



**ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ  
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ,  
СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ  
НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

**К 150-ЛЕТИЮ  
РОССИЙСКОГО ФИЗИКО-ХИМИКА  
Н.А. ШИЛОВА**



**СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА**

**16 – 20 ОКТЯБРЯ, 2023  
г. МОСКВА, ИФХЭ РАН**



Компания «НКЦ «ЛАБТЕСТ» имеет 20-летний опыт работы в сфере поставок и обслуживания оборудования для исследования свойств пористых материалов газо-адсорбционными методами.

## АДСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- Анализаторы удельной поверхности и пористости;
- Анализаторы газовой сорбции под высоким давлением;
- Гравиметрические анализаторы адсорбции;
- Анализаторы сорбционной емкости и кривых прорыва.

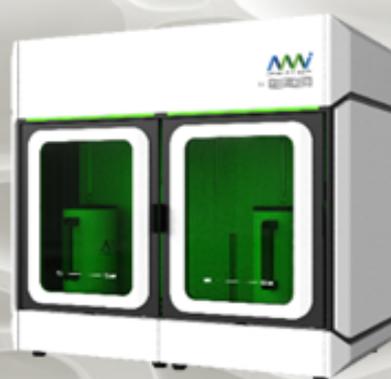
## ХЕМОСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- Анализаторы динамической хемосорбции;
- Полупромышленные реакторные установки;
- Лабораторные микрореакторы.

ПОСТАВКА  
ОБОРУДОВАНИЯ

ПОДБОР  
КОМПЛЕКТУЮЩИХ

ТЕХНИЧЕСКОЕ  
ОБСЛУЖИВАНИЕ



**ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ ВАШИХ ОБРАЗЦОВ В НАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ!**

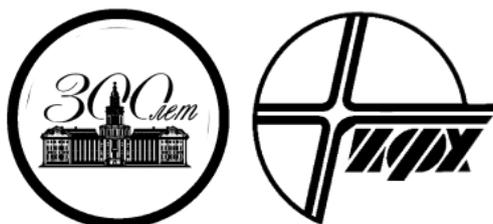
НАУЧНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА  
ПРОДУКЦИИ

ПРОМЫШЛЕННЫЕ  
АДСОРБЕНТЫ

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
**Российская академия наук**  
**Отделение химии и наук о материалах**  
**Научный Совет РАН по физической химии**  
**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**  
**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина**  
**Российской академии наук**



**ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**  
**«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ,  
СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ  
НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

**К 150-ЛЕТИЮ  
РОССИЙСКОГО ФИЗИКО-ХИМИКА  
Н.А. ШИЛОВА**

**СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА**

**16 – 20 ОКТЯБРЯ 2023**

**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 Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный 150-летию российского физико-химика Н.А. Шилова, 16 – 20 октября, 2023, Москва, Россия. *Сборник трудов симпозиума.* — М.: ИФХЭ РАН, 2023. – 275 с.

**ISBN 978-5-00202-385-1**

В сборнике представлены материалы Всероссийского симпозиума с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», посвященного памяти российского физико-химика Н.А. Шилова – выдающегося ученого, внёсшего огромный вклад в создание отечественной системы противогазовой защиты армии и гражданской обороны и в разработку теории противогаса, и наряду с этим, заложившего основы синтеза микропористых углеродных адсорбентов специального назначения. Им были заложены основы методов обучения и практического применения противогазов для противохимической защиты войск.

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, металлоорганических 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 978-5-00202-385-1

© Авторы научных статей, 2023

© ИФХЭ РАН, 2023

К 150 – летию  
российского физико-химика  
Николая Александровича  
ШИЛОВА



(1872 – 1930)

Николай Александрович Шилов – ученик выдающегося ученого, академика Н.Д. Зелинского, научного руководителя работ по созданию противогаза – внёс огромный вклад в создание отечественной системы противогазовой защиты армии и гражданской обороны, разработал теорию противогаза, заложил основы синтеза микропористых углеродных адсорбентов специального назначения. Им были заложены основы методов обучения и практического применения противогазов для противохимической защиты войск.

Николай Александрович Шилов – коренной москвич, родился 28 июня (10 июля) 1872 года в Москве в купеческой семье. После окончания реального училища, в 1891 году поступил на физико-математический факультет Императорского Московского Университета (ныне МГУ), который закончил в 1895 году с отличием через четыре года. Н.А. Шилов был оставлен на кафедре химии для подготовки к получению звания профессора. В этот период (1896-1897), в рамках своей научной работы, стажировался в Германии в Лейпцигской лаборатории известного ученого Вильгельма Оствальда, основателя физической химии, а в последствии лауреата Нобелевской премии по химии 1909 года. После окончания магистратуры МГУ, следующие три года провёл в Германии, изучая, главным образом реакции окисления. В 1901 году Н.А. Шилов вернулся в Россию и защитил в Московском Университете магистерскую диссертацию «О сопряженных реакциях окисления».

Получив звание магистра химии, Н.А. Шилов начал преподавательскую деятельность в Московском Университете. С сентября 1902 года – титулярный советник. С 1905 по 1907 год Н.А. Шилов, будучи приват-доцентом, работал в ИМУ лекционным ассистентом по органической химии. Весной 1910 года Шилов получил чин коллежского советника. С осени 1910 года Николай Александрович начал читать курс химии в Московском Императорском высшем техническом училище (ИВТУ, ныне МГТУ им. Н.Э. Баумана) и Московском коммерческом институте (МКИ). С весны 1911 года – адъюнкт-профессор ИМТУ. В 1912 году Николай Александрович стал заместителем директора МВКИ (позже Московский институт народного хозяйства), создал и возглавил кафедру физической химии. Ее оснащение современным оборудованием осуществлялось в тесном сотрудничестве с Э. Резерфордом, руководившем

своей лабораторией в Манчестере (Англия). Успехи в создании лаборатории были отмечены в 1914 году награждением его орденом «Св. Анны 3-й степени».

С началом первой мировой войны в 1915-1917 годах Н.А. Шилов активно включился в работы по испытанию и внедрению противогаза Зелинского-Кумманта в условиях фронта. Под его руководством было организовано 7 мобильных передвижных железнодорожных лабораторий, в которых проводилось обучение личного состава приёмам противохимической защиты, проверке противогазов, изучению особенностей их эксплуатации. Химическая служба русской армии многим обязана непосредственной деятельности Н.А. Шилова по противогазовой борьбе в войсках. Во время своих поездок в части Западного фронта Николай Александрович консультировал штаб фронта и штабы войсковых соединений по вопросам противохимической защиты. В 1915 году был назначен заведующим по технической части газового дела при генерал-квартирмейстере штаба Западного фронта, т. е. по существу начальником противогазовой службы фронта. В 1916 года ему было присвоено звание действительный статский советник (генерал-майор).

Многие теоретические выводы профессора Н.А. Шилова, выработанные им и его коллегами, практические методы обеспечения противогазовой защиты, легли в основу специального обучения и противохимической защиты войск русской, а затем Красной и Советской армий. В феврале 1916 года Н.А. Шилова назначили заведующим по технической части противогазового дела сразу двух фронтов – Западного и Юго-Западного.

Дальнейший ход многогранной деятельности Н.А. Шилова был прерван революционными событиями и другими процессами переломного для истории России, 1917 года. Николай Александрович не являлся активным их участником, не примкнул ни к одной из противоборствовавших сторон. Он принял революцию как не поддающееся влиянию, внешнее явление и просто учёл его наличие в своей работе. Николай Александрович продолжил преподавание в МВКИ, МВТУ, Иваново-Вознесенском политехническом институте.

С 1921 года Н.А. Шилов – профессор физической химии в Московской горной академии, а с 1928-го – заведующий кафедрой противогазового дела МВТУ. В 1919-1930 гг. он выполнил обширную серию исследований адсорбции и смежных с нею явлений в коллоидных системах, а также явлений

распределения вещества между двумя растворителями и предложил свою формулу распределения. Научные работы Николая Александровича Шилова в основном посвящены теории адсорбции и окислительно-восстановительным реакциям, кинетике сопряжённых реакций, изучению взаимодействия веществ, находящихся в реакционной системе.

Интересна связь поколений. Его ученик в МВТУ, будущий советский академик М.М. Дубинин, начал свою научную деятельность «под благотворным воздействием замечательного учёного и выдающегося педагога профессора Н.А. Шилова». Под руководством М.М. Дубинина была развита широко известная адсорбционная Теория объемного заполнения микропор, до сих пор имеющая актуальное значение для теории и практики адсорбционных процессов.

Николай Александрович Шилов ушел из жизни 17 августа 1930 года.

*Доктор физико-математических наук  
А.А. Фомкин  
(ИФХЭ РАН, Москва)*

# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ

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](mailto:fomkinaa@mail.ru)

Технологии адсорбционного концентрирования, аккумуляирования, хранения, транспортировки, разделения и очистки энергетических газов играют важную роль в современных областях газовой и водородной энергетики, а также газовой химии. Наиболее интенсивно ведутся работы в области адсорбционного аккумуляирования метана и водорода для питания энергетических систем. Особенностью этих систем является их применение при высоких давлениях  $\sim 3\text{-}20$  МПа. Эффективность адсорбционных процессов в значительной степени зависит от параметров пористой структуры адсорбентов и энергетики адсорбции. В связи с этим большое внимание уделяется разработке новых микропористых материалов с удельным объемом микропор  $1\text{-}2$   $\text{см}^3/\text{г}$  и удельной поверхностью  $1500 - 2000$   $\text{м}^2/\text{г}$ . Методами численного моделирования определены оптимальные ширины (диаметры) сорбирующих микропор для метана в районе  $\sim 1.2$  нм.

Однако для реальных адсорбентов по-прежнему остаются нерешенными некоторые проблемы определения параметров микропор, перспективных для аккумуляирования газов. В частности, при использовании уравнения Дубинина-Радужкевича (Д-Р) Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), важным является вопрос о выделении области заполнения микропор, в которой может быть применено это уравнение. Структурно-энергетические параметры адсорбента обычно определяют по линейной части изотермы адсорбции Д-Р в координатах  $\ln a = f(A^2)$  [1].

$$\ln a = \ln a_0 - (A/E_0)^2, \quad (1)$$

где  $a$  – адсорбция определяемая как полное содержание адсорбата в микропорах;  $a_0$  – предельная величина адсорбции при  $p/p_s=1$ ;  $A = RT \ln (p_s/p)$  - дифференциальная мольная работа адсорбции;  $R = 8.314$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> – универсальная газовая

постоянная;  $T$  – температура;  $p$  – давление пара;  $p_s$  – давление насыщенного пара бензола.  $E_o$  – стандартная характеристическая энергия адсорбции бензола. Изотерма должна быть исправлена на адсорбцию стандартного пара на внешней поверхности, не в микропорах.

В [1] рекомендовано принимать верхний предел применимости уравнения Д-Р, при условии  $p/p_s \approx 0.3$ . При больших давлениях, адсорбция осложняется адсорбцией и капиллярной конденсацией в мезопорах, а также адсорбцией в макропорах. На основе термодинамического анализа [1], нижний предел адсорбции в микропорах ограничен заполнением  $\Theta = a/a_0 \approx 0.1-0.2$ .

Характерный вид изотерм адсорбции паров азота и бензола на активных углях разного происхождения в координатах уравнения Д-Р представлен на рис.1. Как следует из рис. 1 графики изотерм имеют три характерные части: начальную область *I* при  $\Theta < 0.1-0.2$ ; область *II*, при  $\Theta > 0.1-0.2$  и  $p/p_s < 0.3$ ; область *III* при  $p/p_s > 0.3$ , выделяющиеся изломами на изотермах адсорбции. Аналогичный вид имеют изотермы адсорбции азота на MOF-структурах и цеолитах. Эти участки изотерм адсорбции связаны с характерными свойствами адсорбции в пористой структуре адсорбентов.

Методом Молекулярной динамики (МД) проведено моделирование адсорбции метана на ряде микропористых адсорбентов при разных заполнениях микропор. В области малых заполнений микропор (область *I*) адсорбция происходит преимущественно на специфических центрах адсорбции, дефектах поверхности, находящихся на стенках микропор. Это отражается на появлении острых максимумов плотности вероятности нахождения метана по ширине поры у противоположных стенок микропор. Адсорбированные молекулы преимущественно диффундируют вдоль поверхности, при этом реализуется модель частично локализованной адсорбции на высокоэнергетических адсорбционных центрах. С ростом заполнения микропор (область *II*) таких незаполненных адсорбционных центров становится меньше и растет межмолекулярное взаимодействие между молекулами адсорбата, приводящее к возникновению двухслойных адсорбционных ассоциатов и уширению максимумов плотности вероятности метана по ширине пор. Возникающие адсорбционные ассоциаты могут иметь разную структуру (одно-, двух-, трехслойные) в зависимости от

ширины микропор, степени заполнения и энергии межмолекулярного взаимодействия между молекулами адсорбата. Дальнейший рост адсорбции в микропорах до давления насыщенного пара (область III) существенно замедляется, но начинает расти вклад от адсорбции в мезопорах и капиллярной конденсации. Поэтому для определения СЭХ адсорбента целесообразно выбрать область II [1].

Эффективная ширина микропор  $X_0$ , для щелевидной модели, определяется с использованием соотношения:  $E_0(\text{кДж/моль}) = 24/X_0(\text{нм})$  [2], полученном на основе обобщающей линейной корреляции между характеристической энергии адсорбции  $E_0$  и эффективной шириной микропор  $X_0$  из рентгеновских данных. Удельный объем микропор адсорбента  $W_0 = a_0/\rho_l$  определяется при  $p = p_s$ . При этом плотность адсорбата  $\rho_{ad}$  равна плотности жидкости  $\rho_l$  (для бензола при 298 К,  $\rho_l = 0.883 \text{ г/см}^3$

Выполнение этой задачи часто осложняется наличием распределения пор по размерам, а также наличием бимодальности (полиmodalности) пористой структуры. В этом случае линейность области II может не выполняться, что может быть обусловлено образованием в широких микропорах молекулярных ассоциатов сложной структуры.

Явление возникновения адсорбционных ассоциатов тесно связано с энергетикой адсорбции. На нее влияет также адсорбционная деформация адсорбента, как ответная сложная реакция на взаимодействие адсорбата с адсорбентом. В частности, зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на активных углях от величины адсорбции в микропорах быстро падает с ростом адсорбции: в начальной области заполнения при  $\theta$  до  $\sim 0.1-0.2$  с 20-22 кДж/моль до 16-18 кДж/моль; затем падение замедляется, дальнейшая адсорбция метана происходит с теплотой  $\sim 16-12$  кДж/моль. В области самых высоких заполнений микропор рост адсорбции замедляется, при этом адсорбционные ассоциаты близки к насыщению, нарастают силы отталкивания между молекулами адсорбата на малых расстояниях, и далее теплота быстро падает, стремясь к нулю. Учет всего комплекса термодинамических признаков области заполнения микропор, открывает возможности более обоснованного выбора интервала заполнений микропор для определения параметров пористой структуры адсорбентов.

## **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 122011300053-8 и планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 23-03-460 – 01.*

## **Литература**

1. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М. ВАХЗ. 1972.
2. Дубинин М.М. Сб. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М. Наука. 1983.с.100-114.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ

Макаревич Н.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь»,  
Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Архангельск, Россия  
[nikma@tut.by](mailto:nikma@tut.by)

В настоящем сообщении предлагается расширить возможности расчетов основных термодинамических характеристик (включая и теплоемкость) из единственной равновесной изотермы адсорбции, полученной классическим адсорбционным, газохроматографическим, химическим методами, методом поверхностного натяжения или любым другим способом, с помощью уравнений изотерм дифференциальных изостерических теплот адсорбции  $q_{st}$  в известных модельных приближениях (Табл.1) [1] и модифицированного уравнения информационной энтропия Реньи  $Rn$  [2,3].

Таблица.1

Уравнения изотерм адсорбции и изотерм дифференциальных изостерических теплот адсорбции в известных модельных приближениях

Авторы	Изотерма адсорбции $\theta$	Изотерма теплоты адсорбции $q_{st}$
Генри	$\theta = K_H P$	$q_{st} = q_0$
Фрейндлих	$\theta = K P^n$	$q_{st} = q_0 / n$
Ленгмюр	$\theta = K P / (1 + K P)$	$q_{st} = q_0$
БЭТ	$\theta = C x / [(1 - C x)(1 + (C - 1)x)]$	$q_{st} = q_0 (1 - x)^2 / (1 - x^2 + C x^2)$
Хюттиг	$\theta = C x (1 + x) / (1 + C x)$	$q_{st} = q_0 (1 + x) / (1 + 2x + C x^2)$
Аранович	$\theta = C x / [(1 - C x)(1 + x)^{1/2}]$	$q_{st} = q_0 [2(1 - x)] / (2 - x + C x)^{1/2}$
Кисаров	$\theta' = B x^n / (1 + B x^n)$	$q_{st} = q_0 / n$
Макаревич	$\theta = K x^{1/g} / (1 + K x^{1/g})$	$q_{st} = g(x) q_0$
Дубинин-Астахов	$\theta' = \exp\{-\ln x / [(\ln(x_{\theta=1/e}))]^n\}$	$q_{st} = -q_{\theta=1/e} (\ln x / \ln(x_{\theta=1/e})) / [(\ln(x_{\theta=1/e}))]^n$

Здесь  $\theta=a/a_m$ ,  $x=P/P_s$ ,  $K$  и  $C$  – константы адсорбционного равновесия. Для расчетов начальной дифференциальной адсорбции  $q_0$  необходимо применять соотношение [1]:

$$C = \rho_n / \rho_{жс} [(\exp) q_0 / RT - 1], \quad (1)$$

в котором этот множитель имеет смысл отношения плотностей адсорбата в состоянии насыщенного пара ( $\rho_n$ ) и жидкости ( $\rho_{жс}$ ) при заданной температуре ( $T, K$ ). А для расчета начальной теплоемкости [4]:

$$C_{st}^0 = -[1 + (C\rho_n/\rho_{жс}) / (C\rho_n/\rho_{жс} + 1)] R \ln(C\rho_n/\rho_{жс} + 1). \quad (2)$$

Расчет текущих значений  $C_{st}$  проводится по уравнению изотерм дифференциальной теплоемкости приведенных к общему виду [4]:

$$C_{st} = C_{st}^0 \frac{a}{\theta^3} \left[ \theta^2 + \frac{kx \ln(CN + 1)}{1 + CN/(CN + 1)} \varphi \right]. \quad (3)$$

Таблица 2.

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $\varphi$  уравнения дифференциальной теплоемкости (3) для некоторых моделей полислоистой адсорбции

Название модели	Коэффициенты		
	$a$	$b$	$\varphi$
БЭТ	$(1 - x)^2$	$1 + x^2(C - 1)$	$2b(x - 1) - 2xa(C - 1) + abCx$
Хюттига	$1 + x$	$1 + 2x + Cx^2$	$(Cx^2 - 1)(1 + Cx)$
Арановича	$2(1 - x)$	$2 - x + Cx^2$	$-b(2 - xC) + a(1 - 2Cx)$

Поскольку в термодинамических адсорбционных системах, обменивающихся энергией и негэнтропией с внешней средой, протекают процессы самоорганизации наноразмерных фрактальных структур [2,3,4], представляет интерес применить ранее предложенный [1] алгоритм расчета полного набора термодинамических функций ( $\Delta H$  – энтальпийный (изостерическая теплота –  $q_{st}$  плюс теплота конденсации  $L$  адсорбата) и энтропийный –  $T\Delta S$  вклады в свободную энергию Гиббса  $\Delta G$ , включая теплоемкость  $\Delta C$ ) – по единственной изотерме адсорбции.

Расчеты проводятся с привлечением обобщенного фактора неидеальности систем  $g \equiv GNF$  (The generalized factor of non-ideality of systems), введенного в уравнение информационной энтропии Реньи. [2,4], и получением нового

выражения информационной и термодинамической энтропий с термодинамическим моментом порядка  $g_{th}$ :

$$S_{g_{th}}^{M-Rn} = \frac{R}{g_{th}} \ln(\sum_{i=1}^N p_i^{g_{th}-1}), \quad (4)$$

описывающее самоорганизованные структуры квазиравновесных систем. GNF представлен в строго математической форме

$$g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle = 1 + \langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle, \quad (5)$$

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, ассоциация – диссоциация, адсорбция – десорбция и т.д.). Термодинамический фактор  $g_{th}$  изменяется в интервале  $0 \leq g_{th} \leq 2$  и зависит от того, какой из конкурентных процессов превалирует (сжатие – растяжение, ассоциация – диссоциация, адсорбция – десорбция и т.д.). Предлагаемый алгоритм расчетов термодинамических функций можно применять при изучении термодинамических свойств в процессах селективной адсорбции из газовой и жидких фаз на пористых и непористых материалах.. Фактор неидеальности систем в модифицированном уравнении (3) выражен через фрактальные размерности сорбентов  $d$  и евклидову размерность  $D$ :  $g = d/D$  [3].

Получены величины термодинамической энтропии  $\Delta S$  систем (адсорбент - адсорбат) и оценены энтальпийный –  $\Delta H$  (изостерические теплоты  $q_{st}$  плюс теплота конденсации адсорбата) и энтропийный –  $T\Delta S$  вклады в свободную энергию Гиббса  $\Delta G$ .

Например, для адсорбции *n*-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. 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

TΔS. Детальное рассмотрение расчетных термодинамических величин рассмотрено в докладе.

Таким образом, предлагается расширить возможности расчетов основных термодинамических характеристик (включая и теплоемкость) из единственной равновесной изотермы адсорбции, при этом проводится сравнительный термодинамический анализ наноразмерных адсорбционных систем по двум подходам: классическому [1] и обобщенному энтропийно – фрактальному [3].

### **Литература**

1. Макаревич Н.А. Дифференциальные теплоты в моделях полислоистой адсорбции //Журн. физ.химии. 1992 т.66. № 5, с 1288-1295.
2. Renyi A., Probability Theory, North-Holland, University Amsterdam, 1970.
3. Makarevich N. A. Nonideality Factor in the Thermodynamic Analysis of Real Polymer Solutions. Polymer Science, Series A 6464, p.p.128-144 (2022)
4. Макаревич Н.А. Межфазная граница «газ-жидкость-твердое тело»: монография –Архангельск: САФУ, 2018.–411с.

## К ВОПРОСУ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

*Дворецкий Д.С.<sup>1</sup>, Дворецкий С.И.<sup>1</sup>, Акулинин Е.И.<sup>1</sup>,  
Усачев В.Б.<sup>2</sup>, Беляев В.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», Россия, г. Тамбов, [dvoretsky@yahoo.com](mailto:dvoretsky@yahoo.com)*

<sup>2</sup> *Акционерное общество "Научно-исследовательский институт научно – производственное объединение "Луч", Протвинский филиал, Россия, Московская область, г. Протвино [npo@sialuch.ru](mailto:npo@sialuch.ru)*

Особенностью установок короткоциклового адсорбции (КЦА) разделения газовых смесей является нестационарность процессов на каждой из стадий цикла, обусловленная переменными удельными потоками вещества и тепла во времени [1]. Для расчета процессов газоразделения в установке КЦА необходимо определять движущую силу процесса сорбции (разница между равновесной и текущей концентрацией компонента) в каждый момент времени во всем диапазоне изменения рабочих давлений, температур и концентраций компонентов газовой смеси. Адсорбционные процессы в зависимости от значений давлений, температур, скоростей потоков и концентраций компонентов могут протекать в равновесных (кинетика адсорбции влияет незначительно) и в неравновесных (кинетика адсорбции влияет значительно) условиях [2].

Целью работы является обоснование выбора равновесного или неравновесного подхода к расчету процессов сорбции на основе сравнения времени насыщения слоя адсорбента в одинаковых условиях осуществления процесса газоразделения (при одинаковых габаритах адсорберов и параметрах осуществления процесса).

Для расчета движущей силы процесса необходимо знание аппроксимирующей зависимости, позволяющей рассчитывать непрерывное поле значений равновесной концентрации компонентов  $a_i^*$  в рабочих диапазонах изменения температур  $T$  и давлений  $P$   $a_i^*(T, P)$ . Наиболее надежно получение аппроксимирующей зависимости на основе экспериментальных изотерм компонентов газовой смеси для нескольких температур  $T$  в рабочем диапазоне давлений  $P$ .

Для микропористых адсорбентов перспективно построение аппроксимирующей зависимости, основанной на уравнении Дубинина-Астахова (ДА) [3]. Предлагаемый порядок получения аппроксимирующей зависимости с использованием уравнения ДА следующий. Сначала экспериментально определяется изотерма стандартного газа ( $N_2$ ) на данном адсорбенте. Далее с ее помощью определяют значения предельного адсорбционного объема адсорбента  $W_0$  и характеристической энергии адсорбции стандартного газа ( $N_2$ )  $E_0$ . Путем решения задачи минимизации функции невязки между расчетными (по уравнению ДА) и экспериментальными (предварительно полученными при разных температурах) изотермами определяются значения коэффициентов аффинности  $\beta_i$  (для стандартного газа  $\beta_{N_2}=1$ ), а также показатели степени уравнения ДА ( $n_i$ ). Далее находятся средние значения  $\beta_i$  и  $n_i$  для каждого газа в рассматриваемом диапазоне температур. Коррекция значения  $a_i^*(T, P)$  для текущей температуры газа при необходимости может быть найдена путем умножения на корректирующий коэффициент  $K_i$ , зависящий от температуры  $T$ .

Для реализации неравновесного подхода необходим расчет кинетических коэффициентов во всем диапазоне изменения рабочих давлений, температур, расходов и составов газовой смеси. Для этого получают кривые изменения концентраций компонентов  $c_i^{out} = f_i(\tau)$  на выходе из адсорбера на промежутке времени, за который состав на входе и выходе из адсорбера станет одинаковым. Далее осуществляется пересчет экспериментальной выходной кривой  $c_i^{out} = f_i(\tau)$  в кинетическую кривую  $\bar{a}_i = f_i(\tau)$ . С использованием полученного семейства кривых  $\bar{a}_i = f_i(\tau)$  в рабочих диапазонах осуществления процесса рассчитываются кинетические коэффициенты  $k_i$  [4]. На основе массива значений  $k_i$  получают аппроксимирующую зависимость кинетического коэффициента  $k_i$  от параметров осуществления процесса (температуры, состава, давления, скорости потока).

Согласно описанному выше подходу с использованием анализатора Autosorb IQ Nova 1200e были получены изотермы стандартного газа ( $N_2$ ) при 77,3 К на адсорбентах NaX [5] и АУ СКТ-4 [6]. Экспериментальные изотермы  $CH_4$  и  $CO_2$  были получены с использованием анализатора ISorb HP1. Результаты расчета параметров уравнения ДА для NaX и АУ, среднеквадратическая ошибка (СКО) и

максимальное отклонение (МО) в диапазоне давлений до 35 ата представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Параметры уравнения Дубинина - Астахова

$T, K$	$W_0, \text{см}^3/\Gamma$	$E_0, \text{Дж/моль}$	$\beta$	$n$	$K$	СКО, %	МО, %
NaX							
CO <sub>2</sub>							
293	0,265	12834	1,48	1,94	1,0	7,5	10,8
313						5,5	10,5
333						6,8	14,2
CH <sub>4</sub>							
293	0,265	12834	0,79	1,98	0,66	2,0	8,3
313						0,9	10,9
333						1,0	8,5
AY							
CO <sub>2</sub>							
293	0,293	6731	2,3	2,56	1,0	16,8	25,0
313						3,1	5,8
333						3,4	1,2
CH <sub>4</sub>							
293	0,293	6731	1,40	1,92	0,67	1,8	7,8
313						3,3	5,8
333						0,1	3,0

Некоторые значения рассчитанных кинетических коэффициентов  $k_i$  представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Значения кинетических коэффициентов  $k_i$

Газ	$T, K$	$v_g, \text{м/с}$	$k_i, 1/\text{с}$	Газ	$T, K$	$v_g, \text{м/с}$	$k_i, 1/\text{с}$
NaX				AY			
CO <sub>2</sub>	293	0,1	0,020	CO <sub>2</sub>	293	0,1	0,022
	333	0,05	0,004		333	0,05	0,005
CH <sub>4</sub>	293	0,1	0,010	CH <sub>4</sub>	293	0,1	0,014
	333	0,05	0,006		333	0,05	0,005

Результаты сравнения времени насыщения  $t_n$  для равновесных и неравновесных условий разделения газовой смеси, содержащей CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>) с концентрацией 95% об. в газе – носителе (гелий) в адсорбере высотой  $H=0,5$  м и диаметром  $D=0,08$  м, заполненном частицами адсорбента с эквивалентным диаметром 2,1 мм, при различных значениях  $T, P, v_g$ , представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Сравнение времени насыщения слоя адсорбента

Адсорбент	Газ	T, К	P, ата	v <sub>g</sub> , м/с	t <sub>н</sub> , с		Отклонение, %
					Равновесная адсорбция	Неравновесная адсорбция	
NaX	CO <sub>2</sub>	293	30	0,1	60	72	20,0
		333	15	0,05	110	124	12,7
	CH <sub>4</sub>	293	30	0,1	30	41	36,6
		333	15	0,05	42	50	19,0
АУ	CO <sub>2</sub>	293	30	0,1	80	89	11,2
		333	15	0,05	80	95	18,7
	CH <sub>4</sub>	293	30	0,1	30	42	40,0
		333	15	0,05	30	45	50,0

**Заключение.** Получены коэффициенты ( $\beta$ ,  $n$ ,  $K$ ) аппроксимирующих изотерм газов (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) на цеолите NaX тип А и активном угле АУ СКТ-4 для температур в диапазоне  $T=293-333$  К и давлений до  $P=35$  ата с точностью (по СКО) не ниже 6,8% для NaX и 16,8% для АУ СКТ-4 (табл. 1).

Выявлен нелинейный характер зависимости времени насыщения слоя адсорбента  $t_n$  (табл. 3) от изменения величины кинетического коэффициента  $k_i$  для CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> на цеолите NaX тип А и активном угле АУ СКТ-4 (табл. 2). Различие в величине  $t_n$  увеличивается по мере роста  $v_g$  и снижения емкости слоя адсорбента (при увеличении  $T$ , снижении  $P$ , табл.3).

Анализ полученных результатов показал, что применение равновесного подхода к расчету процессов КЦА может приводить к существенным (табл. 3) ошибкам. Поэтому целесообразно использование неравновесного подхода для расчета процессов сорбции CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> на АУ и NaX при  $v_g$  более 0,05 м/с во всем диапазоне  $T=293-333$ К и  $P=1-30$  ата.

## Литература

1. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S. Pressure swing adsorption. New York: VCH. 1993. 189 p.
2. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. – 2-е изд. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
3. Dubinin, M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents – characteristics of their adsorption properties and microporous structures / M. M. Dubinin // Carbon. – 1989. – Vol. 27, № 3. – P. 457-467.
4. Рудобашта С.П. Определение коэффициентов массоотдачи и массопроводности из кривых кинетики / С. П. Рудобашта, М. К. Кошелева // Технология текстильной промышленности. – 2015. – Т. 6, № 360. – С. 175-180.
5. Kntgroup.ru [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.kntgroup.ru/ru/main.html>.
6. ЗАО «Экспериментальный химический завод» [Электронный ресурс]. – URL: <https://лидеркарбон.пф.html>.

## 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,  
119071, Москва, Россия  
[i.menshchikov@phycbe.ac.ru](mailto:i.menshchikov@phycbe.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 аккумулялирования 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 аккумулялирование 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.

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 аккумулирования паров СПГ. Кроме того, на основе данных по адсорбции метана на МАУ рассчитаны дифференциальные мольные теплоты адсорбции, которые имеют принципиальное значение для теоретических расчётов, поскольку определяют тепловые эффекты адсорбции.

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 <sup>3</sup> /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 <sup>3</sup>	1.51/1.71	1.13/1.36	0.91/1.14	0.76/0.97	0.65/0.85

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/м<sup>3</sup>;  $\mu$  – молярная масса метана, моль/кг;  $d$  – насыпная плотность адсорбента, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность свободной фазы метана при НТД, кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – пористость (порозность) слоя адсорбента (доля объёма системы, не занятой адсорбентом).

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

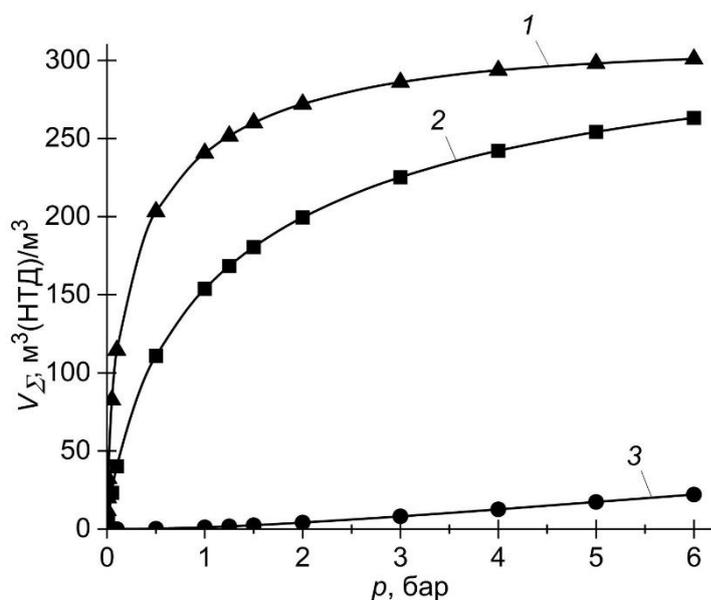


Рис. 1. Зависимость полной удельной ёмкости адсорбционной системы аккумулярования метана с АУ 3:9 от давления при температурах, К: 150.0 (1), 178.0 (2) и 293.0 (3).

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 м<sup>3</sup>(НТД)/м<sup>3</sup> 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.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ВОДЫ

*Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Хохлачев С.П., Никифоров И.С.*

*Санкт-Петербургский Технологический Институт (Технический Университет),  
190013, Санкт-Петербург, Россия*

*[Sergei.hohla4eff@yandex.ru](mailto:Sergei.hohla4eff@yandex.ru)*

Удаление плохо сорбируемых по механизму физической адсорбции газов и паров является важной задачей различных областей жизнедеятельности человека [1]. Сорбцию таких веществ, как аммиак, амины, углекислый газ, пары ртути, сероводород, сернистый газ, пары воды в основном проводят по механизму химической и хемосорбции. Широкой класс хемосорбентов представлен импрегнированными химическими поглотителями (ИХП). Традиционный способ получения ИХП заключается в пропитке раствором хемосорбционного модификатора пористой основы — носителя. Чаще всего в качестве носителей используются активные угли (АУ). Использование АУ в качестве пористой основы накладывает ряд трудностей. Во-первых, активированный уголь довольно дорогостоящий адсорбент, во-вторых, параметры пористой структуры активных углей даже в пределах одной партии продукта сильно разнятся [2]. Это приводит к повышению стоимости готового химического поглотителя. В связи с этим, вопрос поиска более доступных технологий получения химических поглотителей остается актуальным.

Целью данной работы стала оценка возможности получения смесевых химических поглотителей (СХП) воды, не уступающих по своим свойствам импрегнированным промышленно выпускаемым химическим поглотителям.

В задачи работы входило исследование влияния условий получения (варьирование порядка смешения компонентов и изменение температуры спекания) на сорбционные и прочностные свойства смесевых химических поглотителей, исследование кинетики сорбции паров воды, сравнение полученных данных с поглотителями, полученными методом импрегнирования, и промышленными химическими поглотителями.

Отличием рассматриваемого способа получения от традиционного импрегнирования является совмещение стадий получения и импрегнирования

носителя хемосорбционной добавкой. Совмещение стадий достигается путем использования порообразователя, водорастворимого связующего и хорошо растворимой хемосорбционной добавки. В качестве порообразователя использовался технический углерод, полученный из отработанных автомобильных покрышек, в качестве водорастворимого связующего выступал глинистый материал — отвал котлованных работ. Хемосорбционной добавкой являлся хлорид кальция. Полученные смесевые поглотители сравнивались с импрегнированными химическими поглотителями с идентичным качественным и количественным составом, а также с промышленно выпускаемыми поглотителями.

Было показано, что варьирование порядка смешения компонентов влияет на сорбционные и прочностные свойства СХП, параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики химических поглотителей, полученных разными методами (температура спекания для всех материалов составляла 630 °С)

Материал	Содержание CaCl <sub>2</sub> , % мас.	WS, см <sup>3</sup> /г	aB(0,32), г/г	aB(0,85), г/г	СУД, м <sup>2</sup> /г	Прочность на раздавливание, МПа
ИХП	17,2	0,30	0,18	0,63	24	3,5
СХП-I	15,3	0,31	0,19	0,52	25	1,5
СХП-II	15,1	0,29	0,15	0,52	28	3,6

И — импрегнированный; ХП — химический поглотитель; С — смесевой, I, II — номер способа получения;

Поглотитель ИХП получали импрегнированием пористого носителя на основе технического углерода и глинистого материала. Материал СХП-I получали путем затворения глины в растворе хлорида кальция с дальнейшим смешением полученной суспензии с техническим углеродом. Для получения поглотителя СХП-II сначала смешивали технический углерод с раствором хлорида кальция, а затем смешивали с суспензией глины в дистиллированной воде. При этом влажность формовочных паст и количественное соотношение компонентов оставалась одинаковыми. Из данных таблицы 1 видно, что порядок смешения компонентов влияет на сорбционные и прочностные свойства поглотителей. Однако можно говорить, что смесевые поглотители по сорбционным и прочностным свойствам не уступают поглотителям импрегнированным.

