TECHNOLOGY OF CHROMIUM EXTRACTION FROM SPENT AGGRESSIVE PROCESS SOLUTIONS	47
18	<i>Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Тренихин М.В., Гуляева Т.И., Калиниченко В.Н.^{2,3}, Лихолобов В.А.</i> ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ МАГНИТОКИПЯЩЕГО СЛОЯ ДЛЯ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	50
19	<i>Скупов К.М., Втюрина Е.С., Пономарев И.И., Айсин Р.Р., Волкова Ю.А., Пономарев Ив.И.</i> УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОСПИННИНГОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИМЕРА С ВНУТРЕННЕЙ МИКРОПОРИСТОСТЬЮ (PIM-1)	53
20	<i>Skupov K.M., Vtyurina E.S., Ponomarev I.I., Aysin R., Volkova Yu.A., Ponomarev Iv.I.</i> CARBON NANOFIBER ELECTROSPUN MATERIALS BASED ON POLYACRYLONITRILE AND POLYMER OF INTRINSIC MICROPOROSITY (PIM-1)	56

21	<i>Богданович Н.И., Макаревич Н.А.</i> ОЦЕНКА ГИДРОФОБНОСТИ НАНОСОРБЕНТОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ	59
22	<i>Петухова Г.А., Дубинина Л.А., Кузнецова Е.С.</i> АДСОРБИРУЕМОСТЬ ПАРОВ АММИАКА УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ	63
23	<i>Меньщиков И.Е., Фомичев А.В., Школин А.В., Фомкин А.А., Гринченко А.Е.</i> АДСОРБЦИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА В НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ	66
24	<i>Чугаев С.С., Стриженев Е.М., Школин А.В., Меньщиков И.Е.</i> ТЕПЛООБМЕН В СИСТЕМЕ ХРАНЕНИЯ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА С МОНОЛИТНЫМ УГЛЕРОДНЫМ АДСОРБЕНТОМ ПРИ ОХЛАЖДАЕМОЙ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ЗАПРАВКЕ	70
25	<i>Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Никитин К.А.</i> АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ В УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ	73
26	<i>Кузнецова Т.Ф., Якубовская З.А., Кондрашев А.В.</i> СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА ПУТЕМ ЗОЛЬ- ГЕЛЬ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ГИБРИДНЫХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	76
27	<i>Kouznetsova T.F., Yakubovskaya Z.A., Kondrashev A.V.</i> SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICA BY SOL-GEL MINERALIZATION OF HYBRID ORGANOSILICATE MATERIALS	79
28	<i>Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Дикая А.С., Радкевич А.В., Зарубо-Венглинская Е.Э.</i> АДСОРБЦИЯ И ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИОНОВ Cs(I) КОМПОЗИЦИОННЫМИ ФОСФАТАМИ Ca-Mg-Zr	82
29	<i>Иванец А.И., Печёнка Д.В., Прозорович В.Г., Кузнецова Т.Ф., Рузимурадов О.Н.</i> ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Mg ²⁺ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ Li _{1.33} Mn _{1.67} O ₄ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ	85
30	<i>Иванец А.И., Бичева Е.С., Прозорович В.Г., Тюлькова Е.Г.</i> АДСОРБЕНТЫ ИОНОВ Li ⁺ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Li ₂ TiO ₃ И Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	89
31	<i>Алехина М.Б., Дудолодов А.О., Иванов А.Г.</i> НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ПРИ АДСОРБЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ ВОЗДУХА	93

32	<i>Гелдиев Ю.А., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Рүзимурадов О.Н., Шилова О.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции CO ₂ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ	96
33	<i>Рүзимурадов О.Н., Шилова О.А., Riedel R.</i> СОрбЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ TiO ₂ /PDC НАНОКОМПОЗИТОВ	99
34	<i>Чернышова К.Ф., Ревина А.А.</i> СЕЛЕКТИВНОСТЬ, ДИНАМИКА АДсорбЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА	102
35	<i>Ярыкин Д.И., Спицын Б.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО НАНОАЛМАЗА	105
36	<i>Котенев В.А., Тюрин Д.Н.</i> ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ ПОЛЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА	106
37	<i>Мурдмаа К.О., Прибылов А.А.</i> АДсорбЦИЯ n-АЛКАНОВ УГЛЕРОДНЫМИ АДсорбЕНТАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	108
38	<i>Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.</i> НАЧАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ n-АЛКАНОВ И ИХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ	111
39	<i>Дейко Г. С., Глухов Л. М., Исаева В. И., Чернышев В. В., Вергун В. В., Капустин Г. И., Кустов Л. М.</i> ВЛИЯНИЯ ВЫБОРА СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ СВЧ-СИНТЕЗА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА HKUST-1 НА ЕГО СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИ АДсорбЦИИ ПАРЫ ЭТАН/МЕТАН	114
40	<i>Артамонова С.Д., Прибылов А.А., Фомкин А.А.</i> ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ АДсорбЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ CuBTC	117
41	<i>Артамонова С.Д., Фомкин А.А., Симонов В.Н.</i> ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ АДсорбЦИИ ПАРОВ АЦЕТОНА	120
42	<i>Симонов В.Н.^{1,2}, Фомкин А.А., Школин А.В.¹, Меньщиков И.Е.¹, Соловцова О.В.¹</i> АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ Cu-BTC ПРИ АДсорбЦИИ ПАРОВ АЦЕТОНА	123
43	<i>Соловцова О.В., Школин А.В., Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. Хозина Е.В.</i> АДсорбЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ ZrBDC	126

43	<i>Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А., Школин А.В.</i> АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ	129
44	<i>Грнев И.В.</i> IN SILICO СКРИНИНГ ЦЕОЛИТОВ И МЕТАЛЛ- ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА: РАЗДЕЛЕНИЕ N ₂ /He	134
45	<i>Серомлянова К.А., Князева М.К., Школин А.В., Фомкин А.А.</i> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ MOF-CoTFK НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ	137
46	<i>Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Гринченко А.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.</i> СИНТЕЗ, АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И БИМЕДИЦИНСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ (RE-MOF)	139
47	<i>Коровина О.Е., Князева М.К., Школин А.В., Гринченко А.Е., Фомкин А.А.</i> АДСОРБЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА MOF ZrBDC	141
48	<i>Гринченко А.Е., Князева М.К., Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л.</i> МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКАЯ КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА Y-BTC И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ	143
49	<i>Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е.</i> СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ ГИДРОГЕЛЕВЫМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	145
50	<i>Гусев Г.И., Гущин А.А., Квиткова Е.Ю., Бабурина Е.М., Шильке М.А.</i> ПЛАЗМЕННО-СОРБЦИОННЫЕ И ПЛАЗМЕННО- КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ	148
51	<i>Гордиенко П.С., Пашина Е.В., Ярусова С.Б., Зарубина Н.В., Будницкий С.Ю., Нехлюдова Е.А., Буланова С.Б.</i> СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ЛИТИЯ	151
52	<i>Москвитин Л.В., Магомедбеков Э.П., Слесаренко С.В., Арсентьев М.А., Кошкина О.А., Рындя С.М., Трахтенберг Л.И., Смолянский А.С.</i> ВЛИЯНИЕ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ КСЕНОНА И АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	155

53	<i>Ярусова С.Б., Панасенко А.Е., Гордиенко П.С., Нехлюдова Е.А., Паротькина Ю.А.</i>	158
	ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Sr ²⁺ СИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ	
54	<i>Куркин Н.А., Томина Е.В., Волков А.С., Конкина Д.А., Дорошенко А.В.</i>	163
	КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА КОБАЛЬТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ, И КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ФЕРРИТ КОБАЛЬТА/НОНТРОНИТ	
55	<i>Куркин Н.А., Конкина Д.А., Томина Е.В.</i>	165
	ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ ФЕРРИТА ЦИНКА МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ	
56	<i>Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Никитин К.А.</i>	167
	АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ В УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ	
57	<i>Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Николаенко Р.А.</i>	170
	СОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ПРИРОДНЫМ ГЕЙЛАНДИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ	
58	<i>Бондаренко А.В., Коростелева А.Д., Петухова Г.А., Дубинина Л.А.</i>	174
	ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТРУКТУРЫ КАОЛИНИТА ХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ	
59	<i>Шайдорова Г.М., Везенцев А.И., Труфанов Д.А., Соколовский П.В.</i>	177
	СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НАТРИЙ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОПОДОБНЫХ ГЛИН ПОДГОРЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ	
60	<i>Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Ходосова Н. А., Новикова Л.А.</i>	180
	СТРУКТУРНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МАГНИТОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ	
61	<i>Фидченко М.М., Варнавская А.Д., Огнева А.М., Алехина М.Б.</i>	183
	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПО АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД	
62	<i>Фомкин А.А., Хозина Е.В.</i>	186
	СОРБЦИЯ ЛИТИЯ ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	
63	<i>Михаленко И.И., Пищулина А.Е., Вахрушев Н.Е., Подзорова Л.И.</i>	188
	ЭВОЛЮЦИЯ СОРБЦИИ АНИОНОВ КРАСИТЕЛЯ И ХРОМА (VI) АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫМИ ОКСИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ	