Также было исследовано влияние температуры спекания на смесевые химические поглотители. Установлено, что при температуре спекания равной 530 °С для химических поглотителей типа СХП-I удастся добиться наилучших прочностных и сорбционных свойств. Прочность на раздавливание такого материала составляет 3,1 МПа, что немногим меньше прочности поглотителя ИХП и прочности промышленного осушителя марки КГ, равной 3,7 МПа. Влагоемкость материала при  $P/PS = 0,32$  составляет 0,2 г/г, что также не уступает рассматриваемым аналогам.

Исследование кинетики сорбции паров воды проводилось на весовой установке, описанной в [3]. Кинетические кривые приведены на рисунке 1.

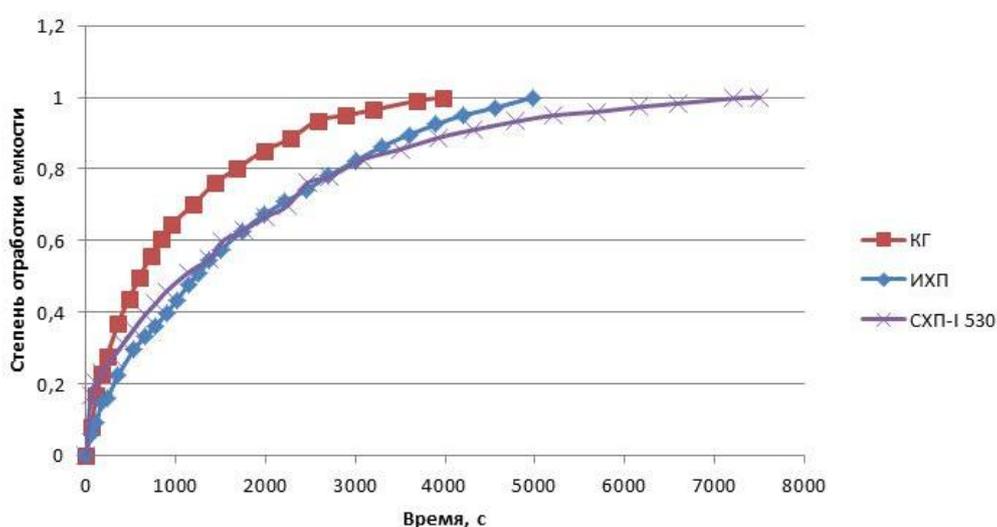


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения паров воды при относительной влажности воздуха 32% в координатах «степень отработки емкости – время».

Из кинетических данных видно, что по кинетике поглощения паров воды смесевые поглотители находятся на одном уровне с импрегнированными поглотителями. Есть некоторое отличие от промышленного осушителя марки КГ, однако подобное ухудшение кинетики сорбции вызвано большим радиусом гранул смесевого химического поглотителя ( $r = 1,45$  мм) по сравнению с осушителем марки КГ ( $r = 0,7$  мм).

Таким образом, проведенное исследование показало, что смесевой метод получения химических поглотителей может быть использован в качестве альтернативы традиционному методу пропитки.

## **Финансирование и благодарности**

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30029).*

## **Литература**

1. *В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.А. Спиридонова*, Сорбционные технологии защиты человека, техники и окружающей среды, «Наука», Санкт-Петербург, 2021.
2. *В.В. Самонин, М.С. Ченцов*, Оценка неоднородности пористой структуры промышленных активных углей по кинетическим характеристикам адсорбции, Журнал физической химии, 2003, том 77, № 2, с. 1083.
3. *Н.В. Кельцев*, Основы адсорбционной техники, Химия, Москва, 1984, с. 140.

## АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

*Мухин В.М.*

*АО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»,  
144001, г. Электросталь, Московская обл., ул. К.Маркса, д. 4,  
[victormukhin@yandex.ru](mailto:victormukhin@yandex.ru)*

Активные угли (углеродные нанопористые материалы) играют важную роль во многих отраслях промышленности, в сельском хозяйстве и, особенно, в обеспечении экологической безопасности. Объем производства АУ активно развивается во всем мире, имея устойчивый рост 5 % годовых.

Рост объема производства ряда видов продукции приводят к образованию большого количества твердых углеродосодержащих отходов, которые являются перспективным сырьем для изготовления АУ. При использовании таких отходов для производства АУ решается двуединая задача экологии: сокращение загрязнения почв и, с другой стороны, получают сорбенты для защиты окружающей среды, в первую очередь атмосферы и гидросферы, от токсичных компонентов.

Среди большого разнообразия твердых углеродосодержащих отходов наибольший интерес представляют отходы обогащения каменного угля, деревоперерабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, отходы растениеводства (прежде всего соломы различных сельхозкультур), отходы производства переработки пластмасс и некоторые другие.

Безусловно, самым крупнотоннажным углеродосодержащим отходом являются отходы углеобогащительных фабрик, где их доля может достигать 50 % от объема добываемого угля. Однако высокое содержание в них золы, составляющее практически 25 % масс., препятствует получению из них качественных АУ, а тем более использование таких углей в жидкофазных процессах.

Вторыми по объему являются крупнотоннажные лесосечные отходы. Показатели качества АУ, полученных из лесосечных отходов хвойных пород древесины методом парогазовой активации по своему качеству находятся на уровне широко применяемого промышленного угля БАУ-А.

На гидролизных заводах ежегодно образуется большое количество гидролизного лигнина, который вывозится в отвалы, причем в настоящее время на полигонах их уже хранится более 100 млн. тонн. АУ, полученные из гидролизного лигнина методом термохимической активации, существенно превосходят по своим адсорбционным характеристикам широко применяемые отечественные промышленные активные угли БАУ-А, ОУ-А, АГ-3.

Другой тип крупнотоннажных углеродосодержащих отходов - это солома различных сельхозкультур, ежегодные объемы которой достигают 150 млн. тонн в год. АУ, получаемые парогазовым методом активации их этого вида сырья, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика активных углей из соломы сельхозкультур

Тип исходного сырья	Показатели				
	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	Прочность, %	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Адсорбционная активность по йоду, %
1 Пшеница	66,5	-	3,61	0,20	64
2 Овес	72,5	-	3,97	0,16	50
3 Рапс	135,0	-	4,17	0,16	39
4 ОУ-А (пром.)	80,0	-	0,80	0,29	60
*Объем 150 млн. тонн в год					

Как видно из полученных результатов, АУ из соломы пшеницы, овса, рапса по своим адсорбционным свойствам находятся на уровне промышленного активного угля ОУ-А на основе древесины березы. Их отличительной особенностью является высокоразвитый суммарный объем пор, составляющий 3,6-4,2 см<sup>3</sup>/г, что дает уникальные адсорбционные эффекты в технологии детоксикации почв.

Важным сырьем для получения высококачественных АУ являются отходы производства и переработки полимеров. Широкий спектр АУ может быть получен из многих других типов твердых углеродосодержащих отходов, таких как автомобильные шины, отходы резинотехнического производства, осадки очистных сооружений, целлюлозно-бумажные отходы, отработанных патронных фильтров, отходов производства и переработки пластмасс, скорлупы орехов и косточек плодов и многих-многих других [1]. Причем в ряде случаев получаемые АУ могут иметь уникальные прочностные и адсорбционные свойства, что позволяет не только с успехом заменять промышленные АУ, но и находить новые области применения их в адсорбционной технике.

### **Литература**

1. Мухин В.М., Тарасов В.В., Клушин В.Н. Активные угли России – М.: Металлургия. 2000. - 352 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОПОРИСТЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Бардаханов С.П.*

*Институт теоретической и прикладной механики  
им. С.А. Христиановича СО РАН  
Россия, 630090, ул. Институтская, д. 4/1, Новосибирск  
[bardnsk@yandex.ru](mailto:bardnsk@yandex.ru)*

Автор поддерживает идею о том, что «синтез из газовой фазы является одним из наиболее перспективных способов получения современных наноматериалов» (Champion, 2008). Однако для осуществления синтеза нужны высокоэффективные источники нагрева, поскольку для получения реагирующих веществ в газовой фазе необходимо иметь возможность достижения температур порядка нескольких тысяч градусов. В настоящей работе используется промышленный ускоритель электронов с энергией в пучке 1,4 МэВ и максимальной мощностью до 100 кВт. Применение такого источника нагрева позволяет испарять практически любые вещества. Процесс имеет существенные особенности. Описание тепломассопереноса в таких условиях является непростой задачей, поскольку конденсация вещества происходит в существенно неравновесных условиях, характерные времена  $10^{-8}$  секунды. Поэтому хорошо известные теории зародышеобразования неприменимы. Испарение имеет место в присутствии гамма-излучения высокого уровня. Это может быть причиной особых свойств конечных продуктов – наночастиц-нанопорошков.

Эти свойства изучались различными методами. Например, методом адсорбции кислотно-основных индикаторов было определено содержание центров Льюиса и Бренстеда. Показано, что в отличие от аналогичных порошков на поверхности произведенных нанопорошков преобладают атомы кремния. Исходя из результатов реологических исследований предложено понятие присоединенного слоя на поверхности частиц. В смысле применения порошков для создания композиционных материалов показано, что определяющее значение взаимодействия с матрицей имеет не размер частиц, а полной введенной поверхности. Проведены исследования фрактальной размерности агрегатов. Результаты позволяют связать теорию сплошной среды с дискретными

наночастицами, в частности, это будет полезным для оценки прочности наполненных композиционных материалов. Нанопорошки испытаны в качестве исходных материалов для синтеза нанопористых и наноразмерных функциональных материалов в ряде применений.

#### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена при поддержке гранта № 23-19-00258 Российского Научного Фонда.*

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Al K Si НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ MFI

Грнев И.В.<sup>1,2</sup>, Гаврилов В.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НГУ, 630090, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

[greneviv@catalysis.ru](mailto:greneviv@catalysis.ru)

В настоящее время адсорбционные методы исследования морфологии поверхности и пористого пространства широко используются для характеристики катализаторов. Так, анализируя различные участки изотермы адсорбции азота при 77 К, возможно получить информацию о внешней поверхности материала, объеме микропор и распределения мезопор по размерам. Для определения данных характеристик традиционно используется участок изотермы от  $P/P_0 = 0.05$  до 1. В тоже время, изотерма адсорбции на микропористых объектах в области низких давлений, менее  $P/P_0 = 10^{-5}$ , также содержит информацию о геометрии и химическом составе стенок микропор. В случае исследования кристаллических микропористых материалов, например, цеолитов или цеолитоподобных материалов, комбинирование адсорбционных методов с другими физико-химическими методами позволяет одновременно исследовать как геометрию, так и химический состав стенок микропор. Так как существующие физико-химические методы исследования позволяют получать только “брутто” информацию о химическом составе, а геометрия микропор кристаллических материалов может быть определена с помощью рентгеноструктурного анализа, перспективным направлением может оказаться развитие адсорбционных методов для определения концентрации и распределения гетероатомов, находящихся непосредственно в стенках микропор. Такая информация позволит более полно характеризовать цеолитсодержащие катализаторы, так как концентрация и размещение гетероатомов в каркасе определяет количество и силу Бренстедовских кислых центров.

Так как на потоковых коммерческих установках далеко не всегда присутствует возможность экспериментального измерения изотермы адсорбции  $N_2$  при 77 К в области низких давлений, вплоть до области Генри, для решения данной задачи возможно либо использование адсорбата с более высокой температурой

кипения, чем у азота, либо повышение температуры проведения эксперимента. Ранее, на примере кремнийалюмофосфатов (SAPO-11) [1], авторами было показано, что адсорбционная константа Генри адсорбции  $N_2$  при 77 К чувствительна к концентрации гетероатомов Si, а с помощью комбинации методов молекулярного моделирования и экспериментальных данных была решена обратная задача по определению размещения и концентрации гетероатомов Si, находящихся непосредственно в кристаллической структуре.

В данной работе исследовано влияние концентрации Al в структуре цеолитов с топологией MFI (ZSM-5) на константу Генри адсорбции водорода  $K_H$  при 77 К. Показано, что увеличение соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  приводит к уменьшению  $K_H$ , причем величины  $K_H$  для образцов с низким содержанием Al ( $SiO_2/Al_2O_3 = 550$ ) и с высоким содержанием Al ( $SiO_2/Al_2O_3 = 23$ ) отличаются друг от друга более, чем в 5 раз. Предложена модель, позволяющая предсказывать величину константы Генри  $K_H$  от количества атомов Al на элементарную ячейку. Полученная зависимость может быть использована для качественной характеристики равномерности распределения Al по структуре цеолитов ZSM-5.

В работе также измерены изотермы адсорбции  $N_2$  при 100 К на ряде ZSM-5 с различным соотношением  $SiO_2/Al_2O_3$ . Как и в случае с адсорбцией  $H_2$  показано, что увеличение содержания Al приводит к увеличению величин адсорбции. Форма полученных изотерм адсорбции азота демонстрируют возможность разработки метода по определению распределения Al по структуре.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).*

### **Литература**

1. I.V. Grenev, N.D. Klimkin, I.A. Shamanaeva, A.A. Shubin, I.A. Chetyrin, V.Yu. Gavrillov. A novel adsorption-based method for revealing the Si distribution in SAPO molecular sieves: The case of SAPO-11, *Microporous and Mesoporous Materials* (2021), **328**, 111503.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ МАТРИЦЫ И МИКРОПОРИСТОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ПОРИСТОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЙЛОКОВ

*Шахназарова А.Б.<sup>1</sup>, Данилов Е.А.<sup>1</sup>, Волкова О.Н.<sup>2</sup>, Крисова Д.С.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», 111524, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Кафедра ХТУМ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Кафедра СМ-13, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005, г. Москва, Россия

[danilovegor1@gmail.com](mailto:danilovegor1@gmail.com)

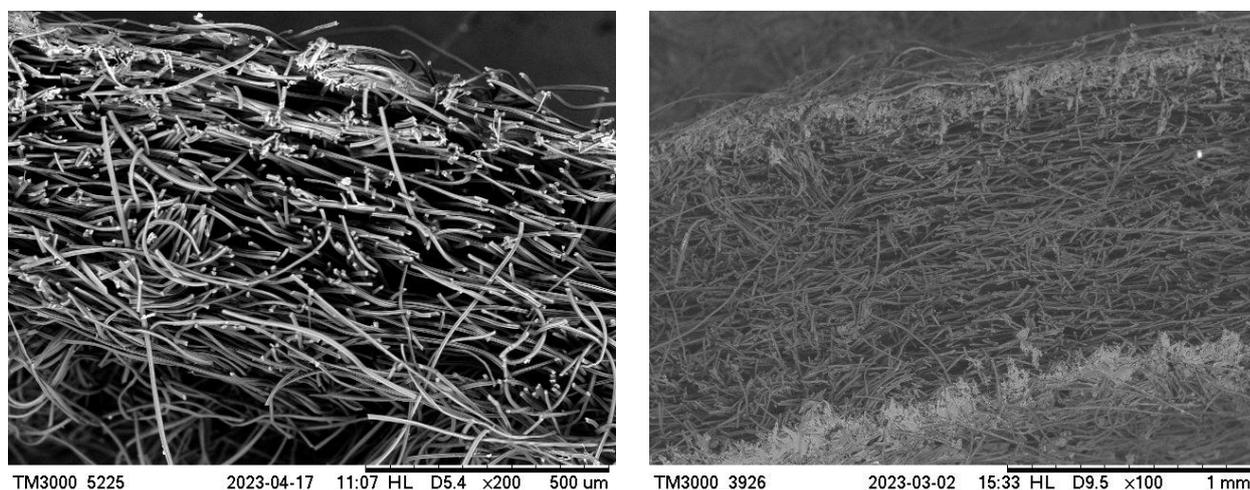
Нетканые структуры на основе дискретных углеродных волокон (углеродные войлоки, углеродные бумаги) широко применяются в промышленности в качестве фильтрующих и теплоизоляционных материалов, электродов разнообразных химических источников тока [1]. Одной из новых относительно актуальных областей применения таких материалов являются газодиффузионные слои (ГДС) твердополимерных топливных элементов. Материалы таких слоев должны обеспечивать комплекс характеристик, включая распределение парожидкостных смесей реагентов и продуктов реакции, съем электричества, выступать в качестве носителей микропористых и каталитических слоев, обладать деформируемостью для обеспечения плотности топливной сборки [2]. Регулирование названных свойств удобно осуществлять путем нанесения на поверхность углеродных волокон гидрофобизирующих пленок и т.н. микропористых слоев – дисперсных углеродных частиц, позволяющих частично блокировать пористость и повышать поверхностную проводимость непосредственно в месте электрохимической реакции (в том числе, за счет снижения контактного сопротивления на границе с каталитическим слоем).

В настоящей работе исследовано влияние пропитки фторсодержащими полимерами на краевые углы смачивания, пористость и распределение полимера по толщине макропористого слоя углеродного войлока. Приведены результаты экспериментов по нанесению микропористых слоев на основе природного графита и технического углерода, показано их влияние на морфологию поверхностного слоя и поверхностную электропроводность войлока.

В качестве макропористой основы был использован коммерчески доступный углеродный войлок (АО «НИИГрафит»), дополнительно прошедший

высокотемпературную термообработку при конечной температуре 2500-2600 С. На первом этапе исследования изучалось влияние концентрации пропиточного препарата фторполимера (поливинилиденфторид – ПВДФ, политетрафторэтилен - ПТФЭ). ПВДФ использовали в виде раствора в диметилформамиде (ДМФА), ПТФЭ – в виде промышленно производимой суспензии марки Ф-4Д, дополнительно разбавленной бидистиллированной водой до заданной концентрации.

Установлено незначительное влияние нанесения фторсодержащих полимеров на краевые углы смачивания поверхности войлока водой, что может быть связано с крайне низкой эффективной смачиваемостью пористой подложки (углы более 160-170). Несмотря на то, что повышение концентрации фторполимера в пропиточном составе в интервале до 25 масс.% приводит к закономерному повышению привеса образца, исследование содержания фтора на поверхности пропитанных и высушенных образцов показало равномерное распределение для случая ПВДФ и крайне неравномерное для ПТФЭ, что объясняется выражено различной кинетикой пропитки и, как следствие, морфологией полученных материалов (рис. 1). Данные подтверждены анализом пористой структуры срезов войлока на различной глубине.



а)

б)

Рис. 1. Морфология поверхности пропитанных войлоков: (а) ПВДФ, (б) ПТФЭ. Концентрация 10 масс.%.

Поверхностное электросопротивление полученных пропитанных образцов доходило до 10 Ом/м<sup>2</sup>. С целью снижения данного показателя и обеспечения

эффективных режимов работы ГДС была отработана техника получения чернил на основе природного графита с фторсодержащими адгезионными добавками. Показано, что нанесения подобных чернил приводит к формированию плотного поверхностного микропористого слоя на войлоке, причем кристаллиты графита ориентированы преимущественно параллельно поверхности войлока.

Показано, что нанесение микропористого слоя позволяет не только в 3-4 раза снизить поверхностное электросопротивление полученных мембран, но и эффективно регулировать ее гидравлическое сопротивление и проницаемость по рабочей жидкости (воде).

Таким образом, в докладе показано, что углеродные войлоки на основе вязких углеродных волокон могут рассматриваться в качестве универсальных темплатов для получения электропроводящих мембран различного назначения, в первую очередь, для водородных топливных элементов. Поверхностная обработка препаратами фторсодержащими полимерами не приводит к заметному изменению смачиваемости поверхности, однако влияет на распределение пор по размерам и позволяет создавать градиентные материалы, что обеспечивает регулирование гидродинамических характеристик (времени истечения, перепада давлений) мембраны. Нанесение на поверхность мембраны чернил на основе природного графита позволяет создать дополнительный поверхностный запорный слой с низким электросопротивлением, что важно для работы мембраны в режиме токосъемника.

## Литература

1. Le T.X.H, Bechelany M., Cretin M., Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review, Carbon (2017), **122**, 564.
2. Guo H., Chen L., Ismail S.A., Jiang L., Guo S., Gu J., Zhang X., Li Y., Zhu Y., Zhang Z., Han D., Gas Diffusion Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review, Materials (2022), **15**, 8800.

# АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ

Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю., 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, стр. 4  
[shkolin@phyche.ac.ru](mailto:shkolin@phyche.ac.ru)*

Взаимодействие молекул адсорбата со стенками микропор приводит к реакции, внешне проявляющейся в деформации адсорбентов. Деформация наиболее распространенных в промышленности углеродных адсорбентов как правило не велика и в объемном выражении не превышает нескольких процентов [1, 2]. Тем не менее деформация углеродных адсорбентов немонотонна и знакопеременна, а усилия в твердом теле вызываемые адсорбцией достигают порядка ГПа [3]. Поэтому для адсорбционных систем работающих в области высоких давлений или при высоких концентрациях целевого компонента, влияние деформации становится заметным, что в особенности проявляется на термодинамических функциях процесса адсорбции. Поэтому деформация адсорбента при расчете адсорбционного процесса должна учитываться.

Экспериментальные исследования деформации микропористых адсорбентов при высоких давлениях адсорбтива до сих пор носят фрагментарный характер, а модели для описания и прогнозирования зависимостей адсорбционной деформации микропористых адсорбентов от адсорбции или давления целевого компонента все еще недостаточно разработаны.

В работе представлены результаты экспериментальных измерений деформации микропористого углеродного адсорбента синтезированного из карбида кремния с узким распределением пор по размерам и высоким содержанием углерода в составе адсорбента при адсорбции газов. Особенности строения выбранного углеродного адсорбента позволяют, в первом приближении, рассматривать его как модельную систему для анализа деформационных эффектов.

Структурно-энергетические характеристики исследованного микропористого углеродного адсорбента АУК определяли по изотерме стандартного пара бензола

при 293К с использованием Теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (ТОЗМ): удельный объем микропор –  $W_0 = 0,51 \text{ см}^3/\text{г}$ ; характеристическая энергия адсорбции –  $E_0 = 29,0 \text{ кДж/моль}$ ; эффективная полуширина микропор –  $x_0 = 0,41 \text{ нм}$ . Элементный состав адсорбента АУК: С-96.3%ат.; О-3.3%ат.; сумма примесей 0,4%ат.

Результаты экспериментальных измерений адсорбционно-стимулированной деформации АУК при адсорбции газов: метана, диоксида углерода, инертных газов (неона, аргона, криптона и ксенона), азота и кислорода в интервале температур от 178 до 393 К и давлений до 10 МПа, проявили общий характер деформационных эффектов АУК. За исключением небольшой начальной области (в среднем для всех исследованных газов при  $p < 0,5 \text{ МПа}$ ), деформация адсорбента АУК положительна и плавно растет с увеличением давления в исследуемом температурном интервале. Деформация адсорбента тем выше, чем ниже температура опыта.

В области малых давлений деформация ведет себя немонотонно. При низких температурах с ростом давления, а, следовательно, и адсорбции, адсорбент сначала сжимается, а затем расширяется. Деформация сжатия тем больше, чем ниже температура эксперимента. Для всех исследованных систем при температурах 303 – 313 К наблюдается переход в начальной области давлений от деформации сжатия к деформации расширения адсорбента. При более высоких температурах наблюдается немонотонное расширение адсорбента во всем интервале давлений: при малых давлениях экстремальное начальное расширение, которое тем больше чем выше температура эксперимента, с последующей областью постоянства деформации адсорбента, которое с ростом давления переходит в дальнейшее плавное расширение.

Начальное сжатие АУК является следствием проявления сил взаимодействия адсорбированных молекул с противоположными стенками микропор, поскольку диаметр молекул исследуемых газов составляет порядка 0,3...0,5 нм, и он соизмерим с эффективной шириной пор 0.82 нм, определенной по ТОЗМ.

Немонотонное начальное расширение АУК при высоких температурах, вероятно, вызвано ослаблением связей между слоями углерода в щелевидных порах адсорбента при увеличении температуры. Таким образом, первые молекулы, попадая в пору, «стягивают» ближайшие слои, что приводит к нарушению баланса

сил в твердом теле, и увеличению расстояния между последующими слоями. В макроскопическом плане это приводит к расширению адсорбента.

Дальнейшее расширение, с ростом заполнения объема микропор, вызвано уменьшением среднего расстояния между адсорбированными молекулами, что приводит к нарастанию сил отталкивания, и постепенному расширению адсорбента.

### **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. *Фомкин А. А., Школин А. В., Пулин А. Л., Меньщиков И. Е., и др.* Адсорбционная деформация адсорбентов // Коллоидный журнал. 2018. – Т. 80. №. 5. С. 610-619.
2. *Vandamme M.* Coupling between adsorption and mechanics (and vice versa) // Current Opinion in Chemical Engineering. 2019. – V. 24. P. 12-18.
3. *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.

# ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА

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

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31  
[o.solovtsova@phyc.che.ac.ru](mailto:o.solovtsova@phyc.che.ac.ru)

Развитие новых направлений в энергетике требует внедрения новых технологий, в том числе, использующих явление адсорбции. Эффективность адсорбционных технологий определяется свойствами адсорбционных материалов: развитой пористой структурой, устойчивостью к механическим, температурным и химическим воздействиям. Металл-органические каркасные структуры (МОКС) привлекают внимание современных исследователей, поскольку возможно осуществлять их направленный синтез под определенное применение [1]. Однако для повышения производительности МОКС как адсорбентов, например при использовании в технологиях разделения и хранения газов, необходимо увеличить их плотность и механическую прочность. Одним из наиболее простых способов решить эту проблему является метод компактирования [2].

Целью работы являлось создание сорбирующих материалов высокой плотности на основе МОКС для применения в технологии хранения и транспортировки адсорбированного природного газа.

Для исследования были выбраны МОКС на основе терефталевой и тримезиновой кислот и трех металлов: Cu, Al, Zr. Методами РФА, ТГА и СЭМ были подтверждены структуры синтезированных МОКС и определены температуры активации. Данные о пористой структуре, рассчитанные из изотерм адсорбции паров азота при 77 К (таблица 1) всех соединений указывают на их потенциально высокие адсорбционные свойства.

**Таблица 1.** Параметры пористой структуры синтезированных МОКС

Адсорбент	ТОЗМ			БЭТ	Кельвин	$d_0$ , г/см <sup>3</sup>
	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$x_0$ , нм	$E_0$ , кДж/моль	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_{\text{ме}}$ , см <sup>3</sup> /г	
CuBTC	0,55	0,4	30,5	1300	0,06	0,38
AlBTC	0,55	0,8	15,6	1590	0,70	0,23
ZrBDC	0,45	0,6	22,4	1100	0,13	0,30

Измеренная емкость синтезированных МОКС по отношению к метану при 333 К и 40 МПа составила 6 ммоль/г для CuBTC, а емкости AlBTC и ZrBDC достигают 12 ммоль/г. Однако, использование синтезированных МОКС в качестве адсорбентов требует увеличения насыпной плотности.

Компактирование МОКС, в отличие от жестких адсорбентов, углей и цеолитов, может привести к изменению геометрии каркаса и даже его полному разрушению, что сопровождается полной деградацией пористой структуры, поэтому необходимо определить оптимальные условия компактирования исследуемых МОКС, такие как вид и количество связующего и давление формования.

В результате работы были получены функциональные материалы из порошков синтезированных МОКС на основе меди и циркония (в качестве связующего использовали ПВС, и давление формование 30 МПа), которые могут быть использованы для адсорбционного хранения природного газа. Полученные материалы представляли собой прочные блоки адсорбента с развитой пористой структурой, которая способна обеспечить значительную адсорбционную емкость по отношению к метану. Дальнейшие исследования мы сосредоточили на ZrBDC, поскольку медная МОКС показала циклическую нестабильность.

Явление адсорбционно-стимулированной деформации и данные по адсорбции метана в блочных адсорбентах ZrBDC/ПВС, полученные в широком интервале температур и давлений учитывались при расчете дифференциальной изостерической теплоты адсорбции метана и исследование тепловых эффектов, возникающих в процессах адсорбции – десорбции, определяющих эффективность системы АПГ. Для расчета использовалась формула Бакаева [3], учитывающая неинертность адсорбента, неидеальность газовой фазы и наклон изотерм адсорбции.

При всех измеренных температурах начальные теплоты адсорбции метана на синтезированном ZrBDC составляют около 19 кДж/моль, что близко или несколько выше значений, полученных разными авторами для адсорбции метана в большинстве МОКС [4].

Полученные данные о теплоте адсорбции адсорбента ZrBDC/ПВС были использованы для расчета тепловых эффектов, возникающих в процессе адсорбции

метана в адсорберах ПГ, заполненных этим материалом. Мы рассчитали интегральную теплоту адсорбции метана, выделяющегося в модельном адсорбере массой 10 кг, загруженным гранулами ZrBDC/ПВС при давлении 10 МПа и различных температурах. Согласно полученным данным, повышение температуры процесса адсорбции сопровождается уменьшением выделяемой теплоты и меньшим нагревом системы. Следует отметить, что нагрев системы АПГ, загруженной исследуемыми адсорбентами, значительно меньше, чем, например, для активированных углей.

Полная удельная емкость системы определяется, во-первых, адсорбционными свойствами пористого материала, и, во-вторых, объемом свободного пространства между гранулами адсорбента или порозностью. Достижение высоких показателей полной объемной емкости возможно как подбором адсорбционно-активного пористого материала, так и увеличением насыпной плотности адсорбента, например, путем компактирования.

Согласно полученным экспериментальным данным, наибольшее значение объемной емкости системы АПГ, загруженной блочным адсорбентом ZrBDC/ПВС, составляет  $190 \text{ м}^3 \text{ (НТД)/м}^3$  при давлении 10 МПа и температуре 253 К.

### **Финансирование и благодарности**

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

### **Литература**

1. 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. Металл-органические каркасные структуры как адсорбенты для аккумуляции природного газа. Успехи Химии. 2019. Т. 88, № 9. С. 925–978.
2. Chen Y., Huang X., Zhang S., Li S., Cao S., Pei X., Zhou J., Feng X., Wang B. Shaping of metal–organic frameworks: from fluid to shaped bodies and robust foams. J Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. P. 10810 – 10813.
3. Бакаев В.А. Молекулярная теория физической адсорбции. Диссертация на соискание степени доктора физ.-мат наук. Москва. МГУ. 1989
4. Vissers G. O., Zhang W., Vilches O.E. Heats of Adsorption of N<sub>2</sub>, CO, Ar, and CH<sub>4</sub> versus Coverage on the Zr-Based MOF NU-1000: Measurements and DFT Calculations. J. Phys. Chem. C, vol. 123, pp. 6586–6591, 2019.

## ОКСИТЕРМОГРАФИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ИЗУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Воробьева М.Ю.<sup>1,2</sup>, Зувев Б.К.<sup>1,3</sup>, Философов Д.В.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), 119991, г. Москва, ул. Косыгина д.19, Россия

<sup>2</sup> Международная межправительственная организация Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), 141980, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри д.6, Россия

<sup>3</sup> Федеральное образовательное учреждение высшего образования Московской области Международный университет природы, общества и человека "Дубна", 141982, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская д.19, Россия  
[ymu.chemist@mail.ru](mailto:ymu.chemist@mail.ru)

В настоящее время большинство процессов с участием твердых тел, зависят не только от химической природы этих тел, но и от развитости их поверхности и структуры пор. Учитывая возрастающую роль поверхности в различных процессах, применение пористых материалов в научных исследованиях и различных сферах деятельности человека, сегодня широко развиваются и применяются как теоретические подходы к явлению адсорбции, так и сорбционные методы (гравиметрический, метод Брунауэра-Эммета-Теллера и др) [1-3]. Они требуют значительных временных затрат, что сказывается на их производительности, особенно при получении количественных характеристик представительных серий образцов. Данные ограничения ставят перед исследователями новые актуальные аналитические задачи по разработке и усовершенствованию методов определения характеристик пористых материалов, например, их сорбционной ёмкости.

Нами предлагается новая методика оценки сорбционной ёмкости пористых материалов (сорбентов) с применением метода окситермографии [4,5]. Сущность метода окситермографии заключается в программируемом высокотемпературном (до 850°C) окислении органического вещества в потоке инертного газа (или атмосферного воздуха) и количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на это окисление (поглощение). Кроме того, возможна также регистрация выделения кислорода в потоке газа при нагревании образца. На последнем явлении предлагается реализация настоящей идеи. Она заключается в следующем. Сорбент нагревается в высокотемпературной части реактора в потоке

чистого инертного газа (в настоящей работе был взят аргон). После чего образец остывает до комнатной температуры, при этом он непрерывно обдувается газовой смесью (например, чистым воздухом или газом). В настоящей работе пористый материал обдувался чистым воздухом с известным содержанием кислорода с помощью генератора чистого воздуха. При остывании происходит сорбция газа исследуемым сорбентом. По достижению сорбционного равновесия образец возвращается в заданную высокотемпературную зону реактора, где происходит десорбция газа, находящегося в объеме образца. При помощи чувствительного сенсора - датчика кислорода, расположенного в потоке газа, выходящего из реактора, регистрируется десорбируемый из исследуемого пористого материала газ.

В качестве пористых материалов были использованы природные сорбенты (цеолиты) двух различных месторождений - Хонгуруу и Холинское.

Кривые окисления – окситермограммы. На окситермограмме по оси ординат – ток, количественно характеризующий содержание кислорода, десорбированного с поверхности сорбента. По оси абсцисс представлен промежуток времени, при котором происходит выделение сорбированного газа исследуемым образцом. На окситермограммах (Рис.1) - положительные пики, интеграл которых характеризует количество десорбированного кислорода.

В результате исследований рассчитана масса кислорода, приходящаяся на 1 грамм исследуемых пористых материалов, то есть их сорбционная емкость. Для цеолита из месторождения Хонгуруу составило  $(7.70 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$  грамм, а для Холинского  $(31.3 \pm 1.1) \cdot 10^{-7}$  грамм, соответственно.

Кроме того, применяя метод окситермографии, представляется возможность исследования также и сорбции паров органических растворителей, летучих органических веществ, присутствующих в воздухе помещений, на различного рода материалы с развитой поверхностью.

При этом проводится количественная оценка содержания молекулярного кислорода, затраченного на это окисление в потоке газа, выходящего из реактора. Возможно также дополнительно проводить, например, и оценку изменения содержания углекислого газа (при условии добавления соответствующего датчика в систему).

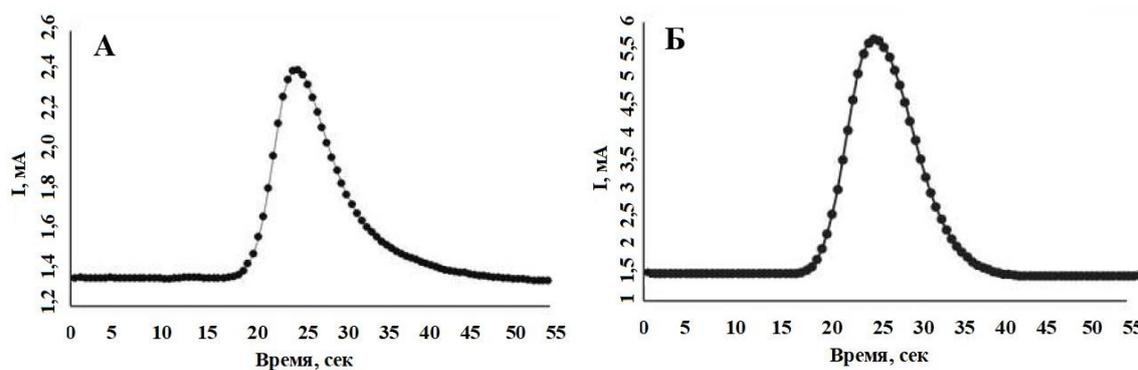


Рис.1. Кривые выделения десорбированного кислорода с поверхности сорбента,  
 А – цеолита из месторождения Хонгуруу,  
 Б – цеолита из месторождения Холинское

### Литература

1. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *J. Am.Chem. Soc.* 1938, Vol. 60, No 2, pp. 309-319.
2. Gerg S., Singh K., *Adsorption, surface area, porosity.* М., Mir Publ., 1984, 306 p.
3. Von Kienle H., Bäder E., *Aktivkohle und ihre Industrielle Anwendung.* Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag Publ., 1980, 208 p.
4. Зуев Б.К. Способ и устройство для определения концентраций органических веществ в жидкой пробе. Патент № 2166753 приоритет от 12.05.1998.
5. Зуев Б.К. Патент РФ, № 2411509, 2010.

## КСЕРОГЕЛИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ДЛЯ БЫСТРОЙ СОРБЦИИ АНИОНОВ

Михаленко И.И.<sup>1</sup>, Вахрушев Н.Е.<sup>1,2</sup>, Подзорова Л.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

[mikhalenko\\_ii@pfur.ru](mailto:mikhalenko_ii@pfur.ru)

При синтезе композиционных материалов на основе смешанных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (AZ) необходимо учитывать ожидаемые функциональные свойства. Золь-гель метод позволяет варьировать условия синтеза AZ прекурсоров (гидратированных оксидов), высушивания, в т.ч. СВЧ [1] и термообработок для получения сорбентов с развитой поверхностью в виде AZ порошков-ксерогелей из агломерированных наночастиц, перспективных для извлечения загрязнителей водной среды. Образованию тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$  способствуют избыток алюмооксидной матрицы и РЗМ-добавки [2], в нашем случае иттербия  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-[ZrYb]O}_2$  (обозначение AZYb) с 3 мольн. % от  $\text{ZrO}_2$ . В золь-гель (ЗГ) синтезе используют структурообразующие добавки полимера.

В данной работе проведено изучение влияния полимера 1 масс % (поливинилпирролидон - П) и карбоксиметилированный крахмал - К), температуры термообработки ксерогеля и ЗГ процесса, присутствия Yb на кинетические характеристики сорбции анионов на примере метилоранжа и оксоиона Cr (VI). Методы аттестации сорбентов – БЭТ, ТГ-ДТГ-ДСК, ИК, СЭМ. Синтезированы два состава AZ(Yb) – 35 и 65 мольн.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После сушки  $180^\circ$  (ксерогель) и термообработки  $500^\circ\text{C}$  заряд частиц AZ(Yb) положительный,  $\zeta$ -потенциал равен  $+0,35$  мВ, что важно для быстрой сорбции анионов.

Влияние полимера. Для данных образцов наблюдалась и адсорбция катионов  $\text{Cu}^{+2}\text{-Co}^{+2}\text{-Ni}^{+2}$ , которая возрастала в этом ряду  $\text{Me}^{+2}$  от 3.5 до 17 ммоль·м<sup>-2</sup> и линейно коррелировала с уменьшением в том же ряду радиуса иона для ксерогеля 65AZYb(П). Активность ксерогеля 65AZYb(К) была в два раза меньше и с другим рядом  $\text{Ni}^{+2}<\text{Cu}^{+2}<\text{Co}^{+2}$ . Сорбция анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  за 10 мин на ксерогелях 65AZYb(П) и 65AZYb(К) имела значения 140 и 45 мкмоль·м<sup>-2</sup> соответственно, тогда как активность ксерогеля 35AZYb(П) была меньше в 500 раз (0.24 мкмоль·м<sup>-2</sup>) с сравнении с 65AZYb(П).

Влияние температуры ЗГ синтеза. Для увеличения быстрой сорбции дихромат-ионов ксерогелем 35AZYb(II) традиционную температуру ЗГ синтеза 25° изменили на 10° и 60° С, но это способствовало росту Гs. Ксерогели 65AZYb(II) показали существенный рост удельной активности. По данным термоанализа повышение  $t_{ЗГ}^0$  до 60° привело к увеличению в 3 раза степени гидратированности ксерогеля, что связано со слоистой структурой материала (РЭМ) и заполненными водой щелевыми порами (БЭТ). Из нелинейных кинетических зависимостей сорбции рассчитывали скорости сорбции метилоранжа (МО) и дихромат ионов (ДХ) с учетом неоднородности центров адсорбции (излом на зависимости Г- время) и по модели псевдо-второго порядка с однородными центрами адсорбции. В табл.1 для ксерогеля с избытком оксида алюминия приведены данные второго способа, позволяющего найти начальную скорость сорбции ( $W^0$ , мкмоль·г<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>), предельную адсорбцию ( $\Gamma_{max}$ , мкмоль·г<sup>-1</sup>) и константы скорости сорбции  $k_2$ . Последние отличаются для МО и ДХ в десятки раз, а их отношение линейно коррелирует со степенью гидратированности сорбента с  $R^2=0.996$ .

**Табл.1.** Ксерогели 65AZYb(II)

$t_{ЗГ}^0$	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{пор}$ , нм	МО		ДХ	
			$W^0$	$\Gamma_{max}$	$W^0$	$\Gamma_{max}$
10	427	5	13	10	29	37
25	272	4	21	13	35	40
60	2	4	12	9	26	31

**Табл.2.** Образцы AZ(II) и AZYb(II)

$t_{ЗГ}^0=25^\circ$ Образец	180°С		500°С	
	$S_{уд}$	$d_{пор}$	$S_{уд}$	$d_{пор}$
65AZ	34	5	181	7
65AZYb	144	5	164	7
35AZ	172	4	147	4
35AZYb	272	4	163	4

Влияние иттербия. Добавка Yb<sup>+3</sup> улучшает текстурные характеристики ксерогелей AZ(II), но прокаливание различия сглаживает, при этом сохраняются высокие показатели  $S_{уд}$  и пористости (табл.2), появляются нанокристаллы ZrO<sub>2</sub> и предкристаллизационное состояние  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у образца 35AZYb.

Итак, алюмоциркониевые материалы являются активными сорбентами, свойства которых регулируют условия золь-гель синтеза.

## Литература

1. Vakhrushev N.E. et al. Protection Metals and Phys.Chem Surfaces (2023), **59**, 349.
2. Leilei Sun et al. Progress in natural science (2013), **23**, 440. [10.1016/j.pnsc.2013.06.013](https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.06.013)

**АДСОРБЦИОННАЯ КОРМОВАЯ ДОБАВКА ДЛЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ  
ГЛИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРОЙ  
*BACILLUS SUBTILLIS***

**Шайдорова Г.М., Везенцев А.И., Круть У.А.**

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, д. 85  
[shaydorova@bsu.edu.ru](mailto:shaydorova@bsu.edu.ru)

Известно, что в промышленном птицеводстве бактериальные желудочно-кишечные заболевания занимают второе место после вирусных, именно они являются причиной снижения продуктивности и гибели птицы [1].

В рационах птицы практически полностью отсутствуют полезные бактерии – симбионты. Микрофлора желудочно-кишечного тракта птицы постоянно подвергается негативному воздействию извне, вследствие поедания недоброкачественных кормов, регулярного изменения перечня ветеринарных препаратов, которые угнетают как патогенную, так и полезную микрофлору. Все эти факторы способствуют развитию желудочно-кишечных заболеваний, что, в свою очередь, негативно сказывается на конверсии корма, поскольку у птицы наблюдается дисбактериоз. Одновременно увеличивается опасность накопления в организме птицы лекарственных токсинов, микотоксинов, которые могут накапливаться в конечной продукции. Изменить ситуацию можно, искусственно заселяя желудочно-кишечный тракт птицы полезными микроорганизмами-пробиотиками, которые, являясь естественными составляющими микрофлоры, способствуют выведению токсинов.

Бентонитовая глина, а также кормовые добавки на основе бентонитовой глины доказали свою эффективность и широко известны как нейтрализаторы токсинов различной природы [2].

Получение органо-неорганических композиционных материалов и нанокомпозитов, имеющих высокоразвитую поверхность и сочетающих в себе адсорбционные свойства и биологически активную составляющую представляют практический интерес для обеспечения качества кормовых компонентов, что, несомненно, играет важную роль в обеспечении безопасности питания человека.

Нами разработан способ получения кормовой добавки для сельскохозяйственных животных, включая птиц [3] на основе натриевой формы бентонитовой глины Подгоренского месторождения Воронежской области [4] и бактериальной культуры *Bacillus subtilis KE 1* (ВКМ В-3728D).

Оценку адсорбционной способности кормовой добавки проводили с помощью модельных растворов (ГОСТ 4453-74) органических красителей: в катионной форме - метиленовой голубой (МГ) и в анионной форме - конго красный (КК). Измерения проводили на спектрофотометре Micro Digital Nabi ( $\lambda(\text{МГ})=664$  нм,  $\lambda(\text{КК})=499$  нм,  $l=10$  мм).

По результатам анализа адсорбционная способность экспериментальной кормовой добавки составила по МГ  $366,53 \pm 0,05$  мг/г, по КК  $248,70 \pm 0,08$  мг/г; в то время как адсорбционная ёмкость Na-модифицированной формы глины –  $465,3 \pm 0,04$  мг/г по МГ и  $332,7 \pm 0,03$  мг/г по КК.

Выявлено, что адсорбционная способность полученной экспериментальной кормовой добавки снижается по сравнению с Na-модифицированной формой глины на 27% и на 34% по отношению к катионным (МГ) и анионным (КК) красителям, соответственно.

Для изучения эффективности экспериментальной кормовой добавки как профилактического, пробиотического и адсорбционного средства проведён эксперимент на базе УНИЦ «Агротехнопарк» ФГБОУ ВО «Белгородский ГАУ» на цыплятах-бройлерах кросса Ross-308. При проведении эксперимента были сформированы 3 группы: 2 опытных и 1 контрольная по 40 голов в каждой (20 петушков + 20 курочек). Параметры микроклимата, плотность посадки, фронт кормления и поения, были аналогичными для всех групп птиц и соответствовали нормативным показателям.

Особенности кормления цыплят-бройлеров заключались в следующем: контрольная группа: ОР (основной рацион); опытная группа 1: ОР + кормовая добавка (норма ввода - 1,0 кг/т корма); опытная группа 2: ОР + кормовая добавка (норма ввода - 2,0 кг/т корма).

В процессе эксперимента определяли следующие показатели:

- ежедневно данные микроклимата в птичнике (температура, влажность, параметры вентиляции в м<sup>3</sup>/ч на голову, освещённость);

- ежедневно учёт раздачи корма;
- ежедневно учет заболеваний/отхода/падежа;
- определение массы - 0 (1) день, 14-й день, 28-й день, 42-й день;
- расчет привеса, потребления корма, конверсии корма, % отхода за период рассчитывали сразу после взвешивания.

Применение экспериментальной кормовой добавки из расчёта 2,0 кг/т сухого корма повлияло на среднесуточный привес, по сравнению с контрольной группой привес вырос на 5,8%.

Падеж цыплят в период вакцинации в опытных группах сократился на 2,5 % по сравнению с контрольной группой.

В количественных показателях в пересчёте на 1 голову, средний масса цыплёнка составила 3016,9 грамм, что на 5,7 % выше показателей контрольной группы.

Таким образом, по результатам исследований можно рекомендовать экспериментальную кормовую добавку как профилактическое, пробиотическое и адсорбционное средство.

#### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнялась в соответствии с планом Научного совета РАН по физической химии, регистрационный номер темы 22-03-460-12 и в рамках государственного задания FZWG-2023-0007 Адаптивные реакции микроорганизмов: теоретические и прикладные аспекты.*

#### **Литература**

1. Никитин И.Н., Журавель Н.А., Мифтахутдинов А.В., Ребезов М.Б., Модель С.П. АПК России (2022), Т.29, №4, С.509.
2. Зуев Н.П., Буханов В.Д., Везенцев А.И., Арсеев Е.А., Курбанов Р.З., Логачев А.В., Зуев Е.Н. Инновации в АПК: проблемы и перспективы (2018), Т.17. №1, С.169.
3. Шайдорова Г.М., Круть У.А., Олейникова И.И., Радченко А.И., Кузубова Е.В., Потапова М.С., Апухтин К.В., Шикер А.С. Пат. РФ 2 782 383. заявл. 18.03.2022. опубл. 26.10.2022. 10 с.
4. Шайдорова Г.М., Везенцев А.И., Труфанов Д.А. Вестник технологического университета (2022), Т.25, №.11. С.101.

# ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ АНТИБИОТИКА КАНАМИЦИНА В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА НА СТРУКТУРУ ИМПРИНТИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Гаркушина И.С., Осипенко А.А.

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
НИЦ Курчатовский институт*

Down-stream процессы биотехнологического производства основаны на применении сочетанных методов предварительной очистки культуральной жидкости с последующим концентрированием целевого компонента путем экстракции или выпаривания. Однако изменение технологической схемы на извлечение целевого компонента из культуральной жидкости при использовании селективных сорбентов позволит снизить количество стадий производства и тем самым его удешевить. Для обеспечения селективности полимерной матрицы путем создания сорбционных центров по принципу биологического рецептора можно использовать простой в исполнении метод нековалентного молекулярного импринтинга.

В качестве целевого объекта и темплата выбран антибиотик широкого спектра действия канамицин А, применяемый для лечения туберкулеза, который в своей структуре имеет 4 первичных аминогруппы. В настоящий период времени технологии производства сорбентов, селективных по отношению к канамицину А, не существует.

Данное исследование направлено на исследование влияния способа введения канамицина в составе предполимеризационного комплекса или простым введением в предполимеризационную смесь для создания селективных сорбционных центров на структуру полимерных гранул на основе полимерной матрицы поли(2-гидроксиэтилметакрилат-*co*-этиленгликоль диметакрилат). Селективные сорбционные центры формировались при сочетании сильного электростатического взаимодействия и слабых гидрофобного и водородного связывания. Электростатическое взаимодействие было обусловлено использованием метакриловой кислоты (МАК), введение которой также осуществлялось двумя способами: напрямую в мономерную смесь для последующей самоорганизации с

молекулами темплата и в составе предварительно полученного предполимеризационного комплекса метакрилата канамицина (метКМ).

Синтез матрицы был осуществлен свободно радикальной эмульсионной полимеризацией в эмульсии Пикеринга масло/вода, стабилизированной наночастицами селена. Соотношение мономеров 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА) составляло 80 мол.% и 20 мол.%, соответственно. Ранее было показано, что данная полимерная матрица обладает слабым сродством к темплатам различной природы за счет гидрофобного взаимодействия и формирования водородных связей. Количество свободной МАК соответствовало мольному количеству канамицина. А также при введении в состав предполимеризационной смеси свободной МАК или метКМ эквимолярно было уменьшено количество основного мономера для сохранения структуры полимерной сетки. Синтез осуществлялся при скорости диспергирования полимеризационной смеси 300 об/мин. Выход полимерных сорбентов с 2 мол.%, 4 мол.% и 6 мол.% канамицина (МИП-2, МИП-4, МИП-6, соответственно) составил 83 %, 86 % и 74 %, соответственно. С увеличением количества канамицина наблюдалось сужение гранулометрического состава синтезированных полимеров. При этом более узкое распределение наблюдалось для полимеров, синтезированных при введении предполимеризационного комплекса. Наибольшим выходом обладала фракция 0.8 – 1.25 мм у полимера с введением 6 мол.% канамицина вне зависимости от способа введения. Данная фракция была использована для дальнейших исследований.

При исследовании кинетики набухания в Н-форме установлено, что полимеры, синтезированные как в присутствии предполимеризационного комплекса, так и путем самоорганизации мономеров вокруг молекул темплата, являются жесткосшитыми.

Скорости диффузии растворителя в верхних слоях гранул были практически одинаковы вне зависимости от количества, введенного метКМ в предполимеризационную смесь. Однако с ростом метКМ в полимерах наблюдалось ухудшение диффузии воды внутри гранул. Одновременно было выявлено улучшение проницаемости гранул для ионов Na, что свидетельствует о присутствии карбоксильных групп в гранулах. Однако с ростом введенного метКМ

наблюдалось замедление диффузии ионов  $\text{Na}^+$  к глубокорасположенным карбоксильным группам. Это свидетельствует, об увеличении количества карбоксильных групп внутри гранул с ростом введенного метКМ. При этом с ростом количества введенного метКМ соответственно увеличивалось равновесное набухание гранул. Следовательно, введенный внутрь мономерных капель метКМ при синтезе остается, распределяется и сшивается внутри капель.

Для терполимеров, синтезированных путем самоорганизации мономеров вокруг темплата, зависимости кинетики набухания в воде практически совпадали. Это свидетельствует о равномерной проницаемости гранул данных терполимеров, т.е. о равномерном распределении сшивающего агента в полимерной сетке вне зависимости от количества, введенного канамицина в процессе синтеза. Одновременно диффузия ионов  $\text{Na}^+$  в гранулы МИП-2 уменьшалась, а в гранулы МИП-4 и МИП-6 увеличивалась по сравнению с диффузией в гранулы, импринтированные соответствующим количеством метКМ. При этом наблюдалась длительная диффузия ионов  $\text{Na}^+$  к глубокорасположенным сорбционным центрам.

Таким образом, вне зависимости от способа введения МАК (в составе предполимеризационного комплекса или в качестве отдельного мономера) формируются жесткоштитые полимерные гранулы, карбоксильные группы распределяются по всему объему гранул, а также увеличивается гибкость макромолекулярных цепей с ростом введенного канамицина.

## ПОРИСТЫЙ ТКАНЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ БОРГИДРИДА НАТРИЯ

*Цивадзе А. Ю.<sup>1</sup>, Фридман А.Я.<sup>1\*</sup>, Богдановская В.А.<sup>1</sup>, Петухова Г.А.<sup>1</sup>,  
Новиков А.К.<sup>1</sup>, Кобрин М.Р.<sup>1</sup>, Графов О.Ю.<sup>1</sup>, Пыцкий И.С.<sup>1</sup>,  
Хайрутдинова Д.Р.<sup>2</sup>, Орыщенко А.С.<sup>3</sup>, Покровский Ю.Г.<sup>3</sup>, Каштанов А.Д.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения

<sup>3</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие "Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов „Прометей“ имени И. В. Горынина национального исследовательского центра "Курчатовский институт", 191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49  
[\\*fridman42@mail.ru](mailto:fridman42@mail.ru)

Восстановлением боргидридом натрия ионов  $Ni^{2+}$ , связанных с лигандными группами тканевых сорбентов из целлюлозы и аэросила с привитыми макромолекулярными циклическими N-аминоацетатами синтезирован тканевый катализатор для получения водорода из боргидрида натрия. На базе сорбента с целлюлозой и аэросилом 41% и 24,3% масс. соответственно синтезированы образцы катализатора с содержанием никеля и водорода, связанного с никелем, 0.88 и 0.7(1-1), 1.49 и 0.5 (1-2) и 1.78 и 0.74 (1-3) ммоль/г, сорбента с целлюлозой и аэросилом 48% и 45,9% - образцы с содержанием никеля и водорода 1.84 и 0.95 (2-1), 2.25 и 0.09 (2-2) и 4.02 и 0.95 (2-3) ммоль/г, сорбента с целлюлозой и аэросилом 47% и 67,1% - образцы с содержанием никеля и водорода 3.05 и 0.52 (3-1), 4.03 и 0.59 (3-2) и 4.05 и 0.52 (3-3) ммоль/г. В образцы катализатора сорбировали аквакомплексы боргидрида натрия из раствора 6 моль/л  $NaBH_4$ , стабилизированного  $NaOH$  и  $Na_4Edta$ , и измеряли скорость выделения водорода из катализатора. Константы скорости образования  $H_2$  приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости образования водорода в катализаторе

катализатор	k, ммол./с*Г	катализатор	k, ммол./с*Г	катализатор	k, ммол./с*Г
1-1	0.7	2-1	1.04	3-1	1.40
2-1	0.55	2-2	1.3	3-2	1.97
3-1	0.82	2-3	1.14	3-3	1.75

Видно, что константы увеличиваются с уменьшением содержания целлюлозы в базовом сорбенте и с увеличением содержания никеля в катализаторе. Исследование катализатора было проведено методами электронной сканирующей микроскопии, рентгенофазового анализа, фотоэлектронной спектроскопии, вольт-амперметрии, измерения  $S_{БЭТ}$ .

На рис. 1 как пример приведены электронные микрофотографии пор II и II-3.

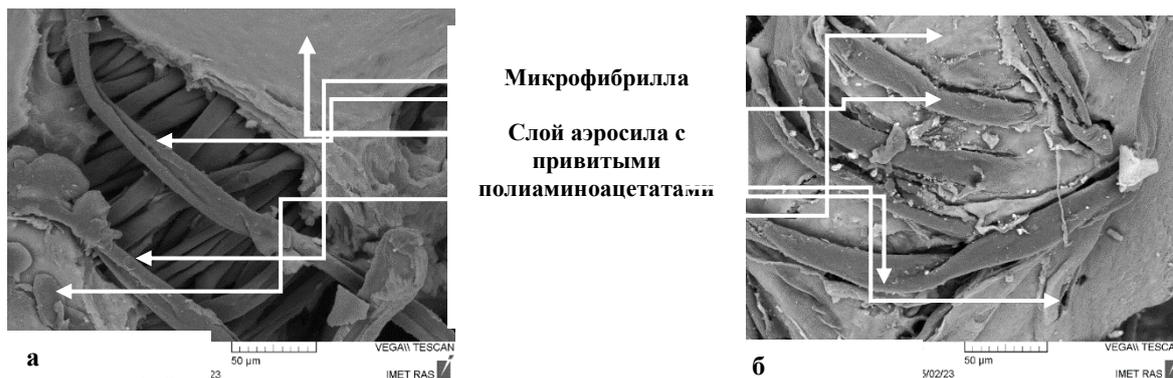


Рисунок 1. Электронные микрофотографии микропоры в II (а) и II-3 (б)

Стенками пор являются поверхности лент микрофибрилл и пластинок из аэросила с привитыми аминокеттатами. Кристаллическая структура микрофибрилл в катализаторе такая же как в исходном сорбенте. На стенках пор катализаторов видны неравномерные покрытия и друзы из никеля, а так же  $Ni^+$  и  $VO_2^-$ , являющиеся промежуточными продуктами восстановления  $Ni^{2+}$ . В фотоэлектронных спектрах интенсивность испускания для переходов в углероде, азоте и кислороде у катализаторов меньше, а в кремнии - больше, чем в исходных сорбентах.

Поры активны. Величины удельной поверхности катализаторов возрастают с увеличением площади пластинок.

В катализаторах, как электрохимических мостиках между растворами солей щелочных металлов движение  $H^+$  начинается при меньшем напряжении, а скорость переноса при одном и том же напряжении больше, чем в случае исходных сорбентов.

Исходя из изложенного можно предположить, что каталитические центры представляют собой ансамбли из атомов никеля, никеля, связанного с водородом,

катионов  $\text{Ni}^+$ , анионов  $\text{BO}_2^-$  и лигандных групп из станок пор. Электроны внешних оболочках никеля могут перекрываться с разрыхляющими орбиталями атомов из  $\text{N-CH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{Si-O-C}$  и  $\text{Si-O-Si}$  групп пластин и  $\text{C-OH}$ ,  $\text{C-O-C}$  групп микрофибрилл. Плотность центров у поверхности микрофибрилл меньше, чем у поверхности пластинок, что объясняет влияние состава исходного сорбента и общего содержания никеля в ансамблях на скорость превращения  $\text{NaBH}_4$ . Учитывая склонность никеля, как катода, к наводороживанию можно предположить, что превращения  $\text{NaBH}_4$  начинаются с образования связей никеля с водородом и бора с кислородом из  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . Получение водорода данным способом исключает образование каких либо летучих примесей.

Тканевый катализатор 2-3 с сорбируемыми аквакомплексами из 6 моль/л  $\text{NaBH}_4$  в составе картриджа для получения водорода обеспечивает работу низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента.

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПРЕДСКАЗАНИЯ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА MOF АДсорбЕНТА НА ОСНОВЕ ЕГО СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Сафаев Р.В.<sup>1,2</sup>, Федотовских Е.А.<sup>2</sup>, Князева М.К.<sup>1,3</sup>, Фомкин А.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Альметьевский государственный нефтяной институт",  
423462, Республика Татарстан, г. Альметьевск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»,  
197101, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Лаборатория сорбционных процессов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия  
[knyazeva.mk@phycche.ac.ru](mailto:knyazeva.mk@phycche.ac.ru)

Методы машинного и глубокого обучения все чаще начинают находить практическое применение в химической технологии [1]. Вместе с этим оптимизируется огромное количество процессов, ранее воспроизводимых только на статичных (не допускающих вариативность) и ресурсоёмких (требовательных к вычислительной мощности) расчетных пакетах по моделированию [3,4]. Например, есть исследование, авторы которого уже успешно применили ИИ для предсказания методики синтеза MOF (metal-organic frameworks) адсорбента на основе его кристаллографической информации [2], где алгоритм модели ИИ прогнозирует следующие параметры: температура синтеза, тип растворителя, время синтеза и добавку. Однако, крайне мало исследований, учитывающих предсказание условий синтеза MOF в зависимости от их сорбционных свойств, в особенности от структурно-энергетических характеристик (СЭХ), рассчитанных по уравнениям Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), Кельвина и БЭТ.

В рамках данного исследования была создана база данных воспроизводимых методик синтеза MOF адсорбентов и рассчитанных для них СЭХ. Параметры методики синтеза адсорбентов были взяты исходя из экспериментов по синтезу MOF (Табл.1), проводившихся в Лаборатории сорбционных процессов им. М.М. Дубинина ИФХЭ РАН, в соответствии с которыми были проведены сорбционные исследования адсорбции стандартного пара N<sub>2</sub> при 77 К при помощи адсорбционной установки *Quantachrome iQ* и по изотермам определены структурно-энергетические характеристики адсорбентов (Табл.2).

Таблица 1. Параметры методики синтеза MOF-структуры Al BTC.

№	Металл	Лиганд	$\frac{n(\text{соли})}{n(\text{кислоты})}$ , моль	$T_{\text{син.}}$ , °C	$\frac{V(\text{р-ля})}{m(\text{соли})}$ , мл/г
1	Al	BTC	0,67	130	20
2	Al	BTC	0,13	130	37
3	Al	BTC	0,13	130	37

Здесь металл – источник металла (неорганическая соль в виде кристаллогидрата нитрата металла  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ); лиганд – кислотный остаток от органической тримезиновой кислоты ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ );  $T_{\text{син.}}$ , °C - температура синтеза,  $\frac{n(\text{соли})}{n(\text{кислоты})}$ ,  $\left[\frac{\text{моль}}{\text{моль}}\right]$ - соотношение кол-ва вещества соли и кислоты,  $\frac{V(\text{р-ля})}{m(\text{соли})}$ ,  $\left[\frac{\text{мл}}{\text{г}}\right]$  - соотношение объема растворителя N,N-диметилформамида ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , ДМФА) к массе соли.

Таблица 2. Структурно-энергетические характеристики MOF-структур Al BTC, рассчитанные по методу Дубинина-Радушкевича.

№	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$E_0$ , кДж/ моль	$x_0$ , нм	$a_0$ , ммоль/г	$E$ , кДж/моль	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_s$ , см <sup>3</sup> /г
1	0,27	22,0	0,54	7,8	7,3	790	0,72
2	0,48	24,6	0,49	13,8	8,1	1168	1,27
3	0,44	23,6	0,51	12,8	7,8	1069	1,35

Здесь  $S_{\text{ВЕТ}}$ , м<sup>2</sup>/г - удельная площадь поверхности, рассчитанная по БЭТ;  $a_0$ , ммоль/г - предельная величина адсорбции,  $W_0$ , см<sup>3</sup>/г - удельный объем микропор;  $E_0$ , кДж/моль - стандартная характеристическая энергия адсорбции бензол;  $E$ , кДж/моль - характеристическая энергия адсорбции азота;  $x_0$ , нм - средняя эффективная полуширина (радиус) микропор,  $W_s$ , см<sup>3</sup>/г - суммарный объем пор.

В ходе исследования были применены модели машинного обучения, основанные на градиентном бустинге над случайными деревьями [5]. Реализован итеративный процесс предсказания параметров методики синтеза - когда предсказывается конкретный параметр, а потом сформированная БД пополняется признаковым описанием (дескрипторами) только что предсказываемой переменной, и уже текущий набор признаков используется для предсказания новой переменной, ранее отсутствующей в наборе данных.

Модели машинного обучения (ML – machine learning) достигли высокой точности в предсказании металла и лиганда для синтеза адсорбентов. Значение метрики точности (accuracy<sup>1</sup>) предсказания металла и лиганда одновременно равно 0.93, что говорит о высокой вероятности корректного синтеза и получения желаемых характеристик адсорбента. Кроме того положительные показатели метрики R<sup>2(2)</sup> (коэффициент детерминации) свидетельствуют о том, что модели ML могут выявлять значимые связи между желаемыми СЭХ адсорбентов и параметрами синтеза, включая: T<sub>син.</sub>, °C. - температура синтеза;  $\frac{n(\text{соли})}{n(\text{кислоты})}$ ,  $\left[\frac{\text{моль}}{\text{моль}}\right]$  - соотношение кол-ва вещества соли и кислоты,  $\frac{V(\text{р-ля})}{m(\text{соли})}$ ,  $\left[\frac{\text{мл}}{\text{г}}\right]$  - соотношение объема растворителя к массе соли. Также наше исследование учитывает, что по полученной методике синтеза, рассчитанные СЭХ могут различаться на практике, поэтому был проведен дополнительный анализ данных: была обучена модель k-nearest neighbors (KNN) на данных методики синтеза образцов адсорбентов, в соответствии с которой мы получаем определенное количество ближайших соседей, которые близко располагаются в n-мерном пространстве к точке или методике синтеза исследуемого образца. В итоге, рассчитывается среднее по всем СЭХ данных образцов и вычитается из СЭХ исследуемого образца. Получаемая абсолютная ошибка показывает отклонение СЭХ исследуемого образца на практике. Вышеописанный анализ СЭХ производился для выбранного образца состава Al-BTC (далее MOF-575), СЭХ которого мы заложили в качестве входа в модель машинного обучения, и которая вывела нам его методику синтеза, результаты отклонения можно увидеть в таблице 3.

Таблица 3. Отклонение от структурно-энергетических характеристик MOF-575 в процентах.

№	W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г	E <sub>0</sub> , кДж/моль	x <sub>0</sub> , нм	a <sub>0</sub> , ммоль/г	E, кДж/моль	S <sub>вет</sub> , м <sup>2</sup> /г	W <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г
1	2%	19%	15%	2%	19%	8%	1.5%

<sup>1</sup> Метрика, используемая для оценки качества предсказания модели ML в задачах классификации

<sup>2</sup> Метрика, используемая для оценки качества модели ML в задачах регрессии

Эти результаты подтверждают, что ML-модели могут быть полезными инструментами для оптимизации синтеза MOF адсорбентов, что может привести к более эффективному и экономически выгодному процессу производства подобных материалов, за счет снижения временных и ресурсных издержек.

## Литература

1. Rodrigues Jr, Jose & Florea, Larisa & Oliveira, Maria Cristina & Diamond, Dermot & Oliveira, Jr. (2019). A survey on Big Data and Machine Learning for Chemistry.
2. Yi Luo, Saientan Bag, Orysia Zaremba, Adrian Cierpka, Jacopo Andreo, Stefan Wuttke, Pascal Friederich, Manuel Tsotsalas. MOF Synthesis Prediction Enabled by Automatic Data Mining and Machine Learning. Journal Article *Angewandte Chemie International Edition*. 2021, 1.
3. C.L. Hobday, C.H. Woodall, M.J. Lennox, M. Frost, K. Kamenev, T. Düren, C.A. Morrison, S.A. Moggach, Understanding the adsorption process in ZIF-8 using high pressure crystallography and computational modelling, *Nat. Commun.* 9 (2018), <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03878-6>
4. J. Cha, S. Ga, S. Jun Lee, S. Nam, Y.S. Bae, Y.G. Chung, Integrated material and process evaluation of metal–organic frameworks database for energy-efficient SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> separation, *Chem. Eng. J.* 426 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131787>
5. Prokhorenkova, L., Gusev, G., Vorobev, A., Dorogush, A. V., & Gulin, A. (2018). CatBoost: unbiased boosting with categorical features. In *Proceedings of the 32nd International Conference on Neural Information Processing Systems* (pp. 6638-6648). <https://catboost.ai/en/docs/>.

# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

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

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Россия 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4.  
[s-grinchenko@mail.ru](mailto:s-grinchenko@mail.ru)*

Природный газ (ПГ) на сегодняшний день является одним из наиболее востребованных ресурсов в мировой энергетике. Он имеет низкую стоимость, а также практически не имеет вредных продуктов сгорания. Наиболее энергоэффективным методом хранения ПГ, на данный момент, является технология сжиженного природного газа (СПГ). Природный газ переводят в криогенную жидкость в специальных установках, и затем хранят в криогенных резервуарах при температурах 111-120 К. Недостатком таких систем, помимо сложности технологической инфраструктуры, является образование паровой фазы ПГ за счет внешних теплопритоков, при заправке криогенных танков. Избыточные пары, в случае невозможности полезного использования, приходится утилизировать – сбрасывать в атмосферу или попросту сжигать на факеле, что приводит к потере ценного энергоресурса [1].

Одним из потенциальных решений этой проблемы может стать технология адсорбционного улавливания паров СПГ – АСПГ. Для данных целей наиболее эффективными представляются адсорбенты с развитой мезопористой структурой, так как подобные адсорбенты способны обеспечить значительный прирост емкости аккумулятора за счет эффекта капиллярной конденсации [2].

В данной работе для систем хранения АСПГ были предложены микро-мезопористые углеродные адсорбенты ES-1М и S-1М полученные из отходов древесины термохимическим методом.

Характеристики пористой структуры адсорбентов определяли по изотерме стандартного пара азота при 77 К. Измерения выполняли на анализаторе пористой структуры Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США).

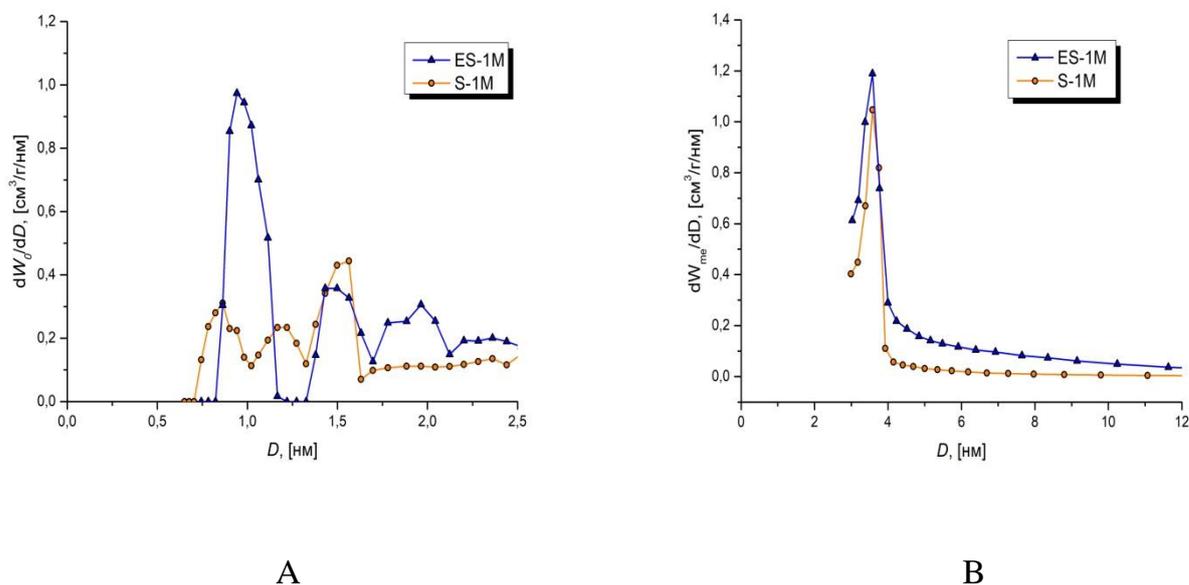
## Структурные характеристики адсорбентов ES-1М и S-1М

Адсорбент	Микропоры		БЭТ	Мезопоры		
	$W_0$ , см <sup>3</sup> /Г	$D_0$ , нм		$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /Г	$W_S$ , см <sup>3</sup> /Г	$W_{\text{МЕ}}$ , см <sup>3</sup> /Г
ES-1М	1,01	1,46	2860	3,02	2,01	1100
S-1М	0,82	1,36	2380	1,74	0,92	505

Примечание:  $W_0$  – удельный объем микропор;  $D_0$  – диаметр микропор;  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность по БЭТ;  $W_S$  – суммарный объем пор;  $W_{\text{МЕ}}$  – удельный объем мезопор;  $S_{\text{МЕ}}$  – удельная поверхность мезопор.

Как показано в таблице 1, пористая структура исследуемых адсорбентов представлена как микро так и мезопорами. При этом мезопоры занимают более 50% свободного объема как для ES-1М, так и для S-1М.

На рисунке 1 приведено распределение пор, по размерам полученное с помощью теории нелинейного функционала плотности (NLDFT) а так же теории Barrett-Joyner-Halenda (BJH).



**Рис. 1.** Распределение пор по размерам адсорбентов ES-1М и S-1М. А – распределение микропор по размерам (NLDFT); В – распределение мезопор по размерам (BJH).

Распределение микропор по размерам полученное с помощью NLDFT показало, что основную долю пористого пространства занимают поры диаметром 0,95 и 1,45 нм для адсорбентов ES-1М и S-1М соответственно. Средний диаметр мезопор для обоих адсорбентов составляет 3,5 нм.

Экспериментальные исследования адсорбции метана проводились для интервала температур 143-293 К и давлений до 0,12 МПа, по методике описанной в [3]. Расчет адсорбционных равновесий при давлении выше 0,12 МПа проводился при помощи теории объемного заполнения микропор М. М. Дубинина. Для определения величины адсорбции в мезопорах при капиллярной конденсации использовали уравнение Томсона – Кельвина [4].

По результатам расчетов было показано, что адсорбция метана достигает значений 68 ммоль/г и 38 ммоль/г при температуре 143 К и давлении 4 МПа для адсорбентов ES-1М и S-1М соответственно, что говорит о потенциальной возможности их применения в системах АСПГ.

#### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.*

#### **Литература**

1. Майорец М., Симонов К. Сжиженный Газ - Будущее Мировой Энергетики М.: Альпина Паблишер, 2013 С. 360.
2. Roszak E. A., Chorowski M. Advances In Cryogenic Engineering. 2012. P. 1771-1778.
3. Школин А. В., Фомкин А. А. Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56.
4. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд. Московского университета. 1973.

# ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТОНОСЕЛИ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПРИВИТЫХ К АЭРОСТИЛУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОАЦЕТАТОВ

*Кобрин М.Р.<sup>1</sup>, Фридман А.Я.<sup>1</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31  
[fridman42@mail.ru](mailto:fridman42@mail.ru)*

Исследована сорбция хлоридов и сульфатов натрия и калия в сорбенты на основе целлюлозных тканей с порами из микрофибрилл целлюлозы и привитых к аэросилу макромолекулярных циклическими аминокетатов, которые синтезированы по методике [1, 2]. Содержанием целлюлозы в сорбенте и аэросила в полимере 41 и 24.3 % (I), 48 и 45.9 % (II) и 47 и 67.1 %, (III) плотность 1,09, 1,29 и 1,04 г/см<sup>3</sup>, влагоемкость 1.85, 2.88 и 1.58 см<sup>3</sup>/г, увеличение объема при обводнении 1, 3.37 и 5.3 %. Продукты сорбции солей - это матричные электролиты. В таблице приведены величины W - массовое содержание соли в электролите и G<sub>соль</sub> и G<sub>вода</sub> - мольное содержание соли и воды в электролитонесителе.