64	<i>Милютин В.В., Каптакое В.О.</i> МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	190
65	<i>Филиппов А.Н., Романовский А.А., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Петрова Д.А.</i> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МФ- 4СК/ПТМСП	192
66	<i>Кобрин М.Р., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Петухова Г.А., Горбунов А.М.</i> ПОРИСТЫЕ СЛОИ С ПРИВИТЫМИ ГЛИЦИНАТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПВХ КАК РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	195
67	<i>Авраменко Н.В., Парфенова А.М., Ребрикова А.Т., Усольцева Л.О., Михеев И.В., Волков Д.С., Сенявин В.М., Коробов М.В.</i> СОРБЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕЖПЛОСКОСТНОГО РАССТОЯНИЯ – ДВЕ СТАДИИ НАБУХАНИЯ ОКСИДА ГРАФИТА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	199
68	<i>Avramenko N.V., Parfenova A.M., Rebrikova A.T., Usoltseva L.O., Mikheev I.V., Volkov D.S., Senyavin V.M., Korobov M.V.</i> SORPTION AND INTERPLANE TRANSFORMATION –TWO STAGES OF GRAPHITE OXIDE SWELLING IN POLAR SOLVENTS	201
69	<i>Рябина А.В., Шевченко В.Г., Красильников В.Н.</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АЗОТА НА ПОРОШКЕ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОРМИАТОМ МЕДИ	203
70	<i>Кудряшов С.Ю., Мерзляков А.В.</i> РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА И ЭТАНА НА ГРАФИТЕ В ОБЛАСТИ ГЕНРИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО	205
71	<i>Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.</i> ВЛИЯНИЕ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ НА РАСЧЕТЫ ОШИБОК ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ МОМЕНТОВ В ХРОМАТОГРАФИИ	208
72	<i>Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.</i> МАКРОПОРЫ В НИКЕЛЬХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ СВС	211
73	<i>Гаркушина И.С., Панюта А.С., Боровикова Л.Н., Морозова П.Ю., Осипенко А.А., Зубарев И.В.</i> ГРАНУЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ, ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ	213

74	<i>Морозова П.Ю., Осипенко А.А., Гаркушина И.С.</i> АНАЛИЗ ХАРАКТЕРА ЛИМИТИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ГЛЮКОЗЫ ГРАНУЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ ПОСРЕДСТВОМ ДИФфуЗИОННОЙ МОДЕЛИ БОЙДА	216
75	<i>Красникова Е.М., Моисеенко Н.В.</i> АДСОРБЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЯМИ	219
76	<i>Яковлева А.А., Садловский С.В., Силушкина Э.А., Вострикова Н.И.</i> РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛАТЕКСНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ	222
77	<i>Осипенко А.А., Гаркушина И.С.</i> ДИНАМИКА СОРБЦИИ ХОЛЕСТЕРИНА ПОВЕРХНОСТНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ	225
78	<i>Цветнов М.А., Моргун Н.П.</i> МАССОПЕРЕНОС ТИРОЗИНА ПРИ АДСОРБЦИИ - ДЕСОРБЦИИ СЛОЕМ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОГО МЕЖФАЗНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА	228
79	<i>Убаськина Ю.А., Алехина М.Б.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОПАЛ- КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОД	231
80	<i>Нгуен Динь Тьен, Ву Бао Нгок, Чан Мань Хай, Соколовский П.В., Везенцев А.И.</i> АДСОРБЦИЯ ИОНОВ АММОНИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ В СОЛЕННОЙ ВОДЕ	234
81	<i>Папынов Е.К., Шичалин О.О., Белов А.А., Тананаев И.Г., Сергиенко В.И., Авраменко В.А.</i> МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ И РАДИОИЗОТОПНОЙ ПРОДУКЦИИ (РАЗВИТИЕ НАУЧНОГО НАПРАВЛЕНИЯ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН В.А. АВРАМЕНКО)	239
82	<i>Титов Е.Н., Смальченко Д.Е., Лебедева О.Е.</i> КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМ МАТЕРИАЛОМ	241
83	<i>Соловьева О.С., Смирнов Г.С., Писарев В.В., Горбунов В.А.</i> МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СМЕСИ МЕТАН-ВОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА	244

84	<i>Полунин К.С., Магомедбеков Э.П., Рындя С.М., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Кичигина Г.А., Смолянский А.С.</i>	247
	СОРБЦИОННАЯ ПРИРОДА ДОЗНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ГАММА- ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	
85	<i>Линев П.А., Магомедбеков Э.П., Токовой С.А., Рындя С.М., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Кичигина Г.А., Смолянский А.С.</i>	250
	СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ В ГАММА- ОБЛУЧЕННЫХ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ	
86	<i>Абуткина Е.Н., Бурова А.С.</i>	253
	ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ПОРИСТОСТИ И ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРОИЗВОДСТВА ALTAMIRA INSTRUMENTS И RUBOLAB	
87	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	256
88	ОГЛАВЛЕНИЕ	266

Научное издание

**ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«АКТУАЛЬНЫЕ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ АДсорбции И СИНТЕЗА НАНОПОРИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ»**

**ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН
ПАМЯТИ В.А. АВРАМЕНКО**

СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА

*Издано в авторской редакции и корректуре.
Подготовка материалов: Т.А. Кулькова, Е.В. Хозина*

Формат 60x90/16. Бумага офсетная.
Тираж 100 экз. Заказ № 1454.
Подписано в печать 07.10.2022 г.

Отпечатано в ИФХЭ РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
<https://phycbe.ac.ru>