Таблица 1. Состав матричных электролитов.

СОЛЬ	I			II			III		
	W, %	G <sub>соль</sub>	G <sub>вода</sub>	W, %	G <sub>соль</sub>	G <sub>вода</sub>	W, %	G <sub>соль</sub>	G <sub>вода</sub>
NaCl	26.25	2.88	1.87	23.9	3.79	3.56	25.76	3.28	4.17
KCl	26.8	1.56	2.15	25.77	2.42	3.74	25.63	2.01	5.99
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	22.97	1.64	1.56	34.39	2.84	3.61	32.29	3.89	7.01
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	33.5	3.11	2.04	50.7	5.22	3.90	40.63	6.84	5.85

Содержание солей зависит от их природы и состава электролитонесителей. Отношение G<sub>вода</sub> /G<sub>соль</sub> < 1.5. В растворах солей, из которых происходит сорбция G<sub>вода</sub> /G<sub>соль</sub> в пределах 16- 22. Соли диссоциированы на ионы. Образование аквакомплексов в электролитонесителе сопровождается высвобождением от 11 до

20 молекул воды. Это приводит к росту энтропии сорбции на 2000 – 3700 Дж/моль\*К. В ИК спектрах электролитов по сравнению со спектрами электролитонесителей изменяются положение и форма полос О-Н валентных и О-Н деформационных колебаний целлюлозы, колебаний С-О-С и С-О-Si групп, через которые макромолекулы связаны с микрофибриллами и аэросилом, и скелетных колебаний структурных формирующих стенки пор. Это позволяет предположить, что лигандные группы у стенок пор замещают молекулы воды из оболочек акваионов. В порах образуются аквакомплексы, в координационные сферы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  которых так же входят молекулы воды и  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{Cl}^-$ . На рисунке в качестве примера приведены рентгенограммы  $\text{PKCl}$ ,  $\text{PNa}_2\text{SO}_4$  и  $\text{P}$ .

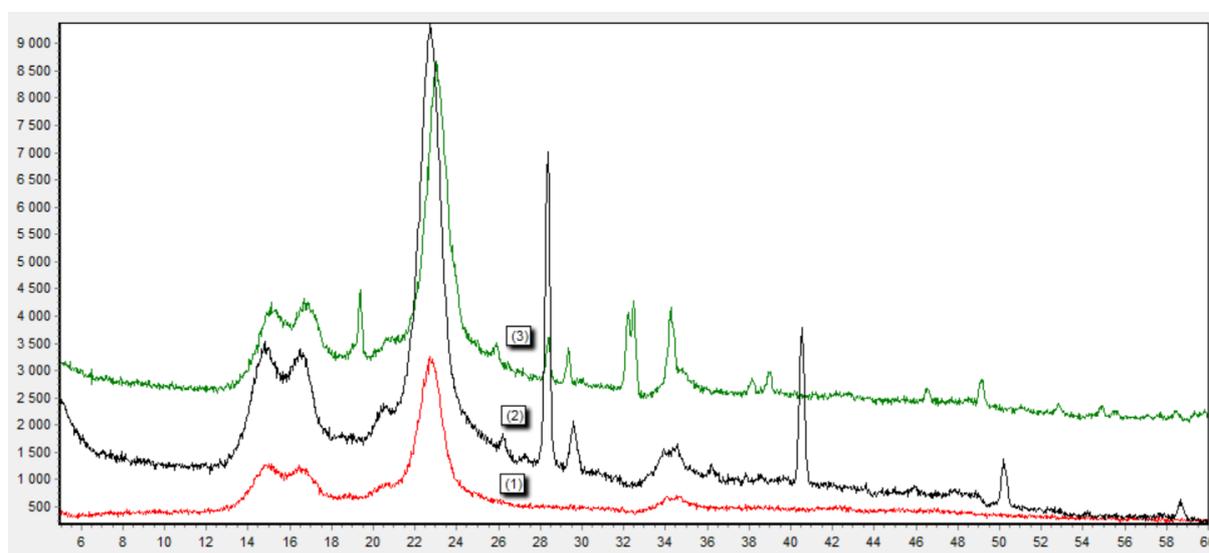


Рисунок 1. Рентгенограммы  $\text{P}$  (1).  $\text{PKCl}$  (2) и  $\text{PNa}_2\text{SO}_4$  (3).

Сигналы 14,6, 16,5, 22,6, и 34  $\text{\AA}$  относятся к кристаллической структуре целлюлозы. На рентгенограмме (1) появляются сигналы при 19,2, 26, 28,4, 29,3, 30,6, 30,7, 34,6, 36, 37 и 49,4  $\text{\AA}$ . а на (2) - 21,1, 26,5, 28,9, 32,4, 34,5, 40,8 и 50,0  $\text{\AA}$ . Это возможно, если комплексы в электролитонесители имеют кристаллическую структуру, состав которых природы от лигандных групп в стенах пор. Анионы упорядочены. Молекулы как мостиковые лиганды объединяют катионы и анионы с формированием каналов эстафетного движения  $\text{H}^+$ .

## Литература

1. Твердые электролиты сольваток комплексов сульфатов калия и натрия в пористых слоях аморфного диоксида кремния и аминокетатных производных ПВХ на волокнах целлюлозной ткани / М. Р. Кобрин, А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 10(124). – DOI 10.23670/IRJ.2022.124.41.
2. Твердые электролиты хлоридов натрия и калия в пористых слоях аморфного диоксида кремния и аминокетатных производных ПВХ на волокнах целлюлозной ткани / М. Р. Кобрин, Р. А. Баринов, А. Я. Фридман [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2023. – № 2(128). – DOI 10.23670/IRJ.2023.128.6.

# ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АМИНОВ И ДИПЕПТИДОВ НА ПОВЕРХНОСТНО-ПОРИСТЫХ АДсорбЕНТАХ С ПРИВИТЫМИ АНТИБИОТИКАМИ ТЕЙКОПЛАНИНОМ И ВАНКОМИЦИНОМ

Решетова Е.Н.<sup>1</sup>, Барашикова А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической химии УрО РАН,  
614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29

[lenire@yandex.ru](mailto:lenire@yandex.ru)

Хиральные неподвижные фазы (ХНФ) с привитыми гликопептидными макроциклическими антибиотиками (МА) широко распространены для разделения энантиомерных смесей различных классов соединений благодаря большому числу функциональных групп и хиральных центров в молекулах антибиотиков. Хорошие результаты эти ХНФ показали в энантиоразделении аминокислот и низкомолекулярных пептидов (НП) [1]. Энантиоселективный потенциал таких ХНФ «нового поколения» на основе поверхностно-пористых частиц (ППЧ) в области хиральной ВЭЖХ мало изучен [2]. Поэтому цель настоящей работы - изучение возможности хроматографического разделения стереоизомеров соединений значимых для фармацевтической промышленности классов - дипептидов (ДП) и аминов (АМ) группы индана и тетралина (разагилин и его аналоги) на поверхностно-пористых ХНФ Chiral-T и Chiral-V с МА тейкоплатинном (Т) и ванкомицином (V), соответственно.

В работе использовали хроматограф Agilent-1100 с УФ-детектором, колонки Chiral-T и Chiral-V длиной 150 мм, диаметром 2.1 мм (Agilent Technologies), заполненные ППЧ сорбента Poroshell 120 размером 2.7 мкм с МА Т и V. Тестовые адсорбаты - стереоизомеры ДП Ala-Ala, Leu-Leu, Leu-Phe, Phe-Leu, Leu-Gly, Gly-Leu, Gly-Phe, Phe-Gly (Sigma Aldrich) и АМ 1-амино-2-инданола и N-Вос-1-амино-2-инданола (Sigma Aldrich), 1-аминоинданола и 1-аминотетралина (Alfa Aesar). Энантиомеры разагилина синтезировали в нашей лаборатории в соответствии с [3]. Вводимый объем проб - 2 мкл с концентрацией стереоизомеров 0.2 - 0.5 мг/мл. Подвижными фазами (ПФ) служили смеси вода-метанол, модифицированные ацетатом натрия (0.0002 М) - для исследования энантиоразделения ДП; смеси вода-метанол и метанол-ацетонитрил с добавкой 0.2 об.% уксусной кислоты (УК)

и 0.1 об.% триэтиламина (ТЭА) – для энантиоразделения АМ. Температура эксперимента 25°C, расход элюента 0.2 мл/мин.

Установлено, что ХНФ с привитыми МА проявляют селективность от низкой (Chiral-T) до умеренной (Chiral-V) по отношению к хиральным АМ (рис. 1). Напротив, ХНФ Chiral-V не селективна по отношению к оптическим изомерам исследуемых ДП, а Chiral-T проявляет к ним высокую селективность (рис. 1), за исключением ДП с терминальным глицином (Leu-Gly, Phe-Gly).

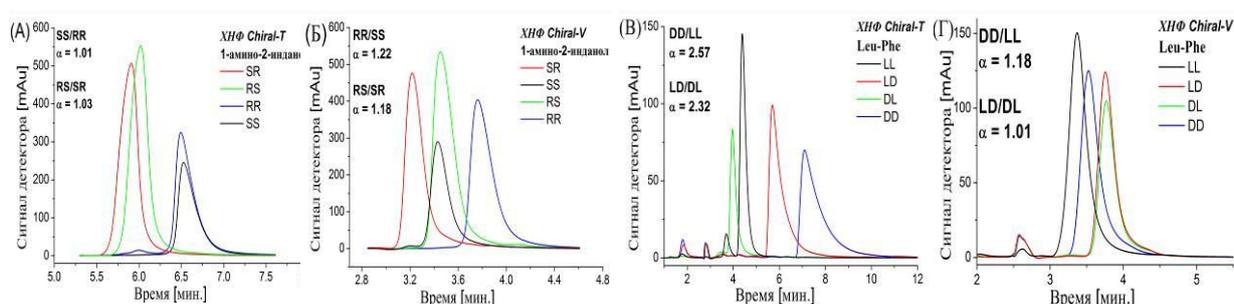


Рис. 1. Хроматограммы стереоизомеров: (А, Б) 1-амино-2-инданола и (В, Г) Leu-Phe на (А, В) Chiral-T и (Б, Г) Chiral-V. Элюент: (А, Б) MeOH с добавкой УК и ТЭА (0.2 об.% и 0.1 об.%); (В, Г) вода-MeOH (0.0002 М ацетат натрия) = 80:20 об.%.

Комплементарная энантиоселективность Chiral-T и Chiral-V объясняется структурными различиями молекул Т и V - разным числом макроциклов, гидроксидных и аминогрупп у «агликоновой корзины» МА. Т имеет более сильное сродство к D-изомерам на С-конце ДП: DD-изомер образует более прочную связь с Т, чем LL; аналогично – LD удерживается сильнее, чем DL. На Chiral-V порядок элюирования стереоизомеров ДП изменяется и наблюдается убывающая зависимость фактора удерживания ( $k$ ) от концентрации MeOH в ПФ для гидрофобных ДП (Leu-Leu, Leu-Phe, Phe-Leu) и возрастающая – для гидрофильных (Ala-Ala) и с промежуточной гидрофильностью (Leu-Gly, Gly-Leu, Phe-Gly, Gly-Phe). На Chiral-T эта зависимость для гидрофобных ДП имеет U-образную форму, для гидрофильных и с промежуточной гидрофильностью - характеризуется возрастанием и улучшением энантиоразделения (до 80 об.% MeOH в ПФ). Повышение содержания MeOH  $\geq$  80 об.% ведет к снижению энантиоселективности и изменению порядка элюирования диастереомеров Leu-Leu и Leu-Phe, что свидетельствует о влиянии концентрации MeOH в ПФ на стереоселективные взаимодействия в системе.

Механизм удерживания первичных АМ обусловлен ион-ионным взаимодействием между положительно заряженной группой  $\text{NH}_2$  аналита и отрицательно заряженной карбоксильной группой МА. Связывание происходит за пределами «агликоновой корзины» МА, что объясняет относительно низкую энантиоселективность. Лучшее энантиоразделение АМ достигается в МеОН с добавкой УК и ТЭА. Добавление к этой ПФ воды или МеСН снижает энантиоселективность, приводя к уменьшению, увеличению, или U-образной зависимости  $k$  от содержания воды или МеСН.

Для объяснения влияния состава ПФ на удерживание была успешно применена расширенная версия модели Tsui et. al. [4], в которой рассматривается взаимодействие аналита с обоими компонентами бинарной ПФ и участие обоих компонентов ПФ в конкурентной адсорбции с аналитом на ХНФ (рис. 2).

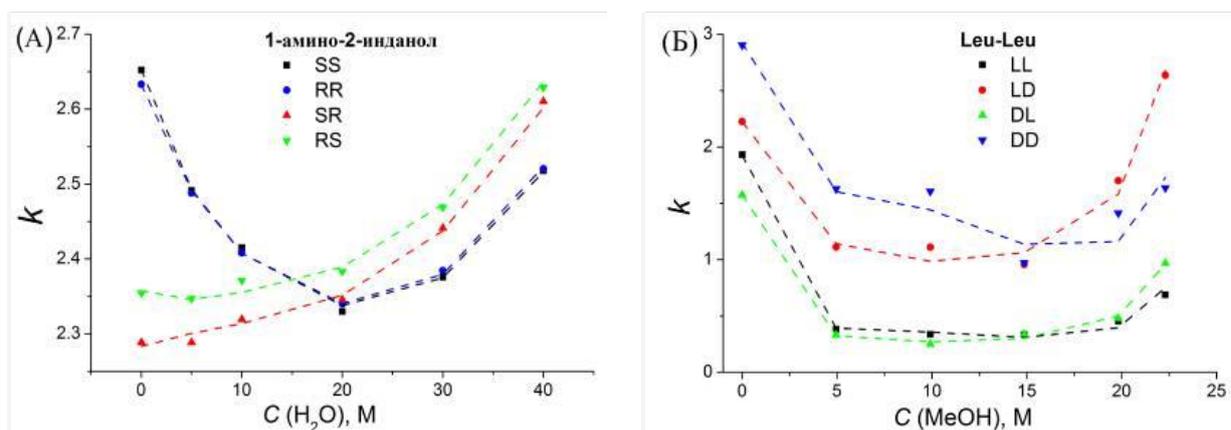


Рис. 2. Влияние состава ПФ на удерживание стереоизомеров (А) 1-амино-2-инданоло и (Б) Leu-Leu на ХНФ Chiral-T. Символы – экспериментальные данные, штриховые линии – аппроксимация расширенной моделью Tsui.

Значения параметров модели показали, что липофильные аналиты (разагилин, N-Вос-1-амино-2-инданол, Leu-Leu) имеют наибольшие значения коэффициента сольватации  $K_S$  в системах Chiral-T(V)/ $\text{H}_2\text{O}$ -МеОН. Менее липофильные аналиты ожидаемо имеют наименьший  $K_S$  в исследуемых системах. Выявлено, что оба растворителя ПФ участвуют в сольватации аналитов: влияние МеОН сильнее, чем воды для ДП; напротив, для АМ влияние воды сильнее, чем МеОН. Липофильные АМ лучше сольватируются ацетонитрилом, чем МеОН. Липофобные АМ с первичной аминогруппой хорошо сольватируются МеОН, а молекулы МеСН не участвуют в образовании сольватного комплекса. Очевидно,

это связано с наличием водородной связи между MeOH и группой NH<sub>2</sub>, взаимодействие которых в случае вторичных AM стерически затруднено. Установлено, что MeOH (а не вода и MeCN) участвует в конкурентной адсорбции с AM на обеих ХНФ. Это, вероятно, обусловлено слабым удерживанием MeCN хиральными селекторами (ХС), либо сильной адсорбцией на ХС молекул воды, которые не могут быть вытеснены молекулами аналита. В случае ДП, напротив, вода участвует в конкурентной адсорбции, то есть удерживается ХС. MeOH не мешает адсорбции стереоизомеров ДП, или незначительно влияет на их адсорбцию на Chiral-T и Chiral-V.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-00085.*

### **Литература**

1. I. Ilisz, R. Berkecz, A. Péter. J Sep. Sci. (2006) **29**, 1305.
2. G. Hellinghausen, D. Roy, J.T. Lee et. al. J. Pharm. Biomed. Anal. (2018) **155**, 70.
3. G. Ma, Z. Xu, P. Zhang et. al. Org. Process Res. Dev. (2014) **18**, 1169.
4. L. Asnin, J. Herciková, W. Lindner et. al. Chirality (2022) **34**, 1065.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ МОНОСЛОЕВ

Горбунов В.А. <sup>1\*</sup>, *Акименко С.С.* <sup>1</sup>, *Устинов Е.А.* <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, Россия

<sup>2</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 193231, г. Санкт-Петербург, Россия

[vitaly\\_gorbunov@mail.ru](mailto:vitaly_gorbunov@mail.ru)

Подходы к синтезу и физико-химические свойства функциональных органических монослоев на поверхности твердого тела активно исследуются последние 20 лет [1–3]. Установлено, что структуру такого слоя и его свойства можно варьировать в широком диапазоне за счёт размера, формы и химической структуры адсорбирующихся молекул. Однако, фазовое поведение таких слоев существенно зависит от условий эксперимента: температуры, давления, плотности адсорбционного слоя и прочих факторов. Поэтому, современные исследования органических адсорбционных слоев в значительной степени опираются на теоретические подходы и методы компьютерного моделирования [4–6].

Подробное теоретическое описание органического адсорбционного слоя на атомистическом уровне часто оказывается трудоемким [6–10]. Поэтому приходится прибегать к некоторым упрощениям. В одном из вариантов используются приближение жесткой структуры молекулы адсорбата и процедура сетчатой интерполяции дискретного потенциала [11]. Другим возможным решением этой проблемы является построение упрощенных решёточных моделей [12–15]. Такие модели пренебрегают атомистическими деталями молекулярных слоев, однако хорошо улавливают общие закономерности их фазового поведения.

В этом докладе изложен комплексный подход к теоретическому исследованию фазового поведения органических монослоев на однородной поверхности твердого тела. Предлагаемый подход основан на комбинации решеточных (упрощенных) и непрерывных (атомистических) моделей. На начальном этапе исследования на основании имеющихся экспериментальных данных и результатов квантово-химических вычислений строится простая решеточная модель адсорбционного слоя. Как показано в нашей недавней работе [16], основные термодинамические характеристики таких моделей могут быть быстро и точно рассчитаны методом ренормализации тензорной сети,

представляющей модель. Таким образом, в рамках решеточной модели определяется набор стабильных фаз адсорбционного слоя. Далее, строятся атомистические модели этих фаз и с помощью недавно предложенного метода кинетического Монте-Карло с наложенными внешними полями [17] вычисляются термодинамические характеристики каждой из фаз уже на атомистическом уровне. Это позволяет определить условия температурных и концентрационных фазовых переходов чисто термодинамическими методами.

Описанный подход проиллюстрирован на примере исследования адсорбционных монослоев ди- и три-карбоксильных производных бензола: терефталевой и тримезиновой кислот. Используя этот подход, нам удалось установить ряд особенностей фазового поведения таких систем.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнялась в рамках проекта Российского научного фонда №22-71-10040.*

### **Литература**

1. J.V. Barth, Molecular architectonic on metal surfaces, *Annu. Rev. Phys. Chem.* (2007) **58**, 375.
2. J. MacLeod, Design and construction of on-surface molecular nanoarchitectures: Lessons and trends from trimesic acid and other small carboxylated building blocks, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2019) **53**, 043002.
3. D. B. Amabilino, S. L. Tait, Complex molecular surfaces and interfaces: Concluding remarks, *Faraday Discuss.* (2017) **204**, 487.
4. D. Ecija, M. Marschall, J. Reichert, A. Kasperski, D. Nieckarz, P. Szabelski, W. Auwärter, and J. V. Barth, Dynamics and thermal stability of surface-confined metal–organic chains, *Surf. Sci.* (2016) **643**, 91.
5. S. Whitlam and I. Tamblyn, Learning to grow: Control of material self-assembly using evolutionary reinforcement learning, *Phys. Rev. E* (2020) **101**, 052604.
6. M. El Garah, A. Dianat, A. Cadeddu, R. Gutierrez, M. Cecchini, T. R. Cook, A. Ciesielski, P. J. Stang, G. Cuniberti, and P. Samorì, Atomically precise prediction of 2D self-assembly of weakly bonded nanostructures: STM insight into concentration dependent architectures, *Small* (2016) **12**, 343.

7. A. I. Livshits and L. Kantorovich, Guanine assemblies on the Au(111) surface: A theoretical study, *J. Phys. Chem. C* (2013) **117**, 5684.
8. S. Conti and M. Cecchini, Predicting molecular self-assembly at surfaces: A statistical thermodynamics and modeling approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016) **18**, 31480.
9. D. K. Jacquelin, F. A. Soria, P. A. Paredes-Olivera, and E. M. Patrito, Reactive force field-based molecular dynamics simulations on the thermal stability of trimesic acid on graphene: implications for the design of supramolecular networks, *ACS Appl. Nano Mater.* (2021) **4**, 9241.
10. E. A. Ustinov, V. A. Gorbunov, and S. S. Akimenko, Thermodynamics of Rigid Self-Assembled Crystals: Molecular Simulation of Two-Phase Systems under External Fields, *J. Phys. Chem. C* (2021) **125**, 27853.
11. T.J. Roussel, L.F. Vega, Modeling the Self-Assembly of Nano Objects: Applications to Supramolecular Organic Monolayers Adsorbed on Metal Surfaces, *Journal of Chemical Theory and Computation*. (2013) **9**, 2161.
12. S. S. Akimenko, V. A. Gorbunov, A. V. Myshlyavtsev, P. V. Stishenko, Generalized lattice-gas model for adsorption of functional organic molecules in terms of pair directional interactions, *Phys. Rev. E* (2016) **93**, 062804.
13. A. Ibenskas, M. Šimenas, and E. E. Tornau, Multiorientation model for planar ordering of trimesic acid molecules, *J. Phys. Chem. C* (2018) **122**, 7344.
14. P. Szabelski, W. Rzyško, T. Panczyk, E. Ghijsens, K. Tahara, Y. Tobe, and S. De Feyter, Self-assembly of molecular tripods in two dimensions: Structure and thermodynamics from computer simulations, *RSC Adv.* (2013) **3**, 25159.
15. D. Nieckarz, W. Rzyško, and P. Szabelski, On-surface self-assembly of tetratopic molecular building blocks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018) **20**, 23363.
16. V. A. Gorbunov, A. I. Uliankina, S. S. Akimenko, and A. V. Myshlyavtsev, Tensor Renormalization Group Study of Orientational Ordering in Simple Models of Adsorption Monolayers, *Phys. Rev. E* (2023) **108**, 014133.
17. E. A. Ustinov, V. A. Gorbunov, S. S. Akimenko, Thermodynamics of Self-Assembled Molecular Layers of Trimesic Acid from Fields-Supported Kinetic Monte Carlo Simulation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2022) **24**, 26111.

# ВЛИЯНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ЭТАНА И ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАБОТЫ АДсорбЦИОННОЙ СИСТЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА ИЗ ТОРФА

*Чугаев С.С.<sup>1</sup>, Школин А.В.<sup>1</sup>, Меньщиков И.Е.<sup>1</sup>, Стриженов Е.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Россия  
[chugaev@phychе.ac.ru](mailto:chugaev@phychе.ac.ru)*

Ключевыми препятствиями на пути использования адсорбированного природного газа (АПГ) являются тепловые эффекты адсорбции и десорбции, приводящие к скачкам температуры и потерям в емкости адсорбционной системы аккумуляции [1], а также накопление высококипящих углеводородов  $C_{2+}$  в адсорбенте системы при циклическом режиме ее работы [2].

В данной работе изучены свойства активного угля АСРК, синтезированного из торфа, методом теории идеального адсорбционного раствора (IAST) получены изотермы бинарной смеси метана и этана, проведено моделирование циклического режима заправки и выдачи природного газа из хранилища АПГ, оснащенного синтезированным адсорбентом, показано влияние накопления этана и терморегулирования адсорбционной системы на высшую теплотворную способность (ННВ) выдаваемого газа.

На рисунке 1 представлены зависимости равновесной адсорбции бинарной смеси метана и этана, определенной методом IAST, от давления смеси с мольным содержанием этана 10 % при температурах 273 К (а) и 333 К (б), а также экспериментальные изотермы отдельных компонентов смеси при этих же температурах. Из рисунка видно, что этан адсорбируется в больших количествах, чем метан при температуре 273 К (59,5 % этана в общей адсорбции при 3,5 МПа) до примерно равной адсорбции с метаном при температуре 333 К. Очевидно, что такое активное поглощение этана может отрицательно сказаться на активной емкости адсорбционного накопителя из-за того, что этан менее эффективно десорбируется при выдаче по сравнению с метаном. С другой стороны, общая адсорбция смеси меняется незначительно с изменением содержания этана в газовой фазе, однако более высокая теплота сгорания 1 моля этана на 75 % выше, чем у

метана. Таким образом, энергоёмкость адсорбционного накопителя увеличивается с увеличением концентрации этана.

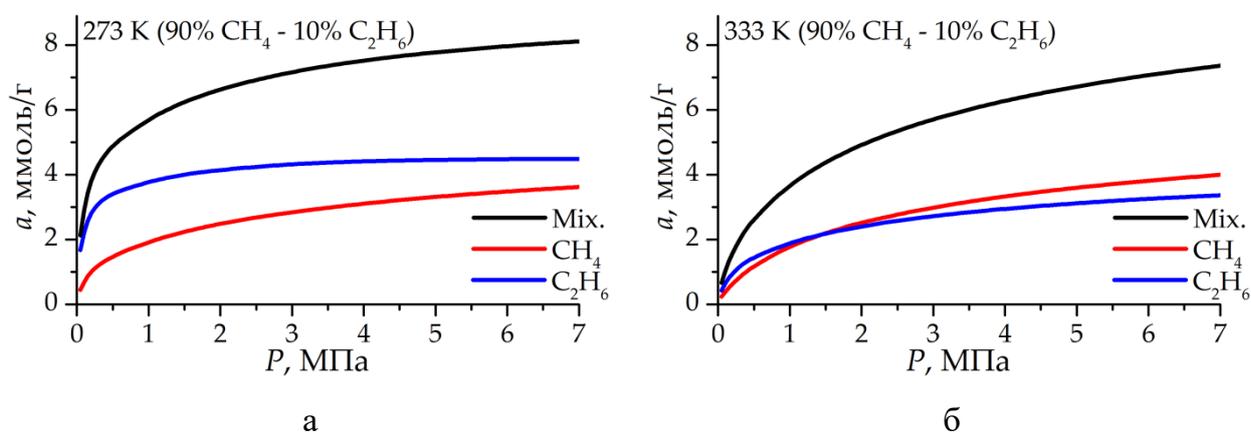


Рисунок 1. Зависимость равновесной адсорбции бинарной смеси метана и этана, определенной по методу IAST, от давления смеси с мольным содержанием этана 10 % при температурах 273 К (а) и 333 К (б) и экспериментальные изотермы ее отдельных компонентов.

Для оценки влияния примесей в системах хранения топлива следует учитывать, что оба рассматриваемых газа являются горючими и целевыми. Поэтому влияние примесей следует оценивать с позиции потерь энергоёмкости накопителя.

На рисунке 2 представлены зависимости установившихся значений активной энергоёмкости адсорбционного и традиционного хранилища компримированного природного газа (КПГ) для одного цикла заправки и выдачи от содержания этана в подаваемом газе для разных режимов. По мере увеличения содержания этана энергоёмкость газохранилища увеличивается за счет увеличения плотности смеси или за счет увеличения средней молярной энергии сгорания. Эффективность адсорбционного накопителя, наоборот, снижается. Вероятно, что существует определенная концентрация этана, при которой адсорбционное хранение уже не будет давать преимуществ по сравнению с хранением газа в сжатом виде. При давлении 7,0 МПа и доле этана 10 % адсорбционное хранение дает лишь небольшое преимущество в активной энергоёмкости по сравнению с КПГ: 29 % в изотермическом режиме, хотя на чистом метане преимущество составляет 71 %. При давлении 3,5 МПа преимущество адсорбционного накопителя более очевидно: даже в малоэффективном адиабатном режиме энергоёмкость хранилища АПГ

выше, чем КПГ, а в терморегулируемом режиме активная энергоёмкость в 2,5 раза больше при концентрации этана в природном газе 10 % и в три раза больше при работе на чистом метане.

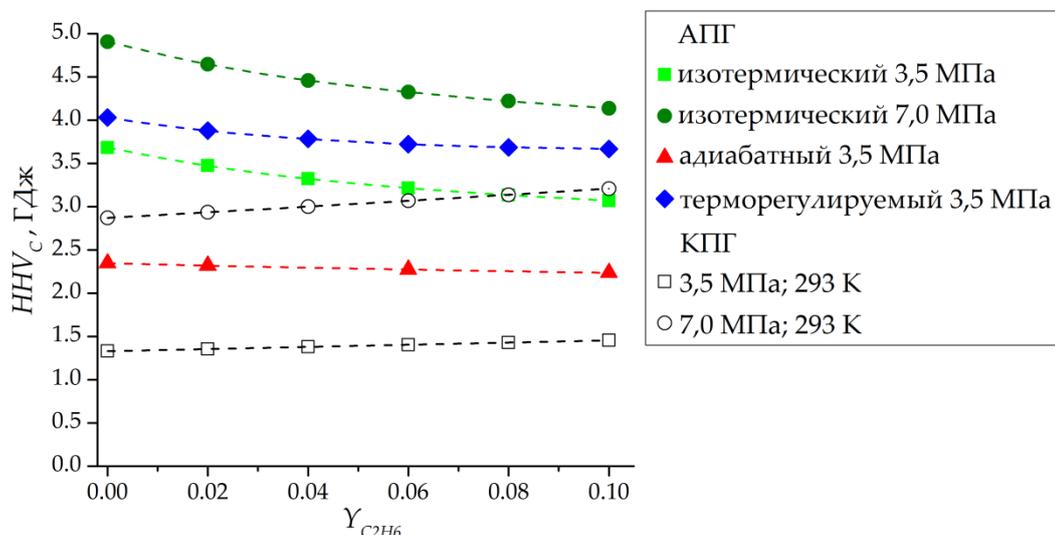


Рисунок 2. Зависимость активной энергоёмкости газа, выходящего из хранилища объемом  $1 \text{ м}^3$  на основе адсорбента АСРК, за один цикл от доли этана в бинарной смеси для разных режимов по результатам моделирования циклических процессов.

Результаты моделирования показали, что терморегулирование адсорбционного накопителя является действенным способом не только увеличения количества выданного газа, но и эффективным средством борьбы с накоплением этана, которое необходимо учитывать при проектировании систем АПГ.

### Финансирование и благодарности

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы»*

### Литература

1. Е.М. 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.
2. A.V. Shkolin, E.M. Strizhenov, S.S. Chugaev, I.E. Menshchikov, V.V. Gaidamavichute, A.E. Grinchenko, A.A. Zherdev, Natural Gas Storage Filled with Peat-Derived Carbon Adsorbent: Influence of Nonisothermal Effects and Ethane Impurities on the Storage Cycle, *Nanomaterials* (2022), **12**, 1.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА И ТРИБУТИРИНА

*Пьянова Л.Г., Лавренов А.В., Седанова А.В.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,  
Институт катализа СО РАН 644040, Омск, Россия  
[medugli@ihcp.ru](mailto:medugli@ihcp.ru)*

Известно, что трибутирин (структурный липид) проявляет антисептические, противовоспалительные, ранозаживляющие, антиоксидантные свойства. Он гидролизуется в желудке и тонком кишечнике липазой до бутирата (в последствии до масляной кислоты), глицерола [1]. Оптимальные значения рН для гидролиза варьируют от 7,5 до 8. Модифицирование углеродного сорбента трибутирином позволит решить вопрос по способу доставки его в организм, обеспечивающему его эффективность [2, 3].

В Центре новых химических технологий ИК СО РАН на основе углеродного сорбента и синтезированного трибутирина получен материал с антибактериальными свойствами. Предложена методика получения сорбента, модифицированного трибутирином, изучены его физико-химические и медико-биологические свойства нового материала.

В ходе исследования была выявлена высокая антибактериальная активность углеродных сорбентов, модифицированных трибутирином, в отношении тест-культур эталонных штаммов условно патогенных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus*; *Pseudomonas aeruginosa*; *Klebsiella pneumoniae*; *Escherichia coli*). Полученные результаты отражают перспективность их аппликационного использования и расширяют возможности сорбционной терапии в клинической практике.

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

## **Литература**

1. Wächtershäuser A, Stein J. Rationale for the luminal provision of butyrate in intestinal diseases. *Eur J Nutr.* 2000, vol.39, no 4, pp.164-171.
2. Kovanda L., Zhang W., Wei X., Luo J., Wu X., Atwill E. R., Vaessen S., Li X., Liu Y. In vitro antimicrobial activities of organic acids and their derivatives on several species of gram-negative and gram-positive bacteria. *Molecules.* 2019, vol. 24, pp. 3770.
3. Kang S. N., Lee E., Lee M. K., Lim S. J. Preparation and evaluation of tributyrin emulsion as a potent anti-cancer agent against melanoma. *Drug Deliv.* 2011, vol. 18, pp. 143–149.

# УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ АДсорбЕНТЫ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ДЛЯ АДсорбЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

*Алехина М.Б., Сапаров Л. К., Фидченко М.М.*

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева;*

*Миусская пл., 9, Москва, 125047, Россия.*

*[mbalekhina@yandex.ru](mailto:mbalekhina@yandex.ru)*

Для эффективной адсорбционной очистки воды от загрязнений органической природы используют углеродные материалы, такие как активированные угли (АУ), спектр которых на рынке адсорбентов очень широк. Однако на сегодняшний день производство АУ в Российской Федерации недостаточно для покрытия всех потребностей. Поэтому разработка новых углеродно-минеральных адсорбентов из доступного сырья для очистки сточных вод от ПАВ заслуживает особого внимания и является актуальной задачей.

Рис является вторым по распространённости злаковым зерном в мире, а рисовая шелуха является распространённым отходом рисового производства, на ее долю приходится почти 20% производства риса. Поэтому актуальность работы определяется еще и решением задачи утилизации многотоннажных сельскохозяйственных отходов и получением продуктов, имеющих потребительскую ценность.

Цель работы – синтез и исследование физико-химических свойств образцов углеродно-минеральных адсорбентов, полученных из отходов рисового производства.

В качестве объектов исследования были использованы рисовая шелуха (РШ) и пиролизованная рисовая шелуха (ПРШ), образцы которых были предоставлены из Краснодарского края РФ. ПРШ была получена в результате пиролиза рисовой шелухи при 600<sup>0</sup>С в среде дымовых газов.

Образцы углеродно-минеральных адсорбентов (УМА) были получены из ПРШ путем активации водяным паром (УМА-ПРШ-Н<sub>2</sub>О) или диоксидом углерода (УМА-ПРШ-СО<sub>2</sub>) при 800<sup>0</sup>С, согласно методики [1].

На основе природной монтмориллонитовой глины Борщевского месторождения (Калужская область) при использовании РШ и ПРШ в качестве гидрофобизатора также были получены образцы углеродно-минеральных

адсорбентов. Их маркировка: УММ-РШ, УММ-ПРШ. Для сравнения использован образец, в котором в качестве гидрофобизатора использована шинная крошка (УММ-ШК).

Полученные образцы УМА и УММ были исследованы методами рентгенофлуоресцентного анализа, низкотемпературной адсорбции  $N_2$  (таблица 1), изучена адсорбция паров воды и бензола на образцах при 20 °С. Для сравнения были также определены характеристики промышленного образца из рисовой шелухи, марки «НАНОКАРБОСОРБ ЗРШ-1», произведенного в Казахстане.

Таблица 3 – Текстуальные характеристики образцов углеродных адсорбентов

№	Образец	Суммарный объем пор, $см^3/г$	$S_{уд}$ (БЭТ), $м^2/г$	$E_0$ , кДж/моль	$W_0$ , $см^3/г$	$V_{s,*}$ $см^3/г$
1	УМА-ПРШ- $H_2O$	0,43	194,7	16,0	0,01	0,11
2	УМА-ПРШ- $CO_2$	0,31	170	18,9	0,11	0,12
3	НАНОКАРБОСОРБ ЗРШ-1	0,32	318	12,4	0,06	0,10
4	БАУ [2]	1,65-1,80	400-500	-	0,22-0,25	-

\*)  $V_s$  - суммарный объем микро- и мезопор, определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,99.

Как следует из дифференциальных кривых распределения объемов пор в образцах по их диаметрам, образцы УМА имели в основном мезопористую структуру с диаметрами мезопор в диапазоне 3-8 нм.

Для изучения сорбционной активности УМА и УММ по отношению к органическим веществам из водных растворов был использован неионогенный ПАВ, оксиэтилированный нонилфенол торговой марки «Неонол АФ 9-10» производства ОАО «Нижнекамскнефтехим». Изотермы адсорбции неонола АФ 9-10 на образцах УМА-ПРШ- $H_2O$  и УМА-ПРШ- $CO_2$  приведены на рисунке 1. Здесь же для сравнения приведена изотерма адсорбции неонола АФ 9-10 на промышленном активированном угле БАУ [2]. На рисунке 2 приведены изотермы адсорбции неонола АФ 9-10 при 20 °С на исходной глине и образцах, полученных на ее основе УММ-ПРШ, УММ-РШ и УММ-ШК.

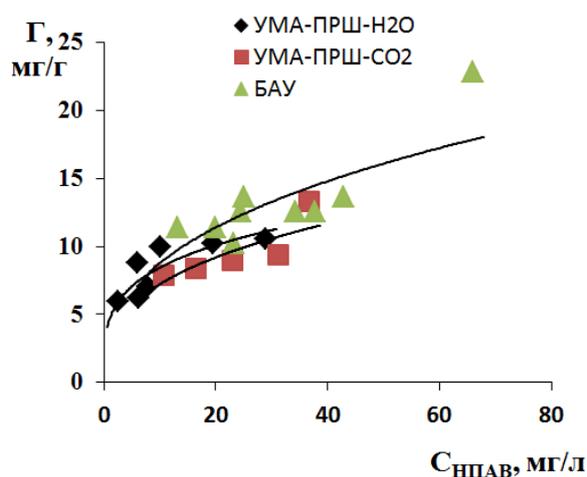


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции неона АФ 9-10 при 20 °С на образцах УМА-ПРШ-Н<sub>2</sub>О, УМА-ПРШ-СО<sub>2</sub> и активированном угле БАУ

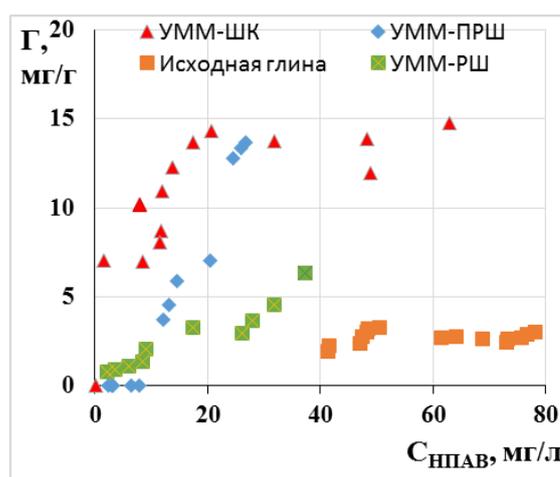


Рис. 2. Изотермы избыточной адсорбции неона АФ 9-10 при 20 °С на образцах УММ-ПРШ, УММ-РШ, УММ-ШК и исходной глины

Как следует из сопоставления изотерм, экспериментальные образцы из ПРШ, полученные по упрощенной технологии, не сильно уступают по адсорбционной емкости промышленному активированному углю БАУ в исследованном диапазоне концентраций неона АФ 9-10. Адсорбционная емкость образцов УММ вне зависимости от использованного гидрофобизатора (ПРШ, РШ или ШК) в несколько раз превысила адсорбционную емкость природной глины.

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, темы 2.15.4.М и 2.15.7.АТП «Исследование физико-химических свойств природных глинистых материалов, а также продуктов их модификации и возможности их практического применения».

### Литература

1. Тху Аунг Си, Вин Мьинт Со, Клушин В.Н., Нистратов А.В, Киреев С.Г., Мухин В.М. Исследование пористой структуры активного угля из рисовой шелухи // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 102-109.
2. Курилкин А.А., Морозов А.Р., Родионов А.И., Каменчук И.Н. Адсорбция неиноногенных поверхностно-активных веществ типа неона АФ9-10 на активных углях различных марок. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 13. С. 54-58.

# СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ВИСМУТОСИЛИКАТОВ С ПОТЕНЦИАЛОМ В АДсорБЦИИ РАДИОАКТИВНОГО ИОДА

Кузнецова Т.Ф.<sup>1</sup>, Копыш Е.А.<sup>1</sup>, Смольская П.М.<sup>2</sup>, Мельникова Н.П.<sup>2</sup>,  
Царев И.А.<sup>2</sup>, Иванец А.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
220072, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Химический факультет, Белгосуниверситет, 220030, Минск, Беларусь  
Кузнецова Т.Ф. [tatyana.fk@gmail.com](mailto:tatyana.fk@gmail.com)

Мотивация исследования задается проблемой обращения с радиоактивными отходами. Радиоактивный иод  $^{129}\text{I}$  – продукт ядерного деления  $^{235}\text{U}$  с длительным периодом полураспада ( $1,57 \times 10^7$  лет), выделяемый в потоках отходящих газов при переработке отработанного топлива.

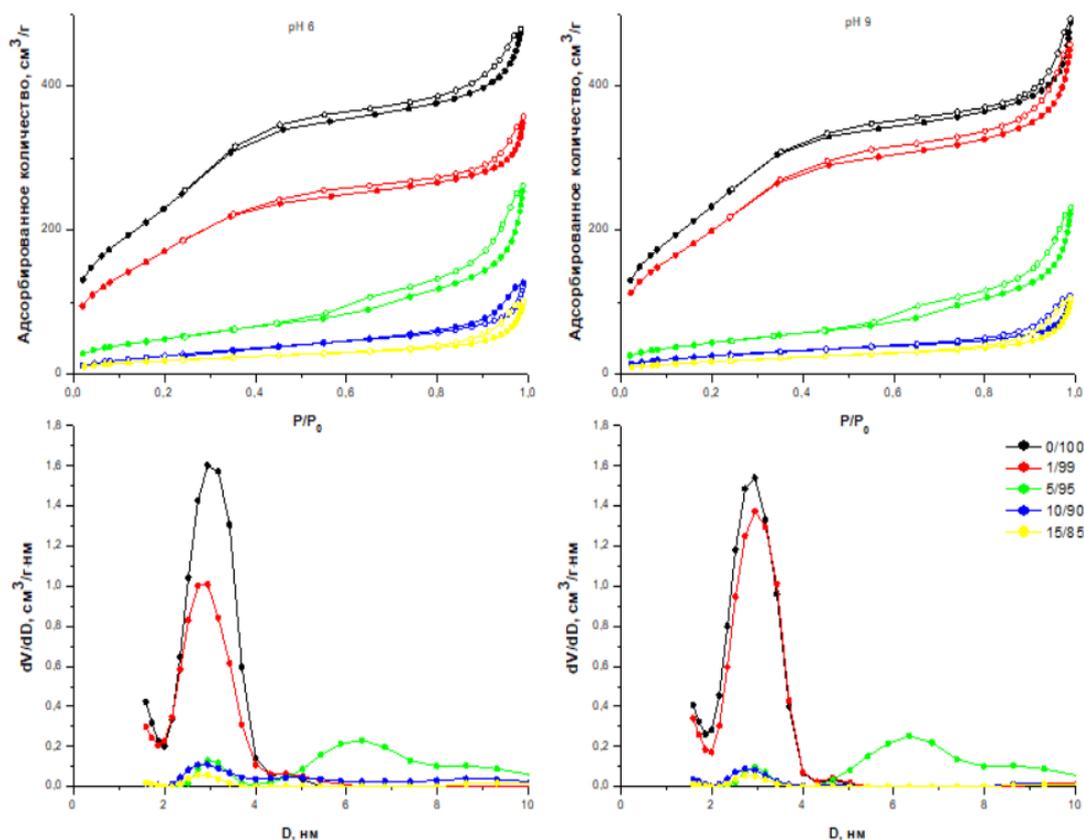


Рисунок 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и NLDFT-распределение пор по размерам для образцов висмутосиликатов с трехмерной кубической топологией мезопор типа MCM-48, согласно таблице 1

Благодаря высокому сродству к иоду висмут образует с ним термодинамически стабильные соединения, что делает адсорбенты, содержащие висмут, эффективными для долговременной иммобилизации радионуклида  $^{129}\text{I}$  [1]. Висмут и оксид висмута (III) реагируют с иодом с образованием  $\text{BiI}_3$  или продуктов состава  $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{I}_z$  [2]. Наряду с обеспечением физической сорбции, нагружающей активные центры  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SiO}_3$  хемосорбируемым иодом, основной функцией кремнеземного носителя является их диспергирование. Цель настоящей работы – синтез и изучение структурных, текстурных и адсорбционных характеристик висмутосиликатов в зависимости от прекурсора кремния (щелочные силикаты, ТЭОС) и молярного соотношения  $\text{Bi}/\text{Si}$ .

В результате сравнительного анализа полученных материалов методами порошковой рентгенографии, рентгенофлуоресцентного анализа и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота выявлено, что интеркалированный висмут находится в них в кристаллических формах  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SiO}_3$ . а адаптация текстурных параметров зависит от топологии мезопор висмутосиликатов и происходит в ряду MCM-41, MCM-48 и SBA-15 в пределах значений для удельной поверхности – 748-1303, 68-879, 693-763  $\text{m}^2/\text{г}$ , для объема мезопор – 0,20-0,38, 0,15-0,61, 0,56-0,69  $\text{cm}^3/\text{г}$  и для среднего диаметра пор – 3-6, 4-10, 4-5 нм соответственно. Висмутосиликаты с топологией мезопор MCM-41 и MCM-48 формируются при осаждении на мицеллах хлорида цетипиридиния из ТЭОС и метасиликата натрия соответственно, SBA-15 – из ТЭОС на неионогенном темплате Synperonic F108. Показано, что с увеличением содержания висмута снижаются и удельная поверхность, и объем мезопор. Наиболее развитой площадью поверхности обладают образцы с топологией мезопор MCM-41, наибольшим объемом мезопор – с топологией SBA-15. Наличие связи  $\text{Bi}-\text{O}$  делает возможным использование материала в качестве адсорбента радиоактивного  $^{129}\text{I}$ .

Полученные висмутосиликаты могут использоваться в качестве селективных адсорбентов радиоактивного  $^{129}\text{I}$ , поскольку сочетают в себе преимущества развитой удельной поверхности, мономодального распределения мезопор по размерам, упорядоченной топологии мезопор и многочисленные активные центры со связью  $\text{Bi}-\text{O}$ , способные реагировать с иодом с образованием продуктов  $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{I}_z$ .

Таблица 1. Физическая адсорбция азота висмутосиликатами с топологией MCM-48

№ п. п.	Bi/Si, мол. %	pH	A <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>ВН des</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>ВН des</sub> , нм	Bi/Si,* мол. % (реальное значение)
1	0/100	6	858	0,61	4,1	
2		9	879	0,59	4,6	
3	1/99	6	643	0,43	4,6	
4		9	748	0,60	4,6	
5	5/95	6	181	0,42	8,3	
6		9	161	0,37	8,8	
7	10/90	6	101	0,20	7,9	6,15/93,85
8		9	96	0,16	8,8	6,92/93,08
9	15/85	6	71	0,15	10,3	9,23/90,77
10		9	68	0,17	10,3	9,94/90,06

\*По данным рентгено-флуоресцентного анализа

На основе полученных результатов цеолитоподобные мезопористые материалы, содержащие висмут, могут рассматриваться в качестве многообещающей альтернативы цеолитам на основе серебра при удалении иода-129 из потоков отходящих газов, особенно если они трансформируются в подходящую консолидированную форму отходов.

### Финансирование и благодарности

*Работа выполнялась в рамках республиканского бюджета РБ по заданию 2.1.02 Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганхимия», 2021-2025 годы и гранта № X23BA-001 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, 2023-2025 годы. Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 2.15.6.СМ.*

### Литература

1. A. Al-Mamoori, M. Alsabokh, S. Lawson, A. Rownaghi, F. Rezaei, Chemical Engineering Journal (2020). Vol. 391. 123583.
2. Y. Hao, Zh.Tian, C.Liu, C. Xiao Frontiers in Chemistry (2023). Vol. 11. 1122484.
3. Т.Н. Нефедова, Ф. Ресснер, В.Ф. Селеменев, Сорбционные и хроматографические процессы (2020). Т. 20. С. 31.

## ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АДсорбЕНТОВ ИОНОВ $\text{Li}^+$ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ $\text{Li}_{1.33}(\text{Mg}, \text{Al})_x\text{Mn}_{1.67-x}\text{O}_4$

*Иванец А.И.<sup>1</sup>, Печёнка Д.В.<sup>1</sup>, Прозорович В.Г.<sup>1</sup>, Рузимурадов О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072 Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь, [Andreiivanets@yandex.ru](mailto:Andreiivanets@yandex.ru)*

<sup>2</sup> *Туринский политехнический университет в г. Ташкенте, 100095, г. Ташкент, ул. Кичик халка йули, 17, Республика Узбекистан*

Гранулирование является одним из методов формирования порошкообразных адсорбентов в виде микросфер, таблеток или капсул различного размера. При этом применяются в качестве связующего агента органические полимеры (поливинилхлорид, альгинат натрия, полиакриламид и др.), силикаты и алюмосиликаты, оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [1]. Существенным недостатком гранулирования является частичное блокирование активных адсорбционных центров, что приводит к снижению адсорбционной емкости [2]. В связи с этим важно определить оптимальные условия получения гранулированных адсорбентов (природа полимера и концентрация раствора, массовое содержание адсорбента в растворе полимера, концентрация раствора отвердителя). Альгинат натрия обладает хорошей растворимостью в воде, высокой термостабильностью, кислотоустойчивостью и способностью к гелеобразованию, что обуславливает его широкое применение в качестве связующего [3].

Цель работы — получение гранулированных адсорбентов ионов  $\text{Li}^+$  на основе оксидов  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.33}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$ , а также сравнительное изучение адсорбционной емкости гранулированных и порошкообразных образцов.

Для получения гранулированных адсорбентов использованы образцы шпинелей составов  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.33}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$ , полученные золь-гель методом и термообработанные при температуре 500 °С. Перевод в Н-форму образцов  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.33}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$  осуществляли в 0,1 М растворе  $\text{HCl}$  (80,6 мл) при температуре 25 °С и времени контакта 24 ч. Полученные Н-формы адсорбентов промывали дистиллированной водой до нейтрального pH.

Для получения гранульных форм в качестве связующего использовали раствор 1 масс. % альгината натрия, в который вносили заданную навеску адсорбента. Содержание адсорбента в растворе альгината натрия составляло 20 масс. %. В качестве отвердителя использовали раствор 0,5 масс. %  $\text{CaCl}_2$  (50 мл). Гранулы получали капельным способом с помощью пипетдозатора и имели диаметр ~2-3 мм.

Для выполнения сорбционного эксперимента использовали навеску адсорбента массой 40 мг и аликвоту 10,0 мл раствора  $\text{LiCl}$  с концентрацией 1,3 г/л, рН 8, при температуре раствора 50 °С и выдержке в течение 24 ч. Концентрацию ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL (ThermoScientific, США).

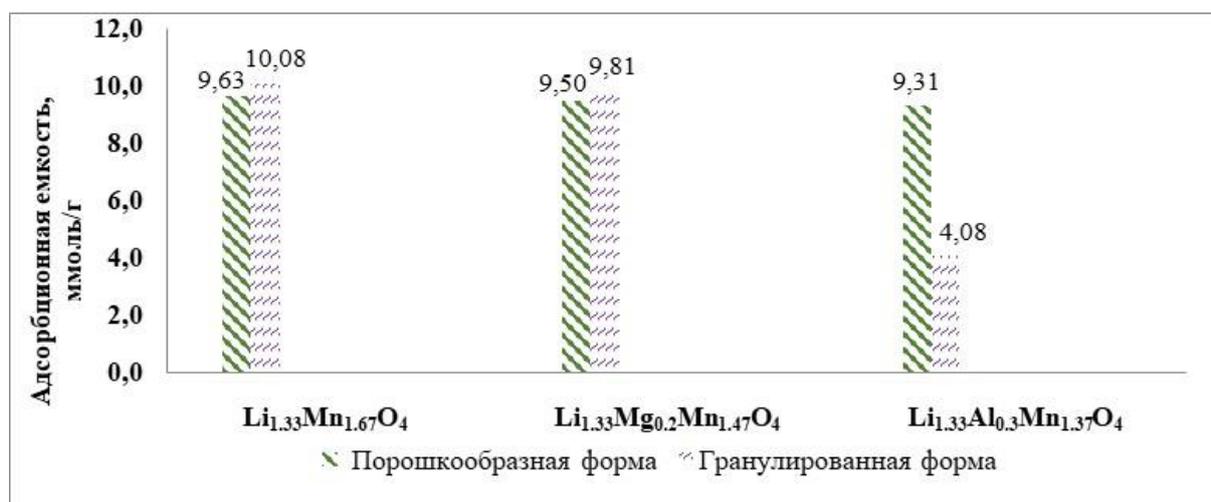


Рис.1. Адсорбционная емкость порошкообразных и гранулированных образцов  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.33}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$

Гранулированные образцы шпинелей  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  (10,1 ммоль/г) и  $\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_4$  (9,8 ммоль/г) показали незначительное увеличение сорбционной емкости по сравнению с порошкообразными образцами  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  (9,6 ммоль/г) и  $\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_4$  (9,5 ммоль/г) (рис.1). Гранулированные образцы состава  $\text{Li}_{1.33}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$  обладают сорбционной емкостью 4,1 ммоль/г, что в 2,3 раза меньше по сравнению с порошкообразными образцами – 9,3 ммоль/г и требует дальнейшего изучения.

Для гранулированных образцов не допированной шпинели  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  по сравнению с порошкообразными наблюдается наряду с увеличением сорбционной емкости незначительное снижение выщелачивания ионов марганца от 0,07 до 0,14 масс.%. Для образцов  $\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_4$  наблюдается уменьшение выщелачивания марганца в гранульной форме от 0,089 до 0,055 масс. % при незначительном увеличении сорбционной емкости. В то же время для образцов  $\text{Li}_{1.33}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$  уменьшение сорбционной емкости в гранулированной форме сопровождается увеличением растворения марганца с 0,055 до 0,090 %.

Для допированных образцов наблюдается уменьшение выщелачивания по сравнению с гранульными формами, для которых выщелачивание ионов магния и алюминия в 4,3 и 2,3 раза меньше по сравнению с порошкообразными формами.

Таким образом, разработан метод синтеза гранульных адсорбентов ионов  $\text{Li}^+$  с использованием альгината натрия и порошкообразных образцов  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.33}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{1.47}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.33}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{1.37}\text{O}_4$ . Показана их высокая эффективность, что обусловлено сохранением высокой сорбционной емкости ионов  $\text{Li}^+$  и снижением степени выщелачивания ионов марганца, магния и алюминия при адсорбции.

### **Литература**

1. S. Pilz, H. Najafi, M. Ryser, V. Romano Granulated silica method for the fiber preform production, Journal Fibers (2017) 5(3), p. 24.
2. K.Y. Lee, D. Mooney Alginate: properties and biomedical applications, Journal Progress Polymer Science (2012) 37(1), p. 106-126.
3. P. Koilraj, S. M. Smith, Q. Yu, S. Ulrich Encapsulation of a powdery spinel-type  $\text{Li}^+$  ion sieve derived from biogenic manganese oxide in alginate beads, Powder Technology (2016) 301, p. 1201-1207.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСОРБЦИИ ЦЕЗИЯ ИЗ NZP КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ (Ca, Mg)-Zr ФОСФАТНЫХ АДСОРБЕНТОВ

*Иванец А.И.<sup>1</sup>, Шашкова И.Л.<sup>1</sup>, Китикова Н.В.<sup>1</sup>, Дикая А.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9, корп. 1;  
[Andreivanets@yandex.ru](mailto:Andreivanets@yandex.ru)*

Радионуклид <sup>137</sup>Cs является одним из основных компонентов жидких радиоактивных отходов (ЖРО), образующихся при эксплуатации АЭС. При этом цезий характеризуется высокой миграционной способностью в объектах окружающей среды (почве, воде), что обуславливает необходимость его надежной иммобилизации. Адсорбция один из эффективных методов извлечения цезия из ЖРО. Актуальным является разработка «самоиммобилизирующихся» адсорбентов, которые путем термического или иного воздействия могут быть переведены в устойчивые и пригодные для захоронения керамические матрицы. Цель работы – исследование закономерностей десорбции цезия из NZP керамики на основе (Ca, Mg)-Zr фосфатных адсорбентов.

Образцы (Ca, Mg)-Zr фосфатных адсорбентов получали гетерогенным взаимодействием фосфатированного доломита Ca<sub>0,7</sub>Mg<sub>0,3</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и 0,05 М водного раствора нитрата цирконии ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Молярное соотношение Zr/(Ca+Mg) составляло от 0,10 до 0,62. Насыщение образцов стабильными ионами Cs<sup>+</sup> осуществляли из раствора CsCl с концентрацией C<sub>0</sub>(Cs<sup>+</sup>) = 5,0 г/л при V/m = 100 мл/г в течение 24 ч. Керамические матрицы в виде цилиндрических блоков диаметром 1,73 см и высотой 1,00-1,35 см получали методом холодного одноосного прессования (P = 82,5 МПа) с последующим спеканием образцов при скорости нагрева 5 °С/мин с выдержкой при 900, 1000, 1100 °С в течение 5 ч. Устойчивость полученных матриц к выщелачиванию Cs<sup>+</sup> исследовали согласно ГОСТ Р 52126-2003.

Содержание цезия в керамических матрицах составляло 18,4-19,6 мас.%. Механическая прочность на сжатие образцов достигала 2,9-15,7, 12,1-118,6 и 25,6-260,9 МПа (рисунок 1) при температурах спекания керамики 900, 1000 и 1100 °С. С увеличением температуры спекания наблюдается повышение механической прочности матриц более чем в 40 раз при повышении температуры получения Zr-1-

1 от 900 до 1000 °С, а также в 13,1 и 14,4 раза для Zr-1-2 и Zr-1-3 при температурах спекания 1000 и 1100 °С, соответственно. Существенный рост механической прочности керамики в изученных интервалах температур обусловлен протеканием процесса жидкофазного спекания.

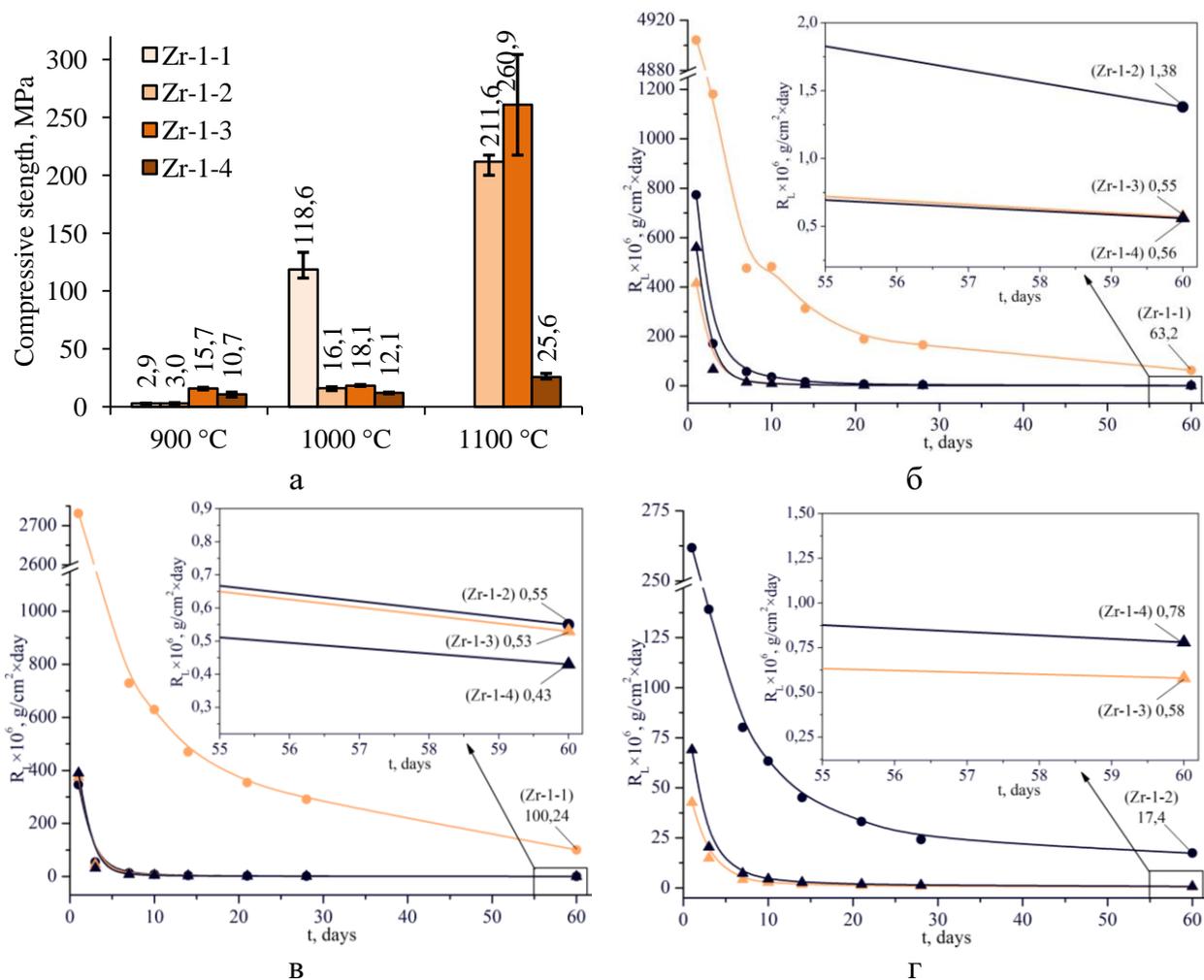


Рисунок 1 – Механическая прочность на сжатие (а) и скорость выщелачивания ионов  $\text{Cs}^+$  (б, в, г) из образцов керамических матриц, полученных при 900 (б), 1000 (в) и 1100 °С (г)

Расчитанные значения скорости выщелачивания ( $R_L$ ) ионов  $\text{Cs}^+$  из керамических матриц составляют от  $1,0 \times 10^{-4}$  до  $4,33 \times 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>×сут) в дистиллированной воде через 60 сут (рисунок 1). Устойчивость образцов к выщелачиванию  $\text{Cs}^+$  обусловлена формированием фазы  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , относящейся к структурному типу NZP. Выявлено снижение значений скорости выщелачивания в ряду Zr-1-1 – Zr-1-4, связанное с уменьшением количества примесных фаз. При этом высокая степень консолидации частиц порошка обуславливает меньшие

значения  $R_L$  образца Zr-1-3 в сравнении с Zr-1-4, а также повышение устойчивости матриц к выщелачиванию с увеличением температуры их получения от 900 до 1000 °С. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1100 °С сопровождается частичной аморфизацией образцов, что сопровождается увеличением значений  $R_L$  в 1,1-31,8 раз.

Значения тангенса угла наклона зависимости логарифма накопленной доли выщелоченного цезия от логарифма времени выщелачивания для образцов Zr-1-1 и Zr-1-2, полученных при 1000 и 1100 °С соответственно составляют 0,50 и 0,52, что согласно модели де Гроота и ван дер Слоота свидетельствует о диффузионно-контролируемом механизме выщелачивания цезия. Для остальных образцов керамических матриц значения указанного параметра находятся в диапазоне 0,08-0,30, что свидетельствует об удалении ионов  $Cs^+$  с поверхности образца, в том числе с последующим обеднением поверхностного слоя. Наблюдается снижение вклада диффузии в выщелачивание в ряду образцов Zr-1-1 – Zr-1-4 и при повышении температуры их получения от 900 до 1000 °С. При этом дальнейшее увеличение температуры до 1100 °С приводит к обратной зависимости и сопровождается повышением значений  $R_L$  ( $Cs^+$ ).

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения полученных керамических матриц на основе (Ca, Mg)-Zr фосфатных адсорбентов для надежной иммобилизации цезия.

## СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ XANES И EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

*Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Смирнов Е.П.,  
Никитин К.А., Романенко Ю.Е.*

*Автор, отвечающий за переписку e-mail: prozorovda@mail.ru  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000 г. Иваново Шереметевский проспект 7, Россия*

В современной химической промышленности катализ является основным средством управления скоростью и селективностью химических реакций. Разработка научных основ теории предвидения каталитического действия является основной задачей науки о катализе. Согласно известным теоретическим положениям, закономерности адсорбции реагирующих веществ определяют скорость и селективность реакций на гетерогенных катализаторах. Установление корреляций структуры поверхности катализаторов на основе переходных металлов с их адсорбционными и каталитическими свойствами считаются одним из приоритетных направлений развития теории катализа сформулированными Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS.

Реакции с участием водорода (синтез метанола, метанирование, жидкофазная гидрогенизация, в том числе деструктивная и т.д.) протекают на катализаторах, активным компонентом которых в абсолютном большинстве случаев являются никель, медь, кобальт, молибден. Химический состав каталитических систем, используемых как в промышленности, так и в лабораторной практике, реакций восстановления различных классов соединений однотипен. Практически одинаковы и методики синтеза таких каталитических систем. Отличие одной каталитической системы от другой зачастую состоит лишь в различных условиях синтеза (давление, температура, время выдержки и т.д.). Например, катализаторы процесса метанирования и первичного риформинга природного газа представляют из себя никель (в качестве активного металла, содержание около 17 мас.%), нанесённый на подложку из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, так как структура поверхности во многом определяет адсорбционные свойства катализатора по отношению к водороду, а, следовательно, и эксплуатационные свойства катализатора. Установление структурных

особенностей и определение ключевых этапов формирования атомной и электронной структуры в ходе синтеза катализатора на основе переходных металлов, по данным спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS) и рентгеновской дифракции (XRD) с использованием синхротронного излучения является актуальной задачей.

В работе исследовали ряд образцов: никелевые и никель-кобальтовый катализаторы, полученные сплавлением солей, механохимическим синтезом и методом пропитки. Их составы, полученные по данным энергодисперсионного анализа, представлены в таблице 1, а результаты XANES и EXAFS спектроскопии – на рисунке 1.

**Таблица 1. Состав катализаторов Ni/NiO; NiCo/-SiOH (полученный механохимическим синтезом); Ni/-SiOH (полученный методом пропитки) по данным энергодисперсионного анализа**

Ni/NiO		NiCo/-SiOH		Ni/-SiOH	
Элемент	Ат.%	Элемент	Ат.%	Элемент	Ат.%
O	39.879	O	72.45	O	68.452
Ni	58.447	Si	20.263	Si	22.595
Mg	1.674	Ni	5.83	Ni	8.953
		Co	1.457		

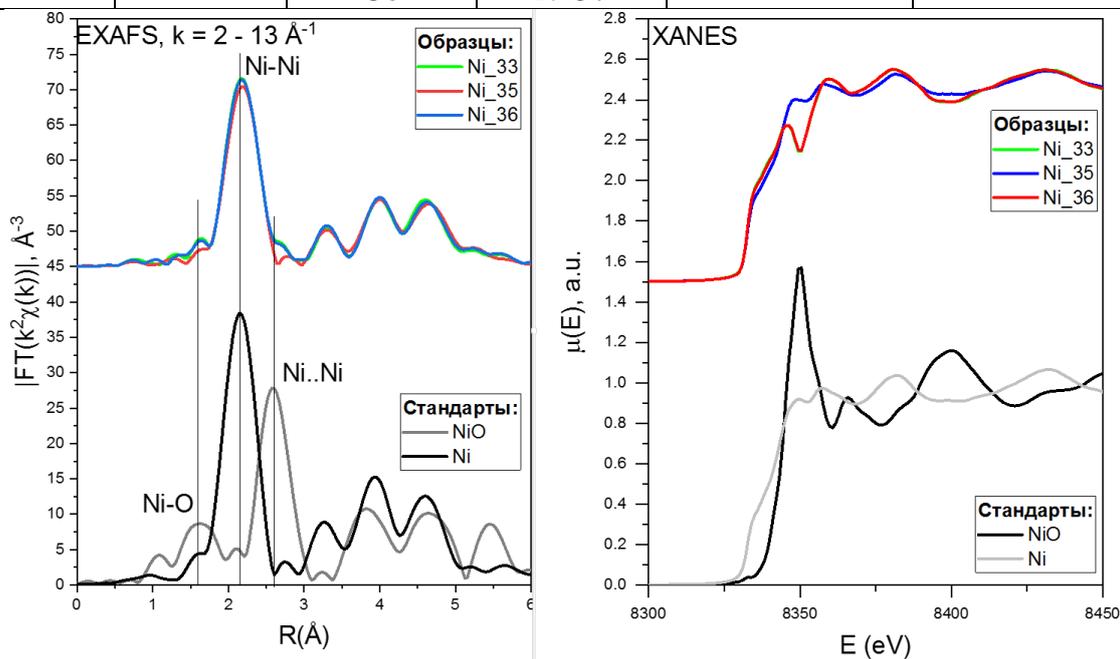


Рисунок 1. XANES и EXAFS спектры для катализаторов на основе никеля и кобальта (K-край Ni). 33 – Ni/NiO; 35 – NiCo/-SiOH (полученный механохимически); 36 – Ni/-SiOH (полученный методом пропитки)

Анализ данных рисунка 1 показал, что во всех трёх образцах никель представляет собой восстановленный металл. Судя по высоте пиков Фурье-

трансформанты EXAFS, которые ниже, чем у стандарта, металл – нанодисперсный. К сожалению, XANES для двух образцов оказался испорчен, из-за флуоресценции или брегговскими пиками, но на EXAFS это не отразилось.

Результаты моделирования EXAFS представлены в таблице 2.

Таблица 2. Первая координационная сфера металлического Ni

Образец	КЧ Ni-Ni	$R_{Ni-Ni}, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	R-фактор, %
Фольга Ni	12	$2.461 \pm 0.005$	0.0057	0.4
33 (Ni/NiO)	$8.2 \pm 1.7$	$2.484 \pm 0.008$	0.0057	2.2
35 (NiCo/SiO <sub>2</sub> )	$8.7 \pm 0.3$	$2.486 \pm 0.006$	0.0063	0.1
36 (Ni/SiO <sub>2</sub> )	$8.3 \pm 1.7$	$2.484 \pm 0.013$	0.0059	2.1

Таким образом, значимых структурных различий между образцами не выявлено. Во всех случаях наблюдались наночастицы Ni с КЧ близким к 8. В работе получен большой массив данных о структуре активных центров поверхности никелевых и никель-кобальтовых катализаторов, в совокупности с комплексом данных адсорбционного и кинетического эксперимента будет возможно предложить механизмы прогнозирования активности и селективности катализаторов в реакция восстановления газообразным водородом различных классов органических соединений.

### Финансирование и 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 2023 (№20-03-460-22).*

*Авторы выражают благодарность коллективу НИЦ «Курчатовский институт».*

## «ПОРИСТАЯ» СТРУКТУРА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

*Гаркушина И.С.*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,*

*НИЦ Курчатовский институт*

[\*irin-g16@yandex.ru\*](mailto:irin-g16@yandex.ru)

Полимерные сорбенты представляют значительный интерес во многих областях промышленности, в частности очистка вод, получение высокочистых веществ, down-stream процессы биотехнологического производства, плазмсорбция. Как известно, сорбционные механизмы, реализуемые в данных процессах, основаны на межмолекулярных взаимодействиях и механизмах массопереноса, которые, в свою очередь, зависят от структуры полимера.

К сожалению, большое количество исследований описывают пористые полимеры и используют классификацию пор по UIPAC. Однако для полимеров понятие пор в их истинном значении (по определению данному М.М. Дубининым) не несет физического смысла и может рассматриваться для полимеров только как сугубо частный случай.

Полимерная матрица представляет собой сетку с ячеистой структурой, которая может быть проницаема при соблюдении размерных соотношений молекул сорбтива и ячейки полимерной матрицы. При этом именно ячейка, состоящая из цепей полимера, будет способна к взаимодействию с молекулами сорбтива, т.е. будет являться сорбционным центром. Данный молекулярный уровень зависит от химической природы, химического строения и функциональности мономеров, используемых в процессе трехмерной сополимеризации. Такие полимеры относятся к сетчатым.

Пористые же полимеры являются частным случаем. Их «пористость» представляет собой совокупность протекаемых, непротекаемых и даже закрытых «пор», которые на самом деле являются транспортными каналами между надмолекулярными структурами полимера и относятся к топологическому уровню структуры. Такие поры будут работать как сорбционные центры также только для соразмерных сорбтивов.

Поэтому при создании полимера в качестве сорбента важно учитывать ряд факторов, таких как размер и функциональность сорбтива, а также структуру полимера, которая обусловлена методом синтеза. В данном обзоре рассмотрены классификации сетчатых и пористых полимеров, методы их синтеза и их строение.



Компания «НКЦ «ЛАБТЕСТ» имеет 20-летний опыт работы в сфере поставок и обслуживания оборудования для исследования свойств пористых материалов газо-адсорбционными методами.

## АДСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- Анализаторы удельной поверхности и пористости;
- Анализаторы газовой сорбции под высоким давлением;
- Гравиметрические анализаторы адсорбции;
- Анализаторы сорбционной емкости и кривых прорыва.

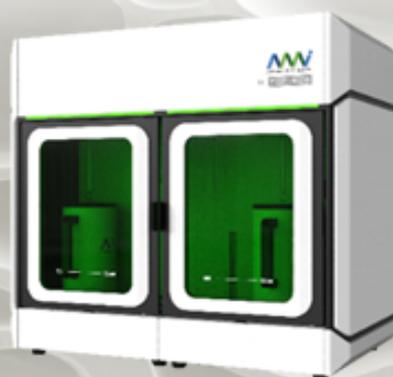
ПОСТАВКА  
ОБОРУДОВАНИЯ

ПОДБОР  
КОМПЛЕКТУЮЩИХ

ТЕХНИЧЕСКОЕ  
ОБСЛУЖИВАНИЕ

## ХЕМОСОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- Анализаторы динамической хемосорбции;
- Полупромышленные реакторные установки;
- Лабораторные микрореакторы.



**ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ ВАШИХ ОБРАЗЦОВ В НАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ!**

НАУЧНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА  
ПРОДУКЦИИ

ПРОМЫШЛЕННЫЕ  
АДСОРБЕНТЫ

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ

Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В.

*Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, г. Улан-Удэ, Россия  
[shan@binm.ru](mailto:shan@binm.ru)*

Применение природных сорбентов позволяет значительно повысить экономическую эффективность сорбционных технологий водочистки благодаря их доступности, относительной дешевизне и возможности вторичной переработки. Бентонитовые глины, являясь эффективными катионообменниками, широко используются для очистки воды от катионов тяжелых металлов и органических катионов. В настоящее время актуальной задачей является разработка сорбентов на основе природных глинистых минералов, способных удалять из воды анионные загрязняющие вещества. В качестве сорбентов большой интерес представляют материалы со слоисто-столбчатой структурой, синтезируемые путем интеркалирования полиоксокомплексов металлов между силикатными слоями набухающих глин, к которым относится монтмориллонит, преобладающий минерал в составе бентонитовой глины [1]. Материалы данного типа характеризуются стабильной нанопористой структурой, большей удельной поверхностью и большим количеством сорбционных центров по сравнению с природной глиной. В данной работе был получен Al-модифицированный монтмориллонит из бентонитовой глины (Мухорталинское месторождение, Россия) в результате обмена межслоевых катионов на полиоксокатионы алюминия, из которых около 80% были представлены в виде тридекамера  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  [2]. Синтезированный материал был прогрет в течение 2 ч при 500°C и охарактеризован методами РФА, химического анализа, ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота.

Адсорбционные свойства материала изучали в водных растворах, используя в качестве адсорбатов основной (метиленовый синий) и кислотные (хромовый сине-черный, конго красный, оранжевый-4) органические красители, фосфат натрия, хлорид натрия и анионные поверхностно-активные вещества (додецилсульфат

натрия и сульфат). Модифицирование алюминием привело к снижению сорбционной емкости в отношении основного красителя и значительному увеличению адсорбционных свойств в отношении анионов (хлорид, фосфат). Увеличение анионообменной способности глины после модифицирования наблюдалось также в адсорбции кислотных красителей и анионных ПАВ, что было обусловлено увеличением удельной поверхности и числа сорбционных центров Al-OH. Закономерности адсорбции кислотных красителей, которые важны для практического применения, были изучены на примере азокрасителя оранж-4, широко используемого для окрашивания изделий текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Параметрами, влияющими на адсорбцию, были pH, начальная концентрация красителя, загрузка сорбента и температура. Анализ результатов по равновесию и кинетике адсорбции с применением математических моделей показал, что изотерма адсорбции красителя удовлетворительно описывается моделью Фрейндлиха, кинетика подчиняется модели псевдо-второго порядка [3]. Согласно значениям термодинамических параметров адсорбция красителя на Al-модифицированном монтмориллоните является самопроизвольным эндотермическим процессом. Синтезированный сорбент представляет интерес для использования в технологиях очистки окрашенных сточных вод.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проект №0273-2021-006).*

### **Литература**

1. В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойства (Геос, Москва, 2013), с. 578.
2. S. Bi, C. Wang, Q. Cao, C. Zhang, Coord. Chem. Rev. (2004) **248**, 441.
3. E.D. Revellame, D.L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, M.E. Zappi Clean. Eng. Technol. (2020) **1**, 100032.

# ВПЕРЕД В ПРОШЛОЕ! МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ НА БАЗЕ ЗИКЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТРЕПЕЛОВ И ОПОК. ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ревенко В.В.

ООО «Завод отбеливающих земель Сорбент»,  
249340, Калужская область, город Жиздра, Россия  
[sorbent@zikeevo.su](mailto:sorbent@zikeevo.su)

Завод отбеливающих земель «Сорбент» был построен в 1947 году на базе Зикеевского месторождения трепелов и опок в Калужской области для обеспечения нужд отечественной промышленности в высококачественных и эффективных технических сорбентах.

Высокие сорбционные способности обеспечиваются за счет уникального сочетания химико-минералогического состава трепелов с такими физическими характеристиками, как высокая удельная поверхность и селективная катионообменная способность. Поскольку предприятие являлось единственным в СССР, накоплен огромный опыт применения сорбентов в таких отраслях, как очистка и рафинирование технических и растительных масел, очистка дизельного топлива, производство кормовых добавок для сельскохозяйственных животных, очистка промышленных стоков и жидких радиоактивных отходов, дезодорирование и реабилитация почв после аварии на Чернобыльской АЭС, производство гигиенических наполнителей, отбеливание парафинов, жиров, фильтрование соков, вина, пива и многих других.

Физические характеристики: насыпная плотность г/л, фракция 50-200 мкм – 500-560; влажность – 6 %; удельная площадь поверхности (по БЭТ) м<sup>2</sup> /гр – 120; пористость – 40-45%; эффективный диаметр пор – 7-10 нм; объем пор по бензолу, м<sup>3</sup> /кг – 0,25-0,35; объем пор по толуолу, м<sup>3</sup> /кг – 120-150; водостойкость – 98-99; кислотность, в мг КОН/гр – 3,0; маслостойкость, гр/100 гр – 106; рН (ISO 787-9) – 5,5; виброизнос – 1-1,5

Химический состав: SiO<sub>2</sub> 83.8 % ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.18 % ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.79 % ; K<sub>2</sub>O 0.90 % ; CaO 0.46 % ; TiO<sub>2</sub> 0.32 % ; Na<sub>2</sub>O 0.04 % ; MgO 0.84 %

Комплексные научно-экспериментальные исследования сорбционных свойств трепелов и опок велись, в частности, такими предприятиями и научно-исследовательскими центрами, как: ВНИИ экономики минерального сырья и недропользования, г. Калуга; ЦНИИ геологии нерудных полезных ископаемых, г. Казань; ФГБОУ ВО Кубанский Государственный Технологический Университет; ФГБОУ Всероссийский институт животноводства (ВИЖ), г. Москва; ВНИИ сельскохозяйственной

радиологии и агроэкологии, г. Обнинск; Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти; Калужское отделение Тимирязевской Академии сельского хозяйства; Национальный исследовательский Томский политехнический университет; Институт катализа Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск и другими.

Следует отметить, что в настоящее время потребности российской масложировой индустрии и других отраслей в высококачественных сорбентах, в частности, производства кормовых добавок и премиксов для сельскохозяйственных животных, на 100 % обеспечиваются за счет импорта. Перспективы применения российских сорбентов сопоставимых качественных характеристик очевидны за счет значительно более низкой стоимости как самой добычи, так и сокращения логистических и операторских затрат (до 500 %).

После реконструкции производственного комплекса ООО «Завод отбеливающих земель Сорбент» возобновил выпуск традиционных видов продукции - сорбентов марок М-80, М-200, Д-1, Д-2, Д-4.

Ведётся ряд научно-исследовательских работ по различным технологиям активации сорбентов с целью оптимизации параметров селективной сорбции.

## АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА MOF Y-BTC

**Мельник О.Е.<sup>1</sup>, Князева М.К.<sup>2</sup>, Школин А.В.<sup>2</sup>, Гринченко А.Е.<sup>2</sup>, Фомкин А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.  
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,  
119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 51.*

<sup>2</sup>*Институт 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](mailto:knyazeva.mk@phychе.ac.ru)*

Водород – самый распространенный элемент на Земле, является экологически чистым источником энергии. Прогресс использования водорода зависит от разработки новых материалов, которые могут поглощать и безопасно хранить большое количество водорода при рабочих температурах и давлениях [1].

В настоящее время перспективными адсорбентами для поглощения энергетических газов, например, метана, водорода и др., считаются металлоорганические каркасные структуры, MOF (metal-organic frameworks) - класс гибридных материалов, которые образуют объемную каркасную пористую структуру из ионов металлов и связывающих их, органических лигандов. Основными отличительными характеристиками MOF являются большие значения площади поверхности и объемов микропор. Основные закономерности адсорбции газов хорошо описываются адсорбционной Теорией объемного заполнения микропор ТОЗМ [2].

В работе, навеску гексагидрата нитрата иттрия ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $m_{соли}$ ) и 1,3,5 – бензолтрикарбоновой кислоты ( $C_9H_6O_6$ ,  $m_{к-ты}$ ) растворяли в объеме смешанного растворителя N,N-диметилформамида ( $C_3H_7NO$ , ДМФА,  $V_{DMFA}$ ) и воды ( $H_2O$ ,  $V_{воды}$ ). После приливания по каплям раствора кислоты к раствору соли к смеси добавляли раствор уксусной кислоты ( $CH_3COOH$ ,  $V_{ук}$ ). Затем раствор перемешивали магнитной мешалкой в течение 3 часов, при температуре  $\sim 120^\circ C$ . После чего получившийся осадок вместе с остатками растворителя переносили в герметизированный автоклав и помещали в печь на  $\sim 24$  часа, при температуре синтеза (t). Образец промывали подогретым ДМФА 150±10 мл ( $70^\circ C$ ). После промывки образец сушили с естественной вентиляцией в течение суток при комнатной температуре, а затем в сушильном вентилируемом шкафу при

температуре 120°C, так же в течение суток. Полученные образцы отличались разным мольным соотношением металла и лиганда (M:L), температурой синтеза, добавлением разного количества растворителей ДМФА, воды, а также уксусной кислоты (УК). Одномолекулярные кислоты, такие как уксусная кислота, используются для контроля синтеза MOF, с их помощью можно регулировать размер микропор и свойства поверхности. При синтезе MOF большое количество кислоты в дополнение к линкерным молекулам может снизить скорость кристаллизации MOF, что может влиять на пористость структуры [3]. Параметры условий синтеза и рассчитанные структурно-энергетические характеристики (СЭХ) по уравнениям ТОЗМ, Кельвина и БЭТ для образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры синтеза и структурно-энергетические характеристики образцов MOF Y-BTC.

№	m <sub>соли</sub> , г	m <sub>к-ты</sub> , г	M:L	V <sub>ДМФА</sub> , мл	V <sub>воды</sub> , мл	V <sub>УК</sub> , мл	t, °C	W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> / г	x <sub>0</sub> , нм	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Выход, %
1	0,423	0,108	2:1	5	5	-	110	0,34	0,36	820	27
2	0,422	0,214	1:1	5	5	-	110	0,32	0,31	640	46
3	0,421	0,210	1:1	8	4	6	130	0,35	0,36	810	52
4	0,420	0,209	1:1	8	4	-	130	0,39	0,44	830	54
5	0,420	0,210	1:1	8	4	10	130	0,2	0,45	420	28
6	0,420	0,209	1:1	4	8	-	130	0,32	0,41	710	50
7	0,190	0,106	1:1	4	4	-	105	0,36	0,32	730	54
8	0,843	0,420	1:1	4	4	6	130	0,32	0,31	640	54
9	0,420	0,210	1:1	8	4	15	130	0,02	0,34	40	19
10	0,420	0,209	1:1	4	4	-	130	0,29	0,36	700	30
11	1,267	0,326	2:1	5	5	-	110	0,4	0,43	840	26

Как следует из таблицы 1, синтезированные образцы имеют удельный объем микропор W<sub>0</sub> в диапазоне 0,20-0,40 см<sup>3</sup>/г; удельную площадь поверхности S<sub>БЭТ</sub> – 710-830 м<sup>2</sup>/г; полуширину микропор x<sub>0</sub> – 0,36-0,43 нм.

Анализируя данные таблицы 1 можно сделать следующие выводы:

1) Мольное отношение металла к лиганду 1:1 (образец 2). обеспечивает больший выход продукта, чем 2:1 (образец 1). Однако выход продукта также зависит от добавления УК и при ее избытке наблюдается снижение для образцов 5, 9.

- 2) Добавление объема воды в 2 раза больше, чем ДМФА при синтезе образца 6 влияет на увеличение выхода продукта по сравнению с образцом 10, в котором объем воды и ДМФА равный при одинаковых остальных условиях синтеза MOF.
- 3) При этом необходимо соблюдать соотношение ДМФА и воды на стадии растворения (пример 4 и 6), так как большое количество  $H_2O$  приводит к образованию структуры с более широкими порами из-за чего объем микропор снижается.
- 4) Образец 3 обладает меньшей площадью поверхности, чем 11, но при этом имеет более высокие значения адсорбции водорода при низких давлениях (рисунок 1), обусловленные добавлением уксусной кислоты. В связи с тем, что уксусная кислота является активатором окислительных процессов в органических соединениях, структура MOF получается более развитой.
- 5) При синтезе образца 9 добавили избыток уксусной кислоты, в результате чего сильно снизилась скорость кристаллизации MOF и это отрицательно повлияло на формирование пористой структуры, что подтверждается низким значением площади поверхности по сравнению с образцом 5, в котором кислоты меньше при остальных одинаковых условиях, что говорит об необходимости умеренного добавления УК.

Измерение адсорбции водорода выполняли в интервале давлений от 0,1 Па до 100 кПа при температуре 77 К на полуавтоматической адсорбционной весовой установке [4]. Результаты исследования на Y-BTC представлены на рисунке 1, здесь же приведены, для сравнения, данные по адсорбции водорода на MOF с тем же лигандом – BTC, но с другими металлами (Ce, Fe, Al), синтезированных в лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН по методикам без добавления УК [5].

Из рисунка 1 следует, что иттриевые образцы с металлом Y превосходят MOF, синтезированные с другими металлами. Адсорбция водорода составляет 2.8 %масс при 77 К, 100 кПа. Образец 3 MOF Y-BTC (с добавлением уксусной кислоты) лучше сорбирует водород, чем образец 11 (без добавления уксусной кислоты).

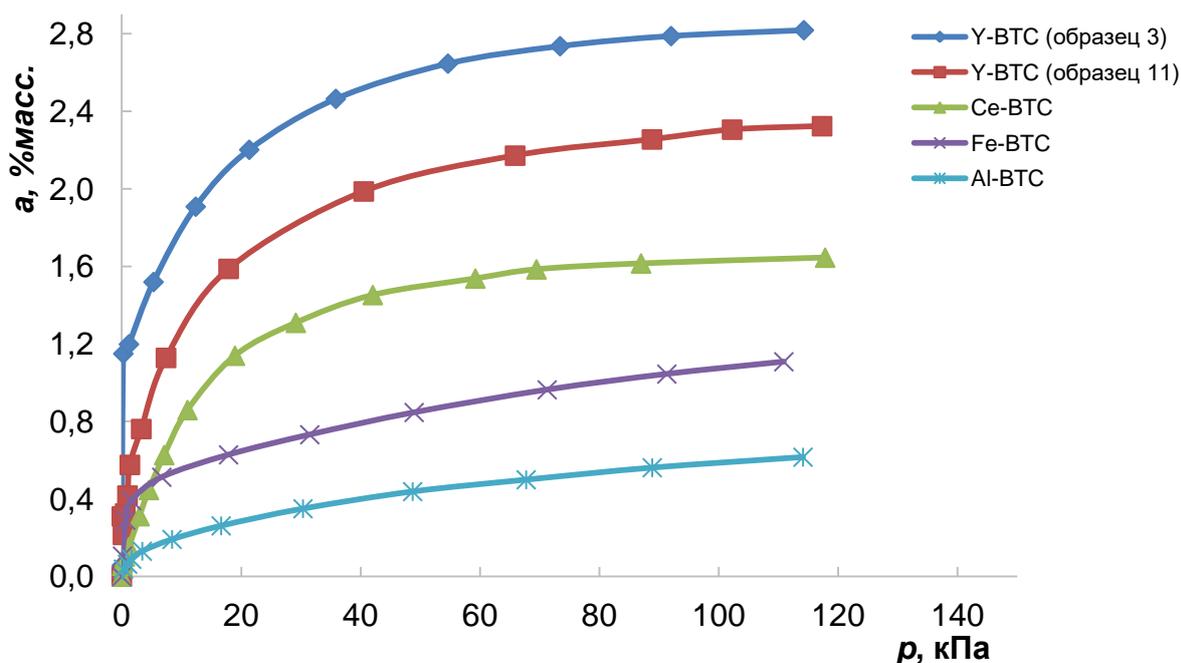


Рис. 1. Зависимость адсорбции водорода от давления при температуре 77К на МОФ Y-BTC в сравнении с образцами, синтезированными на основе других металлов (экспериментальные данные).

### Список литературы

1. Siddhartha K. Purkaystha и Ankur K. Guha., International journal of hydrogen energy, V. 47, pp. 39917-39930, 2022.
2. М. И. Баркова, «Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров» 2014. Xinbo Zhao, Fan Bu, Xiaohui Jiang, Yunpeng Luo, Liangmin Yu., «Acetic acid-conditioned synthesis and characterization of semi-amorphous Ti-BDC with enhanced photocatalytic performance» Materials Research Bulletin. V. 168, pp. 112462, 2023.
3. Shkolin A.V., Fomkin, A.A., «Measurement of Carbon-Nanotube Adsorption of Energy-Carrier Gases for Alternative Energy Systems» *Measurement Techniques.*, V. 61, pp. 395-401, 2018.
4. A.Y. Tsivadze, O. E. Aksyutin, A. G. Ishkov et al. Metal-organic framework structures: adsorbents for natural gas storage. Russian Chemical Reviews. V. 88, no. 9. pp. 925–978, 2019.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

*Раенко Д.Д.<sup>1</sup>, Попов И.В.<sup>1</sup>, Чугреев А.Л.<sup>1</sup>, Бесли Е.Н.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Лаборатория сорбционных процессов, ИФХЭ РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*School of Chemistry, University of Nottingham, Ноттингем, Великобритания*  
[dmiraenko@gmail.com](mailto:dmiraenko@gmail.com)

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это новый и интенсивно исследуемый класс сорбционных материалов, привлекающий внимание благодаря высокой адсорбционной способности, широкому интервалу возможных размеров пор (5 – 30 Å), селективности и относительной синтетической доступности. В настоящее время активно исследуются применения МОКП в качестве адсорбентов для транспортировки и хранения газов, катализаторов, а также оптических, магнитных и электрорезистивных сенсоров.

Экспериментальный подход к изучению МОКП и поиску материалов этого класса, обладающих искомыми физико-химическими характеристиками, представляется эффективно невозможным в силу огромного и плохо систематизированного пространства теоретически возможных соединений. Так, базы данных CoREMOF, CSD, hMOF и Товассо, содержащие как реально синтезированные, так и гипотетические структуры, насчитывают более 160 тысяч различных структур МОКП, в связи с чем становятся актуальными расчётные исследования, направленные на изучение их пространственной и электронной структуры и разработка вычислительного метода, который позволил бы провести скрининг этих структур для выявления тех из них, которые подходят для применения в том или ином качестве.

Целью данной работы являлась проверка применимости полуэмпирических методов нового поколения к расчету электронной структуры лигандов и d-оболочек ионов металлов в МОКП. В соответствии с предложениями, высказанными в работе [1], понятие полуэмпирического подхода рассматривается в более широком смысле, а именно включает использование теоретико-химических представлений о структурных единицах электронных систем соединений — обобщенных хромофорах. Под *обобщенными хромофорами* понимаются

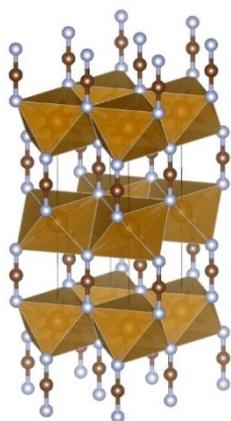
экспериментально наблюдаемые и эмпирически обоснованные группы электронов:  $\sigma$ -связи,  $\pi$ -сопряженные системы, d-оболочки атомов металлов и т. п. Теоретической основой разделения квантовомеханической системы на части является теория групповых функций [2]. Основанные на понятии об обобщенных хромофорах методы были ранее успешно применены для моделирования органических соединений [3] и комплексов переходных металлов [4]. Благодаря малости рассматриваемых подсистем и применению в полуэмпирической параметризации (в стандартном смысле) исследуемый подход обладает линейной вычислительной сложностью.

В данной работе разработаны и протестированы вычислительные модули и программы для расчётной библиотеки `cartesius_fort` [5], реализующие методы:

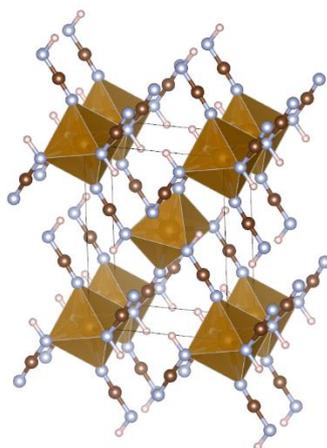
- 1) расчета решеточных сумм Маделунга по методу Эвальда;
- 2) полного конфигурационного взаимодействия в базисе таблиц Юнга;
- 3) расчета параметров Мёссбауэровских спектров;
- 4) самосогласованного поля и строго локальных геминалей.

В первой части работы гибридным методом эффективного гамильтониана кристаллического поля / самосогласованного поля [4,6] в базисе кристаллических орбиталей проведен расчет низкомолекулярных аналогов МОКП (Mn,Fe,Co,Ni)NCN (Рис. 1а) и (Fe,Co,Ni)(HNCN)<sub>2</sub> (Рис. 1б.) и реалистичных МОКП (Fe,Co,Ni)-MOF-74 (Me<sub>2</sub>(dobdc), dobdc = 2,5-диоксотерефталевая кислота, Рис. 1в.). Показано, что расчёт таким методом позволяет получить правильные спиновые состояния d-оболочки переходного металла во всех исследованных случаях.

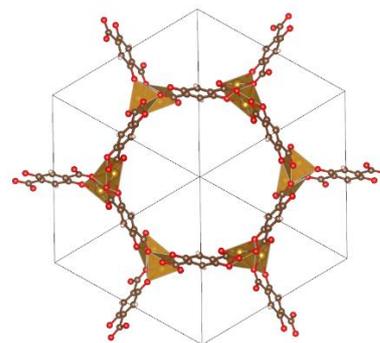
Во второй части работы было реализовано разделение системы электронов МОКП на обобщенные хромофоры:  $\sigma$ -связи,  $\pi$ -сопряженные системы, ближайšie координационные сферы переходного металла и d-оболочки переходных металлов [3]. Представлено первое применение этого метода для расчёта как кристаллических систем, так и систем, содержащих органический лиганд и открытую d-оболочку. Показано, что с его помощью можно правильно определить спин основного состояния d-оболочки железа в FeNCN. Сравнение полученных результатов с известными литературными данными представлено в Таблице 1.



**Рис. 1а.**  
Кристаллическая структура кабродиимидов (Fe,Co,Ni)NCN.



**Рис. 1б.** Кристаллическая структура гидроцианамидов (Fe,Co,Ni)(HNCN)<sub>2</sub>.



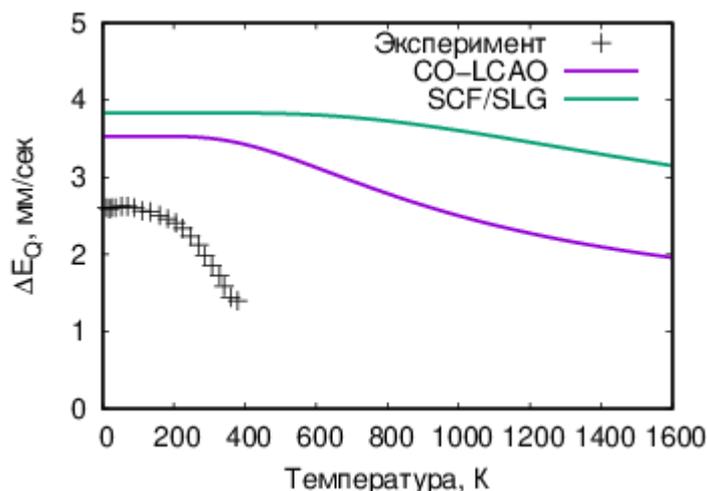
**Рис. 1в.** Примитивная ячейка (Fe,Co,Ni)-MOF-74.

**Таблица 1.** Энергии (эВ), полученные по методу CO-LCAO, по методу SCF/SLG и в кластерном приближении [7], многоэлектронных состояний d-оболочки железа в FeNCN.

Симметрия	CO-LCAO	SCF/SLG	Кластерное приближение [7]
<sup>5</sup> A <sub>1</sub>	0	0	0
<sup>5</sup> E	0.14	0.28	0.03
	0.14	0.28	0.03
<sup>5</sup> E	1.17	0.94	0.83
	1.19	0.94	0.95
<sup>3</sup> E	1.76	2.26	1.93
	1.80	2.26	1.94
<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	1.89	2.19	1.97
<sup>3</sup> E	2.05	2.48	2.25
	2.18	2.48	2.27
<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.09	2.88	2.46

По причине отсутствия в литературе экспериментальных данных об оптическом спектре d-оболочки железа в FeNCN, было проведено сравнение температурной зависимости квадрупольного расщепления  $\Delta E_Q$  в Мёссбауэровских спектрах ядер <sup>57</sup>Fe. Экспериментальные [8] и рассчитанные из данных, полученных по методам CO-LCAO и SCF/SLG, температурные зависимости  $\Delta E_Q$  приведены на Рис. 2. Полученный результат позволяет заключить, что последовательность состояний d-оболочки железа в FeNCN воспроизведена правильно, а настоящая энергия первого

возбужденного состояния составляет около 0.06 эВ. Предполагается, что источником ошибки является выбор полуэмпирической параметризации CNDO/2, использовавшейся для проведения пилотных расчётов. В дальнейшем планируется внедрить в библиотеку *cartesius\_fort* параметризацию SINDO1, показавшую лучшую сходимость с экспериментом [7].



**Рис. 2.** Температурная зависимость квадрупольного расщепления  $\Delta E_Q$  в Мёссбауэровских спектрах на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  для FeNCN.

### Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 23-23-00161.

### Литература

1. A.L. Tchougréeff, "New Generation of Semiempirical Methods Based on Group Function Approximation", *J. Struct. Chem* 48 (2007), pp. S39--S62.
2. Tchougréeff A. L. *Hybrid Methods of Molecular Modeling*. Springer, 2008.
3. M.B. Darkhovskii, A.M. Tokmachev, A.L. Tchougréeff. MNDO parameterized hybrid SLG/SCF method as used for molecular modeling of Zn(II) complexes. *Int. J. Quant. Chem.* 106 (2006) 2268-2280.
4. A.V. Soudackov, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin. Electronic structure and optical spectra of transition metal complexes by the effective Hamiltonian method. *Theor. Chim. Acta* 83 (1992) 389-416.
5. Tchougréeff, Andrei L. "cartesius fort-object fortran Library for Chemistry and Materials Science." *International Conference on Computational Science and Its Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2019.
6. I. Popov, E. Plekhanov, A.L. Tchougréeff, E. Besley. Effective Hamiltonian of Crystal Field Method for Periodic Systems Containing Transition Metals. *Mol. Phys.* (2022) e2106905.
7. A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski, "d-d Spectra of Transition-Metal Carbodiimides and Hydrocyanamides as Derived from Many-Particle Effective Hamiltonian Calculations", *The Journal of Physical Chemistry A* 115, 17 (2011), pp. 4547-4552.
8. M. Herlitschke *et al.*, "Magnetism and lattice dynamics of FeNCN compared to FeO", *New J. Chem.* 38, 10 (2014), pp. 4670--4677.

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ U(VI) ИЗ ЖИДКИХ СРЕД КОМПОЗИТНЫМИ МАГНИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА Zn-Al-СДГ И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

*Иванов Н.П.<sup>1</sup>, Мармаза П.А.<sup>1</sup>, Расторгуев В.Л.<sup>1</sup>,  
Писарев С.М.<sup>1</sup>, Драньков А.Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10  
[ivanov.np@dvfu.ru](mailto:ivanov.np@dvfu.ru)*

Актуально научно-исследовательской проблемой является разработка эффективных сорбционных материалов, которые способны производить селективную очистку жидких радиоактивных отходов (ЖРО) начального этапа ядерного топливного цикла (ЯТЦ) от радионуклидов урана U(VI) [1].

В качестве сорбентов, способных извлекать радионуклиды урана из жидких сред в ряде работ предлагается использование слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Механизмами адсорбции урана на СДГ являются комплексобразование и соосаждение в карбонатной форме в межслоевом пространстве [1].

Использование магнитных композитных материалов в качестве сорбентов облегчает задачу отделения твердой фазы от растворов. Известно применение магнитных композитов на основе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и СДГ для извлечения I<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, а также Au(III), Ir(IV) [2-5]. Однако, в большинстве опубликованных работ не установлено, как соотношение масс магнитных наночастиц и сорбирующей фазы влияет на важнейшие свойства композитного материала.

Целью данной работы является получение магнитного сорбционного материала на основе магнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Zn-Al-СДГ и исследование его сорбционных и эксплуатационных свойств в зависимости от соотношения массы сорбирующей и магнитной фракции. В ходе выполнения работы был получен ряд образцов с различным массовым соотношением Zn/Fe = 16, 28, 40 и определены значения их сорбционной емкости в отношении U(VI), показателей селективности в модельном растворе грунтовых вод, гидромеханической прочности, а также изучена морфология поверхности (СЭМ), элементный состав (ЭДС и РФ), фазовый состав (РФА), площадь удельной поверхности (БЭТ на основании данных

низкотемпературной адсорбции  $N_2$ ), размеры и форма пор (DFT и ВЖ), термическая устойчивость (ТГА), магнитные свойства (VSM).

Синтез магнитного композитного сорбента включал следующие этапы: (i) осаждение наночастиц  $Fe_3O_4$  с помощью  $NH_4OH$ ; (ii) диспергирование  $Fe_3O_4$  в растворе  $ZnCl_2$  и  $AlCl_3$ ; (iii) осаждение СДГ на поверхности наночастиц  $Fe_3O_4$  с помощью  $NaOH$ .

Адсорбцию урана производили из растворов нитрата уранила  $UO_2(NO_3)_2$  в дистиллированной воде в режиме статической сорбции в течение 24 ч (соотношение фаз  $V/m = 1:1000$  г/мл). Определение концентрации урана производили спектрофотометрически по изменению оптической плотности в присутствии Арсеназо III на приборе UNICO 1201 (UNICO, США) при длине волны 656 нм.

Сравнительная характеристика полученных композитных материалов приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика магнитных сорбционных материалов на основе  $Fe_3O_4$  и Zn-Al-СДГ с различным соотношением Zn/Fe

Материал (массовое соотношение Zn/Fe)	$S_{БЭТ}$ , $m^2/g$	$Q(U(VI))$ , мг/г	$K_d(U(VI))$ , мл/г в модельном р-ре грунт. воды	Гидромех. прочн., %	Массовое содержание ZnO, %	$M_s$ , эме/ г
$Fe_3O_4/СДГ$ - 16	40,08	268,65	50718	93,46	62,17	3,62
$Fe_3O_4/СДГ$ - 28	40,03	265,17	221486	77,31	40,41	2,19
$Fe_3O_4/СДГ$ - 40	41,20	227,91	302805	81,96	34,53	1,54
СДГ	49,48	-	-	81,74	52,31	-

Согласно данным, представленным в Таблице 1, площадь удельной поверхности и сорбционная емкость по отношению к  $U(VI)$  незначительно изменяется при вариации соотношения Zn/Fe. Коэффициенты распределения  $K_d(U(VI))$  в модельном растворе грунтовых вод были выше для материала  $Fe_3O_4/СДГ$ -40, однако при этом степень очистки раствора для всех полученных материалов превышала 97 %. Наиболее важным наблюдением мы считаем

значительное изменение гидромеханической прочности у образцов с различным содержанием магнитных наночастиц.

В результате проведенных исследований установлено, что оптимальным является массовое соотношение  $Zn/Fe = 16$ . При соответствующем содержании магнитных наночастиц в матрице сорбента гидромеханическая прочность увеличивается на 62 %. Сорбционная емкость для сорбента  $Fe_3O_4/СДГ-16$  равна 268,65 мгU(VI)/г, что сравнимо с лучшими аналогами в области магнитных сорбентов для удаления урана. Магнитный композитный материал на основе СДГ и магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$  является перспективным сорбентом для очистки жидких сред от радионуклидов урана.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № FZNS-2023-0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов, адаптивных для ядерных и радиационных технологий».*

### **Литература**

1. J. Tu, X. Peng, S. Wang, C. Tian, H. Deng, Z. Dang, G. Lu, Z. Shi, and Z. Li Effective capture of aqueous uranium from saline lake with magnesium-based binary and ternary layered double hydroxides. Science of the Total Environment (2019) **677**, 556.
2. N.R. Biata, S. Jakavula, G.P. Mashile, A. Nqombolo, R.M. Moutloali, P.N. Nomngongo Recovery of gold(III) and iridium(IV) using magnetic layered double hydroxide ( $Fe_3O_4/Mg-Al-LDH$ ) nanocomposite: Equilibrium studies and application to real samples. Hydrometallurgy (2020) **197**, 105447.
3. I. Jung, Y. Jo, S. Han, J. Yun Efficient removal of iodide anion from aqueous solution with recyclable core-shell magnetic  $Fe_3O_4@Mg/Al$  layered double hydroxide (LDH). Science of the Total Environment (2020) **705**, 135814.
4. W. Qiao, H. Bai, T. Tang, J. Miao, Q. Yang Recovery and utilization of phosphorus in wastewater by magnetic  $Fe_3O_4/Zn-Al-Fe-La$  layered double hydroxides(LDHs). Colloids and Surfaces A (2019) **577**, 118.

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Cs(I) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Si/Al

*Иванов Н.П.<sup>1</sup>, Нехлюдова Е.А.<sup>2</sup>, Ярусова С.Б.<sup>2</sup>, Шичалин О.О.<sup>1</sup>, Драньков А.Н.<sup>1</sup>, Майоров В.Ю.<sup>1</sup>, Федорец А.Н.<sup>1</sup>, Шкуратов А.Л.<sup>1</sup>, Шлык Д.Х.<sup>2</sup>, Папынов Е.К.<sup>1</sup>, Гордиенко П.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022, Владивосток, Россия*  
[ivanov.np@dvfu.ru](mailto:ivanov.np@dvfu.ru)

Разработка сорбентов для селективного извлечения радионуклидов Cs(I) из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и других жидких радиоактивных отходов (ЖРО) конечных этапов ядерного топливного цикла (ЯТЦ) является важной задачей, стоящей перед мировым научным сообществом [1].

Синтетические и природные алюмосиликаты (цеолиты) имеют ряд преимуществ перед аналогичными материалами: (i) превосходную площадь удельной поверхности и сорбционную емкость за счет обилия полостей и каналов в пористой структуре алюмосиликатов; (ii) селективность к ионам Cs<sup>+</sup>; (iii) возможность последующей иммобилизации адсорбированных радионуклидов в прочных керамических или стеклоподобных матрицах [1].

Возможности использования рентгеноаморфных алюмосиликатов для извлечения ионов Cs<sup>+</sup> были изучены нами в предыдущих работах [2-4]. Наноструктурированный алюмосиликат калия KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> обладает большой площадью удельной поверхности 154 м<sup>2</sup>/г и высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам Cs<sup>+</sup> (в растворе без солевого фона q(Cs) = 3,7 ммоль/г) [2]. Керамические матрицы на основе наноструктурированного KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, полученные методом искрового плазменного спекания (ИПС), соответствовали всем показателям качества, регламентируемым ГОСТ Р 50926-96 [2]. Ранее также было установлено, что соотношение Si/Al значительно влияет на структурно-дисперсные и сорбционные характеристики рентгеноаморфных алюмосиликатов калия [3]. При использовании соотношения Si/Al = 2, достигается сорбционная емкость q(Cs) = 563,92 мг/г [3]. В работе [4] было проведено сравнение алюмосиликатов калия и натрия, полученных путем переработки рисовой соломы. Установлено, что сорбционная способность по

отношению к ионам цезия у алюмосиликата натрия (123,7 мг/г) несколько выше, чем у алюмосиликата калия (109,3 мг/г). Алюмосиликаты калия и натрия характеризуются высокими кинетическими параметрами: через 1 мин степень извлечения ионов  $\text{Cs}^+$  превышает 90%.

Научный интерес представляет выявление закономерностей изменения сорбционных характеристик вышеуказанных соединений на основании исследования модельных алюмосиликатов натрия с различным соотношением Si/Al.

Целью данной работы является синтез ряда наноструктурированных алюмосиликатов натрия с различным соотношением Si/Al, определение площади удельной поверхности, размеров пор и термической устойчивости, исследование их сорбционных свойств по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$ .

Образцы сорбентов с различным соотношением Si/Al были получены в соответствии с методикой, описанной ранее. Исследование сорбционных свойств по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$  проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400, и температуре 20°C из водных растворов хлорида цезия без солевого фона при перемешивании в течение 3 ч. Содержание ионов  $\text{Cs}^+$  определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на спектрометре Shimadzu AA-6800 (Япония). Определение удельной поверхности, объема пор, распределения пор по диаметрам образцов проводили с помощью анализатора удельной поверхности Autosorb-iQ (Quantachrome, США).

Сравнительная характеристика полученных сорбционных материалов представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика аморфных наноструктурированных алюмосиликатов натрия с различным соотношением Si/Al

Образец	Фактическое соотношение Si/Al	Площадь удельной п-ти $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Сорбционная емкость $q(\text{Cs}^+)$ , мг/г
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1,1	85.58	89,34
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	2,0	94.11	328,18
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	2,8	179.1	136,08
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	3,9	275.1	140,36
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	5,19	300.6	221,09

Как видно из таблицы 1, наибольшую сорбционную емкость из исследуемого ряда наноструктурированных алюмосиликатов натрия имеет соединение с соотношением Si/Al=2. При этом  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  не обладает наибольшей площадью удельной поверхности, но обладает отличной от других образцов пористой структурой с преобладанием мезопор.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № FZNS-2023-0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов, адаптивных для ядерных и радиационных технологий».*

*Работы по синтезу и исследованию фазового и элементного состава образцов выполнены в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0002.*

*Регистрационные номера тем в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 23-03-460-07.*

### **Литература**

1. A.I. Orlova, M.I. Ojovan. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization. *Materials* (2019) **12**, 2638.
2. S.B. Yarusova, O.O. Shichalin, A.A. Belov, S.A. Azon, I. Yu Buravlev, A.V. Golub, V. Yu Mayorov, A.V. Gerasimenko, E.K. Papynov, A.I. Ivanets, A.A. Buravleva, E.B. Merkulov, V.A. Nepomnyushchaya, O.V. Kapustina, P.S. Gordienko Synthesis of amorphous  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  for cesium radionuclide immobilization into solid matrices using spark plasma sintering technique. *Ceramics International* (2022) **48**, 3808.
3. P.S. Gordienko, I.A. Shabalin, S.B. Yarusova, Yu.A. Azarova, S.N. Somova and A.V. Perfilev Study of the Composition, Structure, and Sorption Properties of Nanostructured Aluminosilicates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* (2018) **52**, 581.
4. S.B. Yarusova, P.S. Gordienko, A.E. Panasenko, N.N. Barinov and L.A. Zemnukhova Sorption Properties of Sodium and Potassium Aluminosilicates from Alkaline Hydrolyzates of Rice Straw. *Russian Journal of Physical Chemistry A* (2019) **93**, 333.
5. P.S. Gordienko, S.B. Yarusova, I.A. Shabalin, A.B. Slobodyuk, E.A. Nekhlyudova, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, V.G. Kuryavyi, N.V. Polyakova, Yu.A. Parot'kina Synthesis of Calcium Aluminosilicates from Nanostructured Synthetic Na Zeolites and Study of Their Sorption Properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (2022) **67**, 9, 1393.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ U(VI) ИЗ ЖИДКИХ СРЕД КОМПОЗИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА ЦИНКА-АЛЮМИНИЯ И ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-НИКЕЛЯ

*Писарев С.М.<sup>1</sup>, Расторгуев В.Л.<sup>1</sup>, Иванов Н.П.<sup>1</sup>,  
Мармаза П.А.<sup>1</sup>, Драньков А.Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, Россия  
[pisarev.smi@students.dvfu.ru](mailto:pisarev.smi@students.dvfu.ru)*

Из-за роста потребности в генерации атомной энергии существует необходимость разработки эффективных сорбционных материалов, способных удалять радионуклиды урана U(VI) из жидких сред с мешающими примесями. Использование такого рода селективных сорбентов позволит увеличить экономическую эффективность предприятий начального этапа ядерного топливного цикла (ЯТЦ) [1].

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), интеркалированные ферроцианидами (ФОЦ), предложены в качестве сорбентов для извлечения U(VI) в некоторых исследованиях [2]. Благодаря высокой обменной емкости, селективности, устойчивости и возможности регенерации, использование композитов на основе СДГ и ФОЦ, крайне перспективно для удаления урана из жидких сред [2-3].

Целью данной работы является получение композитного сорбента Zn-Al-СДГ, модифицированного ФОЦ, новым способом обратного осаждения, и исследование его сорбционных свойств по отношению к U(VI) в сравнении с сорбентом, полученным известным способом прямого осаждения.

Получение Zn-Al-СДГ производили двумя методами: (i) методом прямого осаждения из раствора солей ZnCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub> действием NaOH; (ii) методом обратного осаждения при покапельном добавлении смеси солей ZnCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub> к раствору NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Модификацию с помощью ФОЦ осуществляли путем покапельного прибавления к свежеполученной суспензии СДГ раствора гексацианоферрата(II) калия (соотношения реагентов Zn<sup>2+</sup> : Al<sup>3+</sup> : [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> = 16 : 8 : 1).

Адсорбцию урана производили из растворов нитрата уранила UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в дистиллированной воде в режиме статической сорбции в течение 24 ч

(соотношение фаз  $V/m = 1:1000$  г/мл). Определение концентрации урана производили спектрофотометрически по изменению оптической плотности в присутствии Арсеназо III на приборе UNICO 1201 (UNICO, США) при длине волны 656 нм.

На Рис. 1 отображены дифрактограммы полученных образцов. Фазовый состав сорбентов представлен фазами Zn-Al-СДГ, который соответствует общей формуле  $Zn_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}$  и смешанного ФОЦ калия и цинка,  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ . На дифрактограмме материала, полученного методом обратного осаждения, наблюдали увеличение ширины пиков и уменьшение их высоты по причине уменьшения размера кристаллитов.

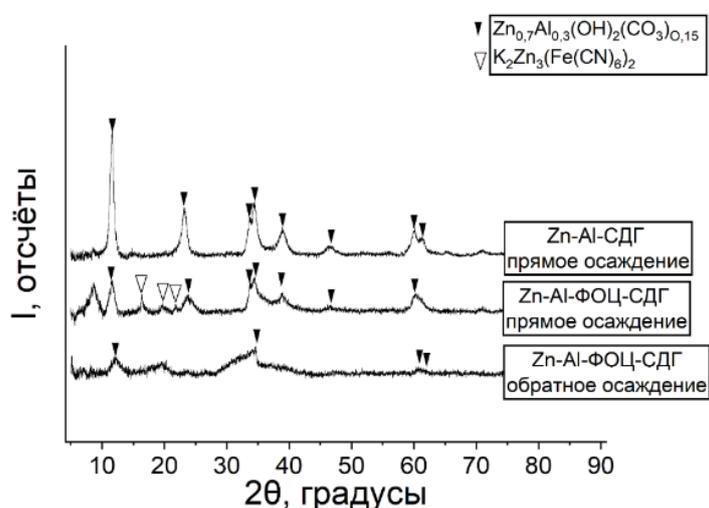


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов

В таблице 1 представлена сравнительная характеристика полученных сорбционных материалов по структурно-дисперсным характеристикам, а также по сорбционно-емкостным показателям.

Сорбционные материалы, полученные методом обратного осаждения, обладают меньшим размером кристаллитов. За счет этого происходит увеличение общей дисперсности материала, что коррелирует с ростом удельной поверхности. В свою очередь, рост удельной поверхности приводит к увеличению числа доступных сорбционных обменных центров, что приводит к повышению сорбционной обменной емкости по отношению к U(VI). Материалы, полученные методом обратного осаждения, показывают себя как более эффективные сорбенты для извлечения урана из жидких сред.

Таблица 1. Сравнительная характеристика полученных сорбционных материалов

Материал	Q(U), мг/г	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Размер кристаллитов D, нм
Zn-Al-СДГ прямое осаждение	74.29 ± 9.08	47,8	7.2 ± 2.1
Zn-Al-ФОЦ-СДГ прямое осаждение	93.70 ± 13.43	60,8	4.8 ± 1.5
Zn-Al-ФОЦ-СДГ обратное осаждение	156.70 ± 12.38	94,8	3.3 ± 2.1

### Финансирование

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № FZNS-2023–0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов, адаптивных для ядерных и радиационных технологий».*

### Литература

1. Y. Tian, Y. Wang, C. Wang, G. Zhu, L. Liu, F. Ma, H. Dong, W. Zhang, Highly efficient adsorbent for removing uranium (VI) from water based on a novel phosphate esterification hyper-cross-linked polymer. *Journal of Molecular Liquids* (2023) **386**, 122431.
2. L. Yang, B. Qiao, S. Zhang, H. Yao, Z. Cai, Y. Han, C. Li, Y. Li, S. Ma, Intercalation of salicylaldehyde into layered double hydroxide: Ultrafast and highly selective uptake of uranium from different water systems via versatile binding modes. *Journal of Colloid and Interface Science* (2023) **642**, 623.
3. Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, Б.П. Яцик, А.А. Косоруков, Извлечение U(VI) из водных сред слоистым двойным гидроксидом Zn и Al, интеркалированным гексацианоферрат(II)-ионами. *Радиохимия* (2015) **57**, 526.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ U(IV) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

*Балыбина В.А., Драньков А.Н., Савельева Н.Ю., Кокорина Н.Г., Куулар Ж.С.*

*Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, Россия  
[tarataychenko.lera@mail.ru](mailto:tarataychenko.lera@mail.ru)*

В качестве перспективных сорбционных материалов могут выступать сорбенты на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ), которые обладают уникальной слоистой кристаллической структурой, обилием активных центров сорбции, селективностью, высокими показателями удельной поверхности, что в совокупности позволяет данным материалам эффективно адсорбировать на своей поверхности тяжелые металлы, в том числе уранил-ионы [1, 2].

Представлен синтез серии сорбционных материалов на основе двойных слоистых гидроксидов Co-Fe, Ni-Fe, Zn-Ti, полученных наиболее воспроизводимым и экологичным методом гомогенного соосаждения.

На основании изображений поверхности (рис. 1) исследуемых образцов, полученных методом электронной микроскопии, установлено, что морфология поверхности образцов СДГ Co-Fe и Ni-Fe характеризуется рыхлой упорядоченной микроструктурой. Кристаллиты образца СДГ Co-Fe представляют собой слоистые зерна пластинчатой формы, которые являются характерными для структуры СДГ.

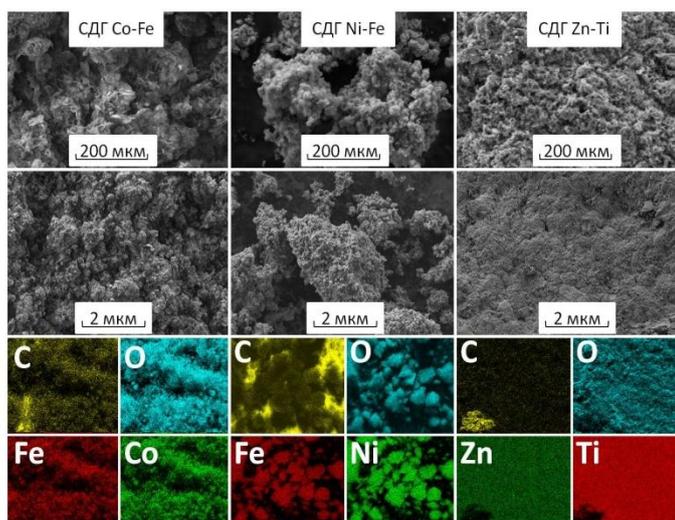


Рисунок 1 – РЭМ-изображения исследуемых образцов на основе СДГ

Согласно исследованиям DFT структура всех исследуемых образцов представлена мезопорами. Образцы СДГ Ni-Fe и Zn-Ti состоят из мезопор с  $d=5$  нм, СДГ Ni-Fe содержит также незначительное количество макропор размером  $d>50$  нм. Диаметр мезопор СДГ Co-Fe имеет широкое распределение в диапазоне 5-50 нм, наблюдается присутствие макропор в структуре образца.

Характер сорбционного процесса оценивали с помощью изотерм сорбции, полученных с использованием растворов различной концентрации  $UO_2(NO_3)_2$  в дистиллированной (рис. 2) и морской водах (рис. 3) (Амурский залив, г. Владивосток). Концентрация уранил-ионов в исходных растворах варьировалась от 30 до 150 мг/л, т:ж=1:1000, время сорбции 24 часа.

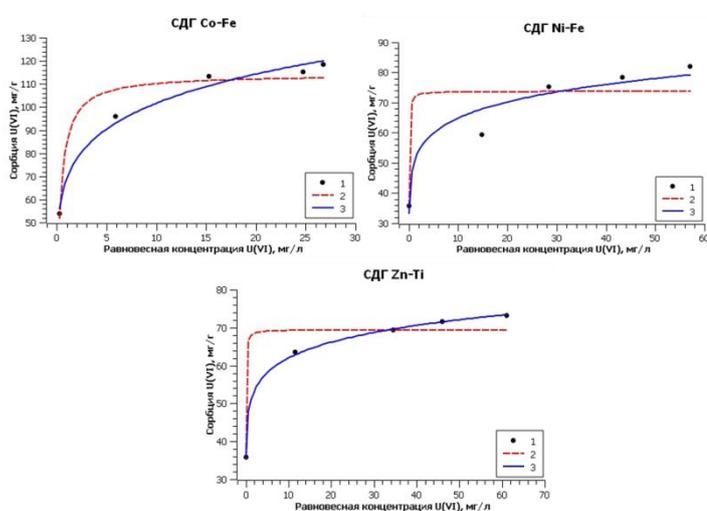


Рисунок 2 – Изотермы сорбции уранил-ионов исследуемыми образцами из дистиллированной воды

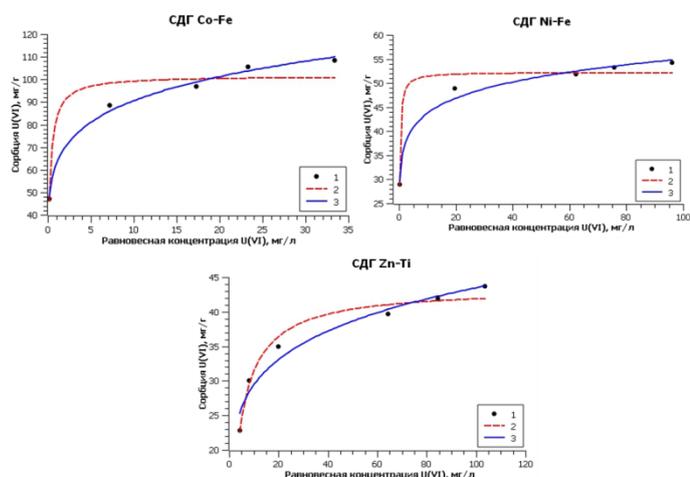


Рисунок 3 – Изотермы сорбции уранил-ионов исследуемыми образцами из морской воды

Выявлено, что наибольшим значением предельной сорбции ( $G_{\max}$ ) характеризуется образец СДГ Co-Fe (101,6 мг/г в морской воде и в 114,1 мг/г в дистиллированной), а образцы СДГ Ni-Fe и Zn-Ti значительно уступают в этой величине. Присутствие в исследуемых растворах различных солей, входящих в состав морской воды (соленость 28-35 ‰) и содержащих конкурирующие ионы, способно снижать показатели сорбционной эффективности на 10-40 %.

Представленные исследования позволяют сделать вывод о перспективности применения полученных материалов на основе СДГ Co-Fe, Ni-Fe, Zn-Ti для сорбционного извлечения U (VI) из водных сред, в том числе высокосолевых.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № FZNS-2023-0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов, адаптивных для ядерных и радиационных технологий».*

### **Литература**

1. Chen, M., Li, S., Li, L., Ahmed, Z., Danh, Z., Wu, P., (2021). Memory effect induced the enhancement of uranium (VI) immobilization on low-cost MgAl-double oxide: Mechanism insight and resources recovery, Journal of Hazardous Materials, 401, 123447.
2. Yuan, X., Jing, X., Xu, H., Zhang, X., & Xu, J. (2021). Ni-Al layered double hydroxides modified sponge skeleton with polydopamine coating for enhanced U(VI) extraction from aqueous solution, Chemosphere, 287, 131919.

# ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К CS(I) И SR(II)

Мармаза П.А.<sup>1</sup>, Иванов Н.П.<sup>1</sup>, Шичалин О.О.<sup>1</sup>,  
Писарев С.М.<sup>1</sup>, Расторгуев В.Л.<sup>1</sup>, Драньков А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт наукоёмких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10*  
[marmaza.pa@students.dvfu.ru](mailto:marmaza.pa@students.dvfu.ru)

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) образуются при работе предприятий атомной промышленности на всех этапах ядерного топливного цикла. Загрязнение окружающей среды радиоактивными цезием и стронцием оказывает повышенное токсическое влияние на различные процессы жизнедеятельности. Данные радионуклиды являются наиболее опасными компонентами ЖРО из-за их высокой удельной активности, длительного периода полураспада и радиотоксичности. Для решения данной проблемы предложено использование кристаллических титаносиликатов – перспективных сорбционных материалов, способных эффективно извлекать катионы  $Cs^+$  и  $Sr^{2+}$  из жидких сред [1].

Структура титаносиликатов представлена достаточно прочным каркасом из титано-кислородных октаэдров и кремний-кислородных тетраэдров [2]. В кристаллической решётке этих сорбентов присутствует трёхмерная система широких каналов и пустот, пронизывающая весь материал. По причине строго определённого размера каналов в кристаллической структуре, для титаносиликатов характерен ионоситовый эффект. Данный эффект, обеспечивает селективность титаносиликатных сорбентов в отношении катионов  $Cs^+$  и  $Sr^{2+}$ .

Целью настоящей работы являлось получение методом гидротермального синтеза кристаллических титаносиликатов и исследование их сорбционных свойств по отношению к ионам  $Cs^+$  и  $Sr^{2+}$ . Образцы были получены как с использованием предварительного окисления  $TiCl_3$  до  $TiCl_4$  с помощью  $H_2O_2$ , так и из  $TiCl_3$ .

Для получения титаносиликатов структурного типа CST [3] к раствору NaOH и  $Na_2SiO_3$  покапельно добавляли  $TiCl_3$ . Затем смесь помещали в стальной автоклав и выдерживали при температуре 190 °С в течение 24 ч.  $TiCl_3$  для образца ТСК-2 был предварительно окислен до  $TiCl_4$  с помощью  $H_2O_2$ .

Сорбционные характеристики исследовали в статических условиях, соотношение Т:Ж = 1:1000, t = 24 ч, из растворов CsCl и SrCl<sub>2</sub> в дистиллированной воде. Концентрацию Cs и Sr в растворе определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе AA-6800 (Shimadzu, Япония).

Идентификацию кристаллических фаз образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance AXS (Германия).

Элементный состав полученных исследовали методом рентгенфлуоресцентного анализа (РФ) на приборе Shimadzu EDX-7000 (Shimadzu, Япония).

Пористая структура материалов была исследована методом низкотемпературной адсорбции азота N<sub>2</sub> при температуре 77 °К на приборе Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США). Расчёты удельной поверхности производили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), расчёты распределения размеров пор в образцах методом теории функционала плотности density functional theory (DFT).

Методами РФА и РФ-анализа (Рис. 1) было установлено, что полученные образцы обладают фазовым составом, соответствующим кристаллическому титаносиликату CST, отвечающему общей формуле Na<sub>1,64</sub>H<sub>0,36</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1,84</sub> (PDF-2 #01-082-1271).

В таблице 1 представлены значения сорбционно-ёмкостных и структурно-дисперсных характеристик для полученных образцов.

Таблица 1. Сравнительная характеристика полученных образцов

Образец	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Q(Cs), мг/г	Q(Sr), мг/г	Размер пор DFT d, нм
ТСК-2	9,16	223	141	4-5
ТСК-3	6,42	112	40	4-5

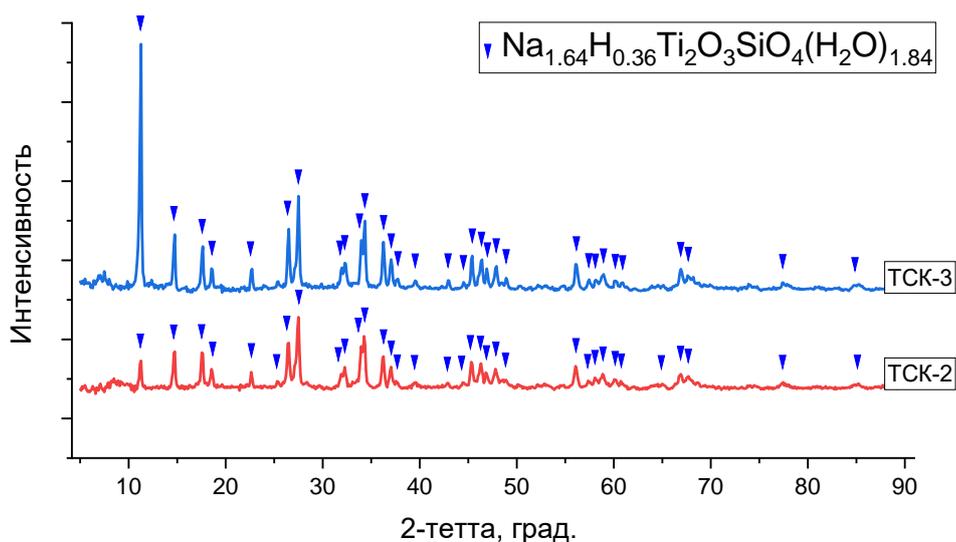


Рис. 1 – Дифрактограммы образцов ТСК-2 и ТСК-3

Установлено, что предварительное окисление увеличивает сорбционную ёмкость титаносиликатов. На пористую структуру и площадь удельной поверхности предварительное окисление влияния не оказывает. Сорбционная обменная ёмкость кристаллических титаносиликатов по отношению к Cs(I) и Sr(II) в сравнении с другими сорбентами является высокой, поэтому данные материалы являются перспективными для очистки жидких радиоактивных отходов.

### Финансирование и благодарности

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования № FZNS-2023-0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов адаптивных для ядерных и радиационных технологий».*

### Литература

1. L.G. Gerasimova, M.V. Maslova, E.S. Shchukina, Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials. *Materials* (2022) **15**, 1922.
2. И.А. Перовский, Синтез титаносиликатов из лейкоксеновых руд. *Вестник Томского государственного университета* (2014) **384**, 182.
3. Z.Lin, J.Rocha, Crystallization of microporous titanosilicate membranes from clear solutions, *Studies in surface science and catalysis* (2007) **170**, 493.

# СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

Драньков А.Н.<sup>1</sup>, Балыбина В.А.<sup>1</sup>, Савельева Н.Ю.<sup>1</sup>,  
Кокорина Н.Г.<sup>1</sup>, Куулар Ж.С.<sup>1</sup>, Милютин В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия  
[Artur.drankov@gmail.com](mailto:Artur.drankov@gmail.com)

Представлен оригинальный способ получения композитных сорбционных материалов на основе смешанных ферроцианидов К-Ni И К-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом. Оригинальность способа заключается в гидрофобизации материала путём внедрения в структуру ферроцианидов волокон полиэтилена. Исследована морфология поверхности и структура полученных сорбентов с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Изучены особенности извлечения микро- и макрокonzентраций катионов Cs<sup>+</sup>, а также радионуклидов <sup>137</sup>Cs из морской воды в статических условиях.

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения (K<sub>d</sub>) <sup>137</sup>Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов

Сорбент	Значения K <sub>d</sub> <sup>137</sup> Cs, см <sup>3</sup> /г на сорбентах		
	0.1 ммоль/дм <sup>3</sup> NaNO <sub>3</sub>	1.0 ммоль/дм <sup>3</sup> NaNO <sub>3</sub>	Морская вода
ФНС-10	8.4×10 <sup>4</sup>	6.0×10 <sup>4</sup>	1,1×10 <sup>4</sup>
Термоксид 35	1.2×10 <sup>5</sup>	8.1×10 <sup>4</sup>	3,1×10 <sup>4</sup>
ФЦ К-Zn-ПЭ	2.7×10 <sup>3</sup>	2.2×10 <sup>3</sup>	4.2×10 <sup>3</sup>
ФЦ К-Ni-ПЭ	5.2×10 <sup>5</sup>	1.8×10 <sup>5</sup>	3,7×10 <sup>4</sup>

Проведена аппроксимация экспериментальных значений сорбции по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и рассчитаны значения предельной сорбции G<sub>max</sub> и константы адсорбционного равновесия K<sub>1</sub> (табл. 1). Показано, что лучшими сорбционными характеристиками обладают сорбенты, синтезированные с использованием полиэтилена, с достижением степени очистки морской воды от ионов цезия до 99 %. Среднее значение коэффициента распределения цезия в морской воде составляет 3.7×10<sup>4</sup> мл/г при соотношении т/ж – 1000 мл/г, что

указывает на перспективность их применения для очистки морской воды от радиоактивного цезия.

Результаты исследования представляют перспективу для синтеза эффективных и практически востребованных селективных сорбентов, получаемых простым и дешевым способом.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-73-01160).*

УДК 544.725

**ОБНАРУЖЕНИЕ УПЛОТНЕННОГО ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ  
ПОЛИМЕРА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ» МЕТОДОМ  
АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ**

***Бардышев И.И., Котенев В.А.***

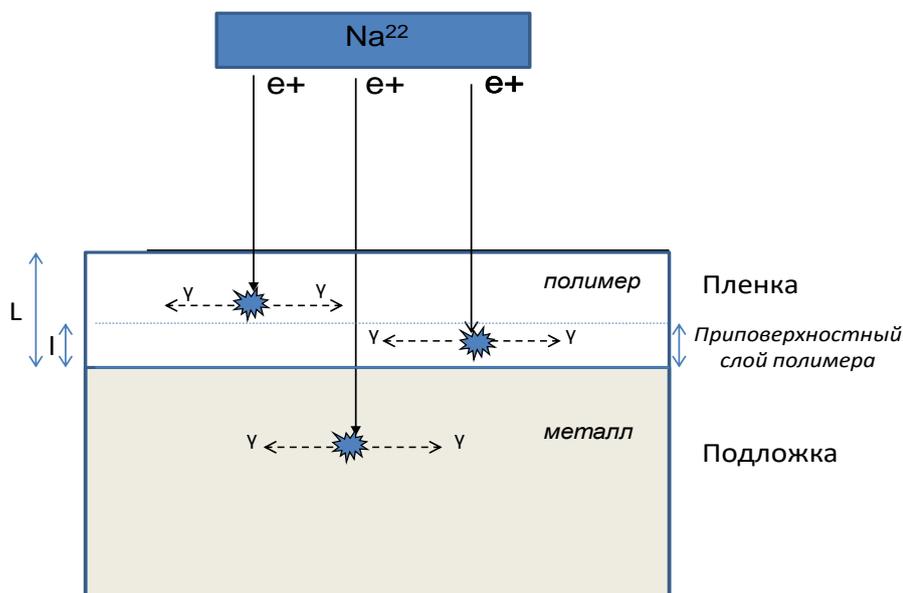
*Институт физической химии и электрохимии РАН,  
Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
[bardyshev@phychе.ac.ru](mailto:bardyshev@phychе.ac.ru)*

Методом аннигиляции позитронов (АП) обнаружено образование уплотненного слоя полимера (с уменьшенной величиной свободного объема) в зоне контакта полимерной пленки с металлической подложкой. Исследовалась структура тонких пленок различной толщины полиэтиленгликоля на подложке СТ-3. Толщина уплотненного слоя полимера в зоне контакта составляет около 8-9 мкм.

В данной работе метод АП (Positron Annihilation Spectroscopy) использовался в модификации измерения кривых угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ – распределение по углам разлета парных аннигиляционных гамма-квантов). Свободный объем полимера представляется как совокупность пор молекулярного размера, которые являются эффективными ловушками диффундирующих в веществе атомов позитрония (Ps). При этом измеряемые параметры УКАИ позволяют определить размер пор и их концентрацию [1]. Источником позитронов служил изотоп  $\text{Na}^{22}$  в виде  $\text{Na}^{22}\text{Cl}$  активностью около  $10^8$  Бк. Профиль поглощения позитронов по глубине образца  $L$  [г/см<sup>2</sup>] хорошо описывается экспонентой  $A = \exp(-\alpha L)$  с массовым коэффициентом поглощения  $\alpha(\text{Na}^{22}) = 39 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Чтобы обеспечить прохождение потока позитронов через границу раздела «полимер-металл», исследуемые системы представляли собой тонкую проницаемую для позитронов пленку, находящуюся в контакте с массивной подложкой, которая обеспечивает полное торможение позитронов. Образцы располагались в горизонтальной плоскости, и вся область торможения и аннигиляции позитронов в исследуемой системе находилась в поле зрения

горизонтальных щелей (шириной 1мм) установки УКАИ. Направление потока позитронов сверху вниз на плоскость образца (Рис.1).



В этом случае экспериментальная кривая УКАИ для системы «тонкая пленка на массивной подложке»  $C(\theta)$  представляет собой сумму кривых УКАИ для материала пленки  $C_f(\theta)$  и подложки  $C_s(\theta)$ :

$$C(\theta) = P_f C_f(\theta) + (1 - P_f) C_s(\theta) \quad (1)$$

где  $\theta$  – угол разлета пары аннигиляционных гамма-квантов,  $P_f$  – вероятность аннигиляции позитронов в пленке.

Кривые УКАИ измерялись отдельно для массивного образца полимера, массивной подложки и систем «пленка полимера на подложке». Полученные экспериментальные кривые УКАИ оптимизировались по формуле (1) путем сшивки в области углов  $\theta=6-15$  мрад. Полученная таким образом экспериментальная величина  $P_f$  (эксп.) определялась как величина вклада (площади) оптимизированной кривой УКАИ для ЭС  $P_f$ (эксп.) в суммарной кривой  $C(\theta)$ .  $P_f$ (эксп.) сравнивалась с теоретически рассчитанной  $P_f$ (теор.). Результаты расчетов и эксперимента приведены в Таблице, где  $L$  – толщина пленки полимера,

FWHM – полная ширина на полувысоте кривой УКАИ (мрадиан). Оказалось, что для пленок толщиной 10-30 мкм, для которых расчетная доля затормозившихся в них позитронов  $P_f(\text{теор.})$  должна составлять соответственно 0.075 и 0.199, что является достаточно заметным вкладом в УКАИ, но метод АП такого вклада не видит (см. Таблицу).

L, мкм	FWHM, мрадиан	$P_f(\text{эксп.})$	$P_f(\text{теор.})$	l, мкм
Полимер	9.22			
10	10.82	-0.159	0.075	-
30	10.78	-0.106	0.199	-
40	10.34	0.060	0.252	8.0
90	9.98	0.361	0.449	8.8
Подложка	10.62			

И только при увеличении толщины пленки до 40 мкм и более появляется «полимерная» компонента, причем ее величина  $P_f(\text{эксп.})$  значительно меньше теоретической. На основании полученных данных можно рассчитать толщину приповерхностного слоя полимера l, в котором аннигиляция позитронов, конечно же, происходит, но вид кривой УКАИ существенно отличается от таковой для объемного полимера. Этот факт естественно можно объяснить отсутствием в приповерхностном слое полимера пор – ловушек позитронов, которые и определяют форму УКАИ для объемного полимера. Таким образом, отсутствие свободного объема приводит к более плотной упаковке полимерных цепей, что приводит к увеличению плотности слоя.

Интересно отметить, что подобное явление обнаружил в свое время канадский ученый Б. Хогг (B.J. Hogg) при исследовании аннигиляции позитронов в монокристаллическом полиэтилене, где образование атомов  $P_s$  достигает большой величины, однако долгоживущей компоненты в спектрах времени жизни позитронов, связанной с аннигиляцией  $P_s$ , захваченных порами, не наблюдается.

### Литература

1. И.И. Бардышев, Ю.П. Топоров, В.А. Ключев, А.В. Гольданский, В.А. Котенев, ФПиЗМ (2017), Т. 53, С.656

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНАЦИИ КАТИОНОБМЕННОГО И ЭКСТРАКЦИОННОГО СОРБЕНТОВ ДЛЯ РАДИОНУКЛИДНОГО ГЕНЕРАТОРА $^{140}\text{Ba} \rightarrow ^{140}\text{La}$

Дадаханов Ж.А.<sup>1,2\*</sup>, Баймуханова А.Е.<sup>1,3</sup>, Воробьева М.Ю.<sup>1</sup>, Юшин Н.С.<sup>1</sup>,  
Караиванов Д.В.<sup>1,4</sup>, Философов Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований,  
141980, Дубна, ул. Жолио-Кюри, д 6;

<sup>2</sup>Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан,  
100214, Ташкент, пос. Улугбек

<sup>3</sup>Институт ядерной физики Республики Казахстан,  
050032, Алматы, ул. Ибрагимова, д. 1

<sup>4</sup>Институт ядерных исследований и ядерной энергетики Болгарской АН,  
Цареградское шоссе 72, 1784, София

\* [dadakhanov@jinr.ru](mailto:dadakhanov@jinr.ru)

Представлены разработанные реверсно-тандемные схемы радионуклидного генератора  $^{140}\text{Ba} \rightarrow ^{140}\text{La}$ , которые позволяют разделять дочерний радионуклид  $^{140}\text{La}$  от материнского радионуклида  $^{140}\text{Ba}$ .  $^{140}\text{La}$  широко применяется как в радиохимических исследованиях, так и в ядерно-физических (спектроскопических), также он может быть использован для отработки методик в области радиофармацевтики как близкий аналог актиния. Схема генератора основана на катионообменной Dowex 50W×8 и экстракционной DGA смолах. Материнский радионуклид  $^{140}\text{Ba}$  адсорбируется на катионообменной смоле, после элюирования с которой дочерний  $^{140}\text{La}$  сорбируется на экстракционной смоле. Затем  $^{140}\text{La}$  смывается подходящим раствором.

Для разработки схемы генератора определены коэффициенты распределения Ba и La в системе Dowex 50W×8 (200-400 mesh, H<sup>+</sup>-форма) или DGA (100-150 μm, DN Resin B) – смешанные водные растворы CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, а также DGA (100-150 μm, DN Resin B) и растворы NH<sub>4</sub>Cl. Коэффициенты распределения  $^{140}\text{Ba}$  и  $^{140}\text{La}$  определяли статическим методом [1-4] с использованием оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС). Измерения с использованием ИСП-спектрометрии проводились со стандартными параметрами: генератор радиочастот (ВЧ) мощностью 1250 Вт; небулайзер; плазмообразующий Ar с расходом 12 л/мин; расход вспомогательного аргона

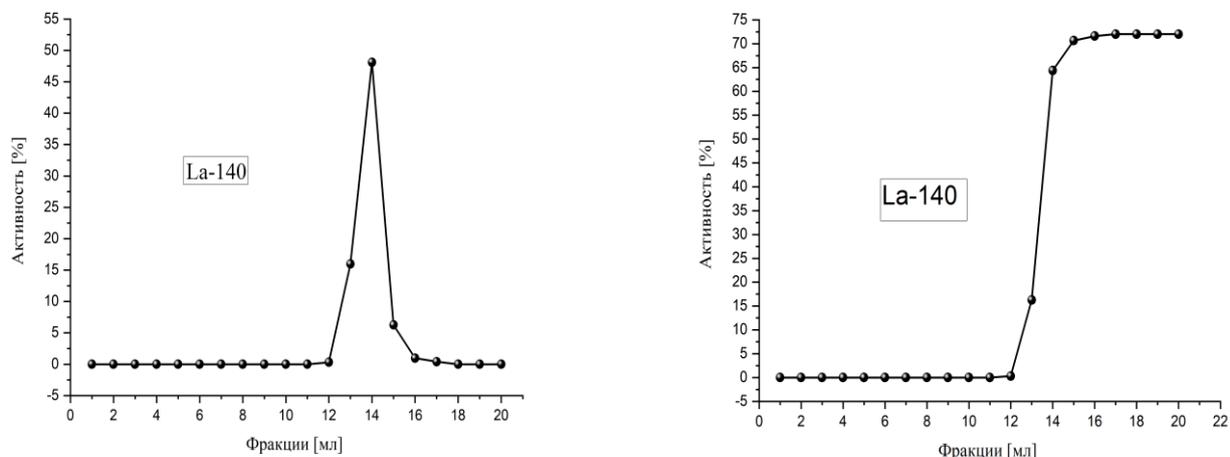
0,9 л/мин; скорость потока Ar в распылитель 0,9 л/мин и скорость потока анализируемого образца 0,8 мл/мин. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты распределения Ba и La в системах: Dowex 50W×8 и DGA в растворах 0.1 М CH<sub>3</sub>COOH и с различными концентрациями CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>; DGA в растворах NH<sub>4</sub>Cl.

CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , М	K <sub>d</sub>				NH <sub>4</sub> Cl, М	K <sub>d</sub>	
	Dowex 50W×8		DGA			DGA	
	Ba	La	Ba	La		Ba	La
-	-	-	-	-	0.01	47	5
-	-	-	-	-	0.03	50	5
0.1	160	5600	3	1600	0.1	25	7
0.3	110	240	2	6200	0.3	<1	7
0.5	80	53	2	4000	0.5	<1	9
0.7	60	4	2	3000	0.7	<1	10
1	40	<1	1	1800	1	<1	13
2	12	<1	1	500	2	<1	13
3	6	<1	<1	90	3	<1	13
-	-	-	-	-	4	<1	15
5	3	<1	<1	17	-	-	-

Определен оптимальный вариант работы генератора <sup>140</sup>Ba → <sup>140</sup>La на основе реверсно-тандемной схемы с периодическим переводом материнского радионуклида в жидкую фазу. При разработке радионуклидного генератора с оптимальными параметрами были исследованы 2 схемы. По схеме I проскок <sup>140</sup>Ba составил больше 3%, данная схема генератора не является подходящей для получения чистого La. Схема II обеспечивает относительно высокий выход (≈72%) и стабильность работы генератора. При пропускании растворов смесей 5 мл 0.1 М CH<sub>3</sub>COOH/2 М CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> и 7 мл 0.1 М CH<sub>3</sub>COOH/0.1 М CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> через основную колонку добились уменьшение проскока <sup>140</sup>Ba до 0.04%. Для смывания чистого препарата <sup>140</sup>La с тандемной колонки DGA использовали 0.1 М HCl. Как

видно из данных таблицы 1 также при необходимости для элюирования La можно использовать 0.03-0.1 М растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для уменьшения кислотности целевого продукта.



**Рисунок 1.** Кривая элюирования (а) и выход  $^{140}\text{La}$  (б). Смола – DGA (DN Resin B), раствор 0.1М HCl, объём фракции – 1 мл.

### Литература

1. Marsh S. F., Alarid J. E., Hammond C. F. et al., Los Alamos Scientific Lab., N. Mex. (USA). LA-7089. V. 9. Issue 12. 1978.
2. Radchenko V., Filosofov D. V., Bochko O. K. et al., // Radiochim. Acta 102(5). 2014. pp. 433–442.
3. Dadakhanov Zh. A., Lebedev N. A., Velichkob A. I. et al., // Radiochemistry, 2018, Vol. 60, No. 4, pp. 415–426
4. J. Dadakhanov, A. Marinova, A. Baimukhanova, et al., // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, Vol. 327, pp. 1191–1199

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ НЧ ЗОЛОТА И НЧ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ, В ОБРАТНО МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ КОНТАКТЕ С ПЛЕНКОЙ МФ-4СК

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](mailto:karish@list.ru)

Мембранные материалы занимают важное место в современных технологиях, они широко используются для обогащения и очистки газов и жидкостей, разделения изотопов урана, в химическом и электрохимическом синтезе, в водородной энергетике. Среди множества мембранных материалов ионообменные мембраны, являются одними из наиболее известных и востребованных. Наиболее широко используются материалы типа Nafion (патент Du Pont, 1966 г.) и близкие по свойствам мембраны под торговой маркой МФ-4СК (Россия).

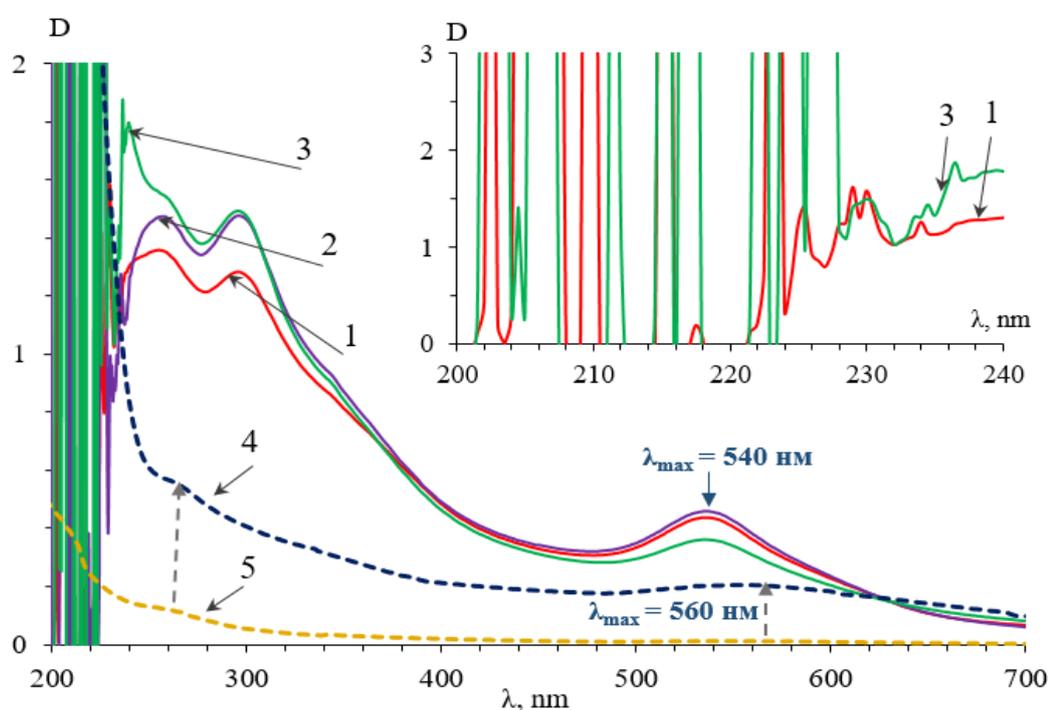
Внедрение наночастиц (НЧ) металлов в матрицы полимеров занимает значительное место в современных исследованиях в связи с тем, что нанокompозитные материалы обладают не только улучшенными, но и принципиально новыми свойствами.

Целью настоящей работы является формирование и изучение физико-химических свойств нанокompозитных материалов на основе перфторсульфополимера МФ-4СК и НЧ Au и НЧ Ag.

Для синтеза наночастиц были использованы НЧ Au и Ag, полученные в обратно мицеллярных растворах (ОМР), методами химического (Chem) и радиационно-химического (RadChem) восстановления ионов металлов, включая процесс самоорганизации (SA) [1, 2]. Формирование НЧ Chem происходит в присутствии флавоноида - кверцетина и молекулярного кислорода. RadChem синтез НЧ металлов происходит в ОМР при воздействии ионизирующего излучения только в анаэробных условиях. При SA формирование НЧ металлов происходит на воздухе, без восстановителей и внешних воздействий.

В докладе будут представлены результаты анализа данных UV-VIS спектроскопии и изучения изменений спектров ОП *растворов* НЧ металлов после контакта с пленкой МФ-4СК в ОМР (метод «пропитки») и самих *пленок*. Полученные результаты позволили обнаружить влияние способа получения НЧ на внедрение их в ионообменную пленку. Обнаружено, что самыми высокими значениями ОП во всем диапазоне длин волн обладает пленка МФ-4СК, модифицированной методом пропитки в ОМР в *момент* воздействия ионизирующего облучения. Результаты ДРС-измерений подтвердили формирование мелких частиц во всех синтезах НЧ металлов.

Как показано на Рис.1, зарегистрирован сложный характер изменения структуры спектров НЧ Chem в ОМР после контакта с ионообменной мембраной МФ-4СК. При всех способах формирования НЧ в спектрах пленок в УФ-области обнаружены мелкие наночастицы металлов, в растворах, ОМР за счет контакта с пленками, происходит деструкция крупных и также, увеличение ОП мелких частиц, на спектре ОП до  $\lambda \sim 215$  нм (Рис. 1). В видимой области в спектре 4) пленки зарегистрировано появление с батохромным сдвигом полосы при  $\lambda_{\max} \sim 560$  нм более крупных НЧ Au.



**Рис. 1.** Спектры ОП ОМР НЧ Au Chem ( $\omega = 5.0$ ) – 1); после внесения пленки МФ-4СК через  $\Delta t$ : 9 ч – 2); 3 дня – 3), чистая пленка – 5), после внедрения НЧ Au – 4). На вставке: спектры ОП пленок в интервале длин волн от 200 нм до 300 нм.

При исследовании взаимодействия НЧ серебра и НЧ золота с полимерной пленкой МФ-4СК в ОМР обнаружено влияние метода синтеза НЧ на кинетику адсорбции наночастиц. Методом спектрофотометрии установлено, что при контакте НЧ металлов, полученных разными методами (Chem, RadChem и SA), с пленкой МФ-4СК протекают сложные процессы деструкции и агрегации наночастиц, как в самом ОМР НЧ, так и в объеме пленки.

### **Финансирование и благодарности**

*Авторы настоящей работы выражают благодарность проф., д.х.н. А. Н. Пономареву за предоставленные пленки МФ-4СК и обсуждение их свойств.*

### **Литература**

1. К.Ф.Чернышова, А.А.Ревина, Оптические свойства НЧ Au, Ag и биметаллических НЧ Au-Ag, синтезированных в ОМ, «Научные технологии», 2017 г., т. 18, № 1
2. Revina A. A., Chernyshova K. F., Tabachkova N. Yu, Parkhomenko Yu N. Gold nanoparticles in reverse micellar solutions: preparation, optical properties, and dimensional characteristics, Russian Chemical Bulletin, издательство Springer Nature (Switzerland). 2019. V. 68. № 6, P. 1. DOI: 10.1007/s11172-019-2534-z

# КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ГЕЙЛАНДИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Чебунин В.А.

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83  
[chugunovsasha1996@yandex.ru](mailto:chugunovsasha1996@yandex.ru)

В настоящем актуальной проблемой является загрязнение природных водоемов ионами тяжелых металлов [1]. Ранее нами были исследованы адсорбционные свойства природного цеолита, модифицированного кремнийорганическим полимером, при удалении ионов Ni (II) из водных растворов [2]. Однако такой важный параметр как энергия активации оценен не был. Кроме того, не были определены термодинамические параметры адсорбции.

Цель работы – нахождение кинетических и термодинамических параметров процесса адсорбции ионов Ni(II) цеолитом, модифицированным кремнийорганическим полимером.

Энергию активации можно вычислить из линейной форме уравнения Аррениуса:

$$\ln k_2 = \ln k_0 - E_a/R \cdot 1/T \quad (1)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса,  $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин.}^{-1}$ ;

$R$  – универсальная газовая постоянная (8.314), Дж/(моль·К);

$E_a$  – энергия активации, кДж/моль;

$T$  – температура адсорбции, К.

Энтальпию и энтропию находили по интегральной форме уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\ln K = -\Delta H^0/R \cdot 1/T - \Delta S^0/R \quad (2)$$

где  $K$  – константа адсорбционного равновесия.

Величину свободной энергии Гиббса находили по уравнению:

$$\ln K = -RT \ln K \quad (3)$$

Из кинетического анализа (рисунок 1) установлено, что модель псевдо-второго порядка лучше описывает процесс адсорбции.

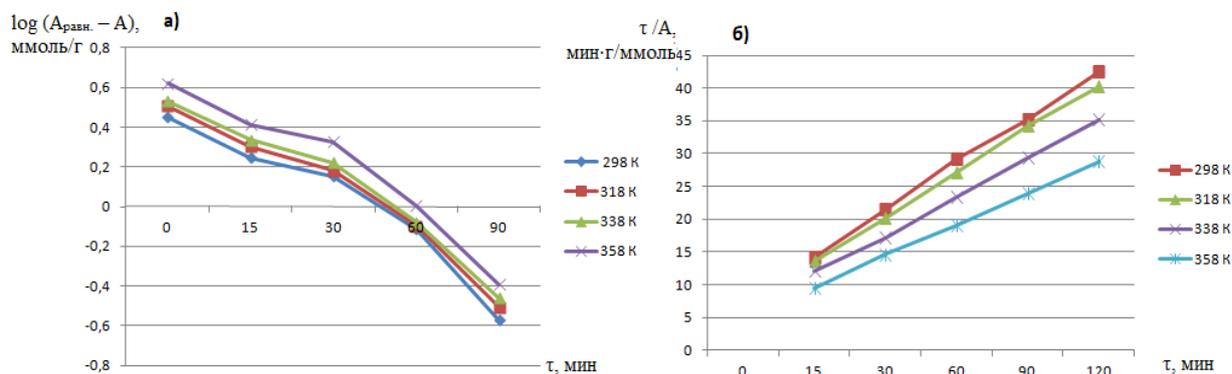


Рисунок 1 – Кинетические модели:

а – псевдо-первого порядка; б – псевдо-второго порядка

Используя найденные константы скорости псевдо-второго порядка при различных температурах, находим энергию активации  $E_a$  из линейной зависимости  $\ln k_2 = f(1/T)$  (рисунок 2). В соответствии с формулой 1, энергия активации  $E_a$  будет пропорциональна углу наклона данной прямой и равна 114,57 кДж/моль. Найденное значение энергии активации, лежит в интервале 40-120 кДж, что указывает на хемосорбцию ионов Ni(II) [3].

$\ln k_2$

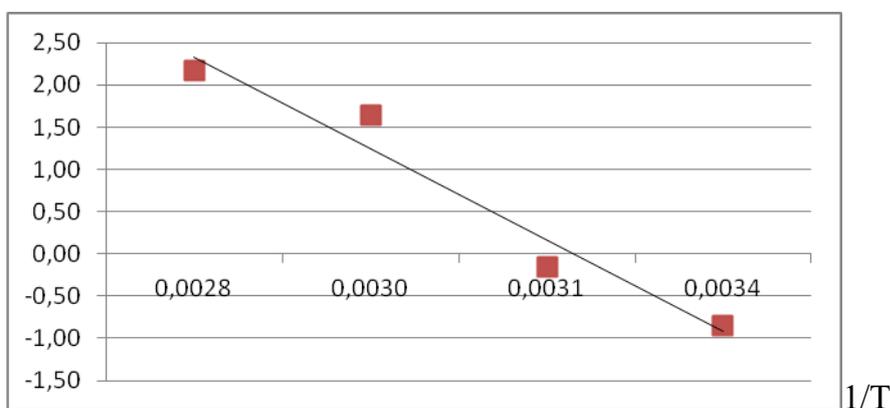


Рисунок 2 – Линейная форма уравнения Аррениуса для адсорбции образцом AS-HCl-TSC

Таким образом, процесс хемосорбции ионов Ni(II) модифицированным цеолитом носит активационный характер. Найденное значение энергии активации, равное 114,57 кДж/моль, указывает на координационную связь, возникающую

между адсорбатом и адсорбентом, в частности между ионами Ni(II) и функциональными группами модификатора.

В таблице 1 приведены результаты исследования термодинамических параметров. На данном слайде приведен расчет термодинамических параметров адсорбции ионов Ni(II) образцом AS-HCl-TSC. Как следует из отрицательных значений свободной энергии Гиббса адсорбция протекает самопроизвольно. Положительное значение энтальпии говорит об эндотермичности процесса, а положительное значение энтропии – на увеличение хаотичности на границе фаз. Это может быть объяснено процессом десольватации ионов никеля при вхождении в поры цеолита.

Таблица 1. Значения свободной энергии Гиббса, стандартной энтальпии и энтропии

Т, К	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль·К	Линейная форма уравнения Вант-Гоффа	Коэффициент детерминации $R^2$
358	-27,57	17,32	125,38	$\ln K = -2083.33 \cdot 1/T + 15,08$	0.94
338	-25,06				
318	-22,55				
298	-20,04				

Таким образом, найденное значение энергии активации, а также термодинамических параметров характерны для хемосорбции ионов Ni(II) функциональными группами модификатора.

### Литература

1. Al-Asadi S.A. Water quality and impacting factors on heavy metals levels in Shatt Al-Arab River, Basra, Iraq // Appl. Water Sci. 2020. Vol. 10, № 5. P. 103.
2. Филатова Е.Г., Чугунов А.Д., Пожидаев Ю.Н., Адамович С.Н., Ушаков И.А., Оборина Е.Н. Модифицированные кремнийорганическими тиосемикарбазидами природные алюмосиликаты для извлечения ионов никеля(II) // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. – Т. 58. вып. 3. – С. 270-278.
3. Кудряшева Н.С. Физическая химия: электронное учеб. Пособие // Красноярск, ИПХ СФУ. 2009.

# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Петухова Г.А., Шевченко А.О., Дубинина Л.А.*

*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина,  
Москва, Россия,  
[petukhova\\_galina@mail.ru](mailto:petukhova_galina@mail.ru)*

В работе разработаны физико-химические методы повышения ряда физико-химических характеристик активированных углей на основе каменноугольного сырья. Одной из актуальных задач повышения эффективности активированных углей на основе каменноугольного сырья является задача снижения зольности. Экономичное и эффективное решение этой проблемы возможно на основе процессов химического удаления минеральных включений — химической деминерализации. Химическое воздействие на активный уголь затрагивает как минеральную часть материала, так и органическую. Деминерализация угля достигается обработкой всей массы растворами химических реагентов (чаще неорганических кислот). При этом необходимым условием является минимальное изменение угольного органического вещества и трансформация пористой структуры. При воздействии кислот на минеральное вещество в общем случае образуются соли, и для успешной деминерализации эти соли должны быть растворимы в воде.

Проведено исследование эффективности минеральных кислот как обеззоливающих агентов на снижение зольности активных углей на основе каменноугольного сырья с содержанием золы более 10 %. Эффективность процесса определялась по степени снижения содержания золы в активном угле после обработки его растворами кислот.

Определены оптимальные параметры и условия проведения процесса обеззоливания (деминерализации) угля, включая состав и концентрацию раствора кислоты. Показана перспектива деминерализации активированного угля, основанная на возможности перевода остаточной золы (оксида кремния) в

водорастворимый силикат калия. Предложена технология деминерализации активированного угля на основе каменноугольного сырья до содержания золы не более 3 %. Параметры пористой структуры активного угля при этом практически не изменяются.

### **Финансирование и благодарности**

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

## DETERMINATION OF AMMONIUM ADSORPTION EFFICIENCY BY MODIFIED ECO-BIO-BLOCK

***Hoang Luong**<sup>\*</sup>, Tran Manh Hai, Tran Dinh Chien, Doan Quang Ha,  
Nguyen Tan Thanh, Chu Thi Hao*

*Institute of Environmental Technology,  
Vietnam Academy of Science and Technology  
[independenthanoivn@yahoo.com](mailto:independenthanoivn@yahoo.com)*

Ammonium is not directly toxic to humans, but the harmful effects of ammonium pollution on human health are the process of exploitation and use, when water comes into contact with oxygen sources and the participation of bacteria, ammonium will convert into nitrite compounds ( $\text{NO}_2^-$ ) and nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) which are toxic to humans [1]. Therefore, the removal of ammonium from water is very important. Among ammonium treatment methods, adsorption method is one of the most effective and simple methods available today.

Modified ECO-BIO-BLOCK (m-EBB) is a material researched and manufactured at the Institute of Environmental Technology – Vietnam Academy of Science and Technology. This is a material accepted by Hanoi Department of Science and Technology in 2016 and put into application for many types of leachate treatment such as domestic wastewater, cassava processing wastewater, leachate ... m-EBB is produced using completely available raw materials such as carbonize, zeolite, kezamzit, sand and cement in the proportions of 14%, 22%, 36%, 14% and 14%, respectively.

In previous studies, our collective had determined that the efficiency of ammonium treatment using EBB materials with AO technology is 90% for leachate [2] and 64,28% for Hanoi Lake water [3]. EBB material has a maximum ammonium adsorption capacity of 18,72 mg/g, superior to other adsorbent materials such as: 3,1 mg/g slag charcoal [4]; honeycomb cinder charcoal 5,0 mg/g [4]; activated carbon modified with  $\text{HNO}_3$  18 mg/g [5]; multiwall nanotubes 9,31 mg/g [6]. However, in the adsorption process of m-EBB is also influenced by a number of factors. Therefore, in this study, we provide the results of evaluating the influence of pH, dose and exposure time on the  $\text{NH}_4^+$  adsorption efficiency of m-EBB to guide practical applications.

The experimental results of  $\text{NH}_4^+$  absorption by EBB material at different pH are given in Figure 1.

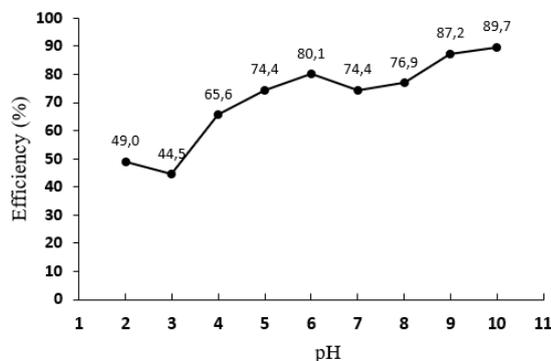


Figure 1: Effect of pH on ammonium removal efficiency; (Initial  $\text{NH}_4^+$  concentration 30 mg/l, adsorbent content 150 g/l. Exposure time 240 minutes)

The results shown on the graph demonstrate that the efficiency of ammonium adsorption on the material strongly depends on the pH value. This is because solution pH determines the chemical composition, forms of existence of  $\text{NH}_4^+$  ions and also affects the surface charge of the adsorbent. The results obtained show that the elimination of  $\text{NH}_4^+$  is divided into 3 stages. In the pH phase from 2 to 6, the adsorption capacity gradually increases from 49,0% at pH 2 gradually increasing and reaches the highest adsorption value at pH 6 and removes 80% of  $\text{NH}_4^+$  ions, in the stage from pH 7÷8, the adsorption capacity decreases slightly to 74,4% at pH 7 and 76,9% at pH 8; stage 3, from pH 8 and above, the ability to remove  $\text{NH}_4^+$  ions rose sharply to 89,7% at pH 10. The maximum removal efficiency of  $\text{NH}_4^+$  in the pH range of >8 is the best, this is explained by the transition mechanism from  $\text{NH}_4^+$  ions to form  $\text{NH}_3$  gas and fly out of solution, causing the  $\text{NH}_4^+$  ion content to decrease markedly. From this result, a pH value of 6 is selected as the optimal value for conducting further studies.

The dependence of the adsorption effect over time of 3 samples of solution with different initial concentrations of  $\text{NH}_4^+$  is given in Figure 2.

The time to reach adsorption equilibrium (at pH 6 with 150 g/L of adsorbent) for all three solutions is similar, approximately 180 to 240 minutes. When the exposure

time was two minutes at an initial  $\text{NH}_4^+$  concentration of 10, 30, 50 mg/L, at pH 6, the  $\text{NH}_4^+$  removal efficiency reached 77,25%, 77,63% and 76,67% respectively.

The short equilibrium time is very advantageous when applied in practice because it will reduce contact time, leading to a reduction in investment costs for treatment works. At the same point at the initial 30-minute time, the sequence performed at a concentration of 30 mg/L achieved great efficacy with 59,83% of  $\text{NH}_4^+$  adsorbed.

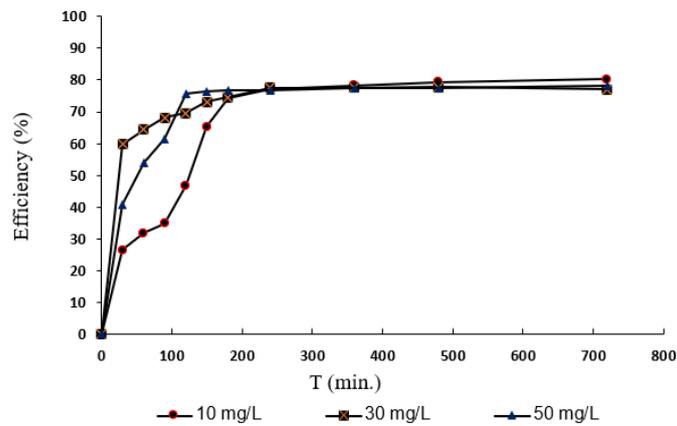
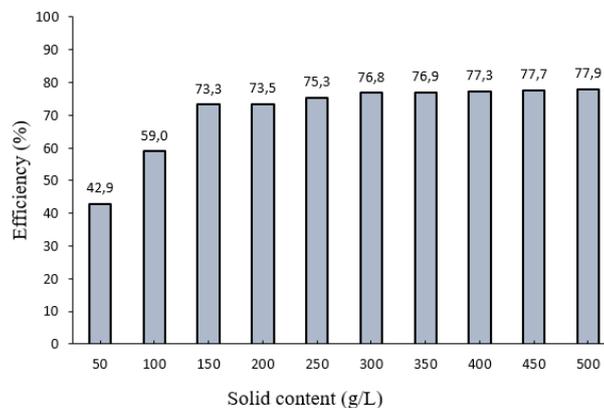


Figure 2. Ammonium adsorption equilibrium of EBB material.

Figure 3 is the adsorption result with  $\text{NH}_4^+$  with an initial concentration of 30 mg/L, solid phase content of 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 and 500 g/L at pH 6.

Considering the results, the efficiency of removing  $\text{NH}_4^+$  was increased from 42,9% to 77,9% when the adsorbent content increased from 50 to 500 g/L with an initial  $\text{NH}_4^+$  concentration of 30 mg/L. Especially with the adsorbent content of 150 g/L, the ammonium type efficiency reached 73,3%.



*Figure 3.* Effect of adsorbent amount on ammonium removal efficiency, pH 6, contact time 240 minutes.

Based on the results obtained, the following conclusions were made:

- The  $\text{NH}_4^+$  adsorption of EBB material is highly dependent on the pH of the solution. Best adsorption efficiency at pH 6. When pH is reduced, the adsorption efficiency decreases rapidly.
- Equilibrium state in solution is established after 180-240 minutes of contact with EBB material.

#### REFERENCES

- [1] Pham Quy Nhan, *Origin and distribution of ammonium and arsenic in Red River Delta aquifers*, University of Mines and Geology, 2008, Hanoi.
- [2] Hoang Luong, Trinh Van Tuyen, Tang Thi Chinh, Dang Thanh Tu (2016). "Removal of COD and ammonium from landfill leachate by using a modified Eco-Bio-Block material in anoxic – oxic system". *Journal of Science and Technology*, 52(2A) 1 – 5.
- [3] Hoang Luong, Trinh Van Tuyen, Tang Thi Chinh, Dang Thanh Tu, Nguyen Ba Thieu, To Thi Hoang Yen, Nguyen Thi Phuong (2017). "Application of the modified EBB to improve water quality in Hanoi", *Journal of Science and Technology*, 55 (4C) 186 – 191.
- [4] Zhang L.Y, Zhang H.Y, Guo W, Tian Y.L. (2013). Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue, *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 10:1309–1318.
- [5] Garrido G.S, Aguilar C, García R, Arriagada R. (2003). "A peach stone activated carbon chemically modified to adsorb aqueous ammonia", *J. Chil. Chem. Soc*, 48(3): 1–9.
- [6] Moradi, O. (2016). "Applicability comparison of different models for ammonium ion adsorption by multi-walled carbon nanotube". *Arabian Journal of Chemistry*, 9: S1170-S11760

## НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ КИСЛОРОД-АРГОН

Алехина М.Б.<sup>1</sup>, Иванов А.Г.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> *Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений;  
ул. Шоссе Энтузиастов, 38, Москва, 111123, Россия  
[mbalekhina@yandex.ru](mailto:mbalekhina@yandex.ru)*

Гибридные органо-неорганические композиты (полиорганосилоксаны) представляют собой чрезвычайно интересные с практической точки зрения объекты. Этот интерес определяется необычным сочетанием различных по химической природе блоков, придающих таким материалам принципиально новый комплекс свойств [1,2]. Самым распространенным методом получения таких композитов является гидролитическая поликонденсация (ГПК) алкокси-силанов и силоксанов в водной или водно-спиртовой среде в присутствии, как кислот, так и оснований, т.е золь-гель процесс. Вполне предсказуемо, что на формирование структуры композитов, получаемых золь-гель технологией, должна сильно влиять молекулярная масса используемых кремнийорганических реагентов.

Введение ряда различных органических радикалов в полиорганосилоксаны позволило нам получить нанокompозиты с разнообразной пористой структурой и отличающимися адсорбционными свойствами по отношению к адсорбтивам различной природы [3,4].

В задачи исследования входил синтез образцов полиорганосилоксанов на основе различных этилсиликатов и диэтиламинометилтриэтоксисилана (АДЭ), анализ пористой структуры образцов, получение информации о топографии поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии, а также определение адсорбционных характеристик по парам воды, бензола и макрокомпонентам воздуха на полученных образцах.

Все образцы полиорганосилоксанов были получены в АО ГНИИХТЭОС. В качестве базовой методики была выбрана схема «золь-гель» процесса,

направленной сополиконденсации смеси реагентов. Условия синтеза образцов на основе АДЭ включали смешение исходных реагентов (этилсиликат, АДЭ, аммиачная вода), разогрев, выпаривание и сушку полученного материала. В качестве этилсиликата были использованы тетраэтоксисилан (ТЭОС), гексаэтоксидисилоксан, октаэтокситрисилоксан и декаэтокситетрасилоксан.

Как показали результаты исследования морфологии полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии, использование различных видов этилсиликатов для синтеза привело к значительному изменению рельефа поверхности образцов.

На основе изотерм адсорбции–десорбции азота при 77 К на образцах полиорганосилоксанов были определены их текстурные характеристики. Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при 200 °С, остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт.ст. в течение 4 ч. Как показали результаты, образцы обладали микро-мезопористой структурой и сильно отличались по объему мезопор (таблица 1).

Таблица 1 – Текстурные характеристики образцов полиорганосилоксанов с АДЭ-радикалом

№ п.п.	Этилсиликат	$S_{уд.}$ по БЭТ, $m^2/g$	Суммарный объем микро- и мезопор $V_s$ , $cm^3/g$	Объем пор, $cm^3/g$		Средний радиус мезопор по десорбционной ветви (ВН), нм
				микропор $W_0$ , (Д-А)	мезопор $(V_s - W_0)$	
1	ТЭОС	238	0,12	0,10	0,02	-
2	Гексаэтоксидисилоксан	312	0,86	0,12	0,74	87,3
3	Октаэтокситрисилоксан	362	0,76	0,19	0,57	42,6
4	Декаэтокситетрасилоксан	457	0,41	0,24	0,17	19,0

Эксперименты по адсорбции паров воды и бензола при комнатной температуре показали, что образцы обладают гидрофобными свойствами [4].

После предварительной дегидратации при 200 °С в токе азота на образцах волюмометрическим методом при комнатной температуре были получены кинетические кривые адсорбции азота, кислорода и аргона, по которым были рассчитаны равновесные величины адсорбции и коэффициенты разделения смеси аргон-кислород, как отношение констант Генри (таблица 2).

Таблица 2 - Равновесная адсорбция азота, кислорода и аргона на полиорганосилоксанах с АДЭ-радикалом

№ п.п	Этилсиликат	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /г			Коэффициент разделения смеси Ar-O <sub>2</sub>
		азот	кислород	аргон	
1	ТЭОС	-	2,2	5,2	2,4
2	Гексаэтоксидисилоксан	1,83	3,65	5,63	1,5
3	Октаэтокситрисилоксан	1,69	9,43	8,11	-
4	Декаэтокситетрасилоксан	0,84	2,11	2,27	1,0

Как следует из данных таблицы 2, наибольшей селективностью в отношении аргона обладал образец полиорганосилана на основе АДЭ и ТЭОС, который обладал наименьшими значениями удельной поверхности и суммарного объема микро- и мезопор  $V_s$ .

Полученные в работе результаты говорят о том, что для селективной адсорбции аргона из его смеси с кислородом преимущество имеет адсорбент с наименее развитой пористостью, т.е. образец полиорганосилана на основе АДЭ и ТЭОС.

### **Финансирование и благодарности**

*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 на основе полиорганосилоксанов (силсесквиоксанов) для разделения воздуха методом PSA».*

## Литература

1. Бочкарёва С.С. Синтез гибридных композитов золь-гель методом.// Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т.6, №3. С. 81 – 93.
2. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Физматлит, 2003. 592 с.
3. 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.
4. Аунг Хан Хту, Дудолодов А.О., Волков В.Л., Алехина М.Б., Иванов А.Г. Полиорганосилоксаны для селективного выделения аргона при адсорбционном разделении воздуха.// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 36, – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. С. 88-90.

## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПАРАЦЕТАМОЛА МАГНИТО-АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ПРИ МАГНИТО-МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ: МОДЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Дзеранов А.А.<sup>1,2,3</sup>, Бондаренко Л.С.<sup>1</sup>, Саман Д.<sup>1</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>1,2</sup>,  
Тропская Н.С.<sup>1,3</sup>, Кыдралиева К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МАИ, 125993, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ ХФ и МХ РАН, 142432, г. Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>НИИ СП им Н.В. Склифосовского, 129090, г. Москва, Россия

[arturdzeranov99@gmail.com](mailto:arturdzeranov99@gmail.com)

Парацетамол (РСТ) является широко используемым обезболивающим и жаропонижающим препаратом, пользующимся большим спросом в 2020–2021 г., благодаря рекомендациям ВОЗ по его использованию при лечении заболеваний, вызванных COVID19. Гепатотоксичность от передозировки парацетамолом, преднамеренная или ненамеренная, является наиболее распространенной причиной повреждения печени, а также некроза печени и повреждения почек [1]. При этом наблюдаются выраженные изменения моторно-эвакуаторной функции желудка и тонкой кишки, а также микробиоценоза [2].

В настоящем исследовании изучены магнитоуправляемые энтеросорбенты, в которых АУ обеспечивает высокий сорбционный потенциал и способствует стабилизации наночастиц, предотвращая их окисление и агрегацию, а наночастицы магнетита ( $Fe_3O_4$ , М) наделяют магнитными свойствами, способными усиливать перистальтику кишечника под действием переменного магнитного поля. При исследовании влияния магнито-механического воздействия (действие постоянного магнита Nd 0,3 Тл) на процесс сорбции парацетамола магнито-активированными углями варьировались следующие условия: физиологические среды с рН 3,8 (ацетатный буферный раствор) и 8 (фосфатный буферный раствор), характерные для желудка и кишечника соответственно и желчи, гидродинамические условия (ламинарный и турбулентный потоки), соотношения компонентов (М:АУ - 0:1, 0,25:1, 0,5:1, 1:1, 2:1 масс./масс.). Магнито-активированные угли (МАУ) получены с использованием технологичного метода синтеза наночастиц путём соосаждения солей Fe(II) и Fe(III) в щелочной среде в матрице АУ. Синтезированные НЧ охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, элементного анализа (% Fe в

образце), низкотемпературной адсорбции-десорбции  $N_2$  ( $S_{уд}$  – удельная площадь поверхности согласно методу Брунауэра-Эммета-Теллера), электрофоретического рассеивания света ( $pH_{ИЭТ}$  – изоэлектрическая точка), проведен анализ магнитных характеристик ( $\sigma_s$  – намагниченность насыщения,  $\sigma_r$  – остаточная намагниченность,  $H_c$  – коэрцитивная сила) (таблица 1).

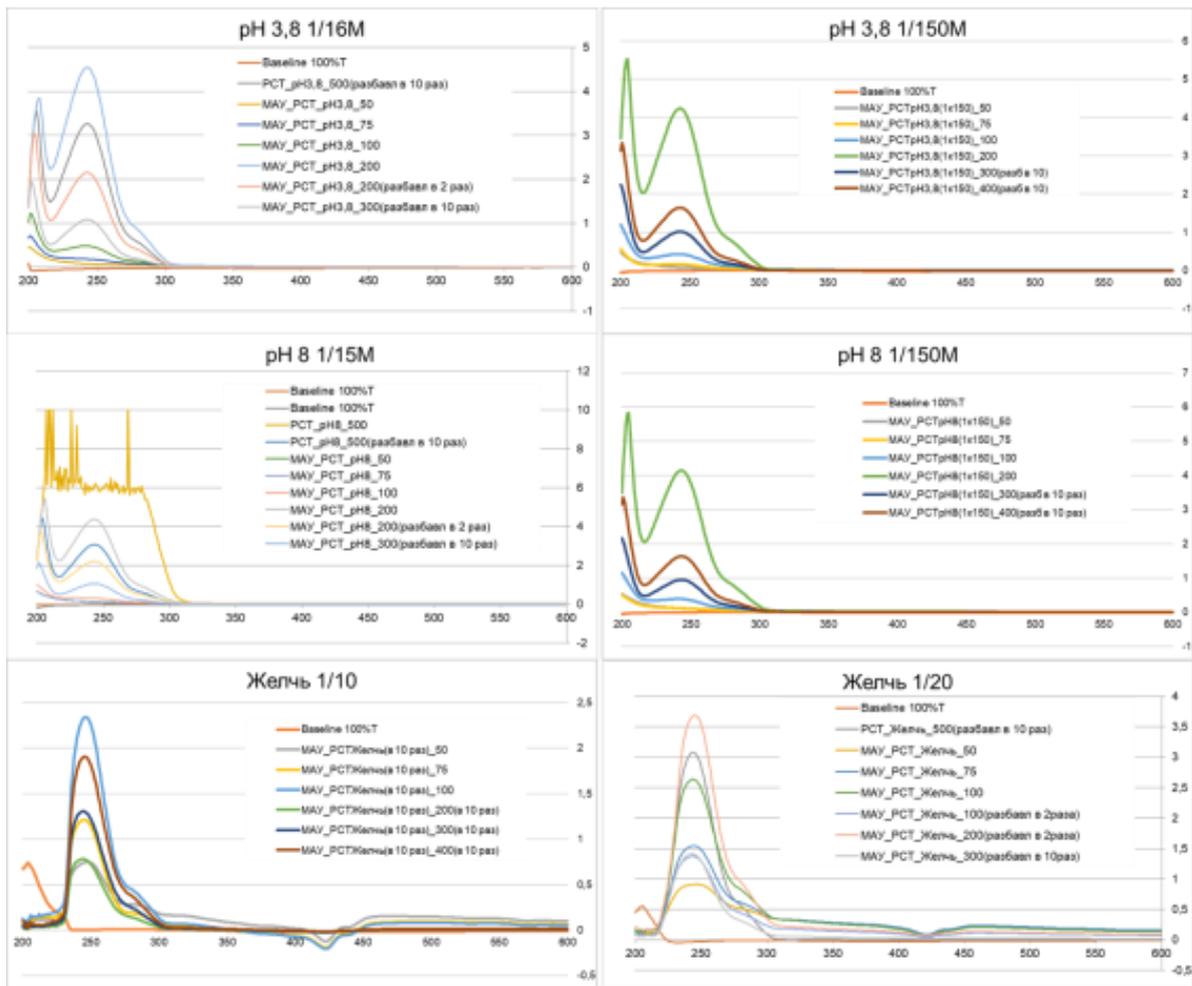
Таблица 1. Физико-химические характеристика МАУ

М:АУ, масс./масс. (расчетное)	% Fe в образце	М:АУ, масс./масс. (эксперим.)	Шифр образца	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$pH_{ИЭТ}$	$\sigma_s$ , эме/г	$\sigma_r$ , эме/г	$H_c$ , Э
0:1	0	0:1	АУ	427	-	-	-	-
0,25:1	8,0	0,12:1	М(0,12)АУ	437	3,5	0,47	0,027	42,3
0,5:1	19,4	0,37:1	М(0,37)АУ	366	3,9	4,60	0,37	41,1
1:1	28,6	0,67:1	М(0,67)АУ	308	7	17,4	1,36	42,2
2:1	38,8	1,17:1	М(1,17)АУ	233	7,5	23,1	2,33	52,4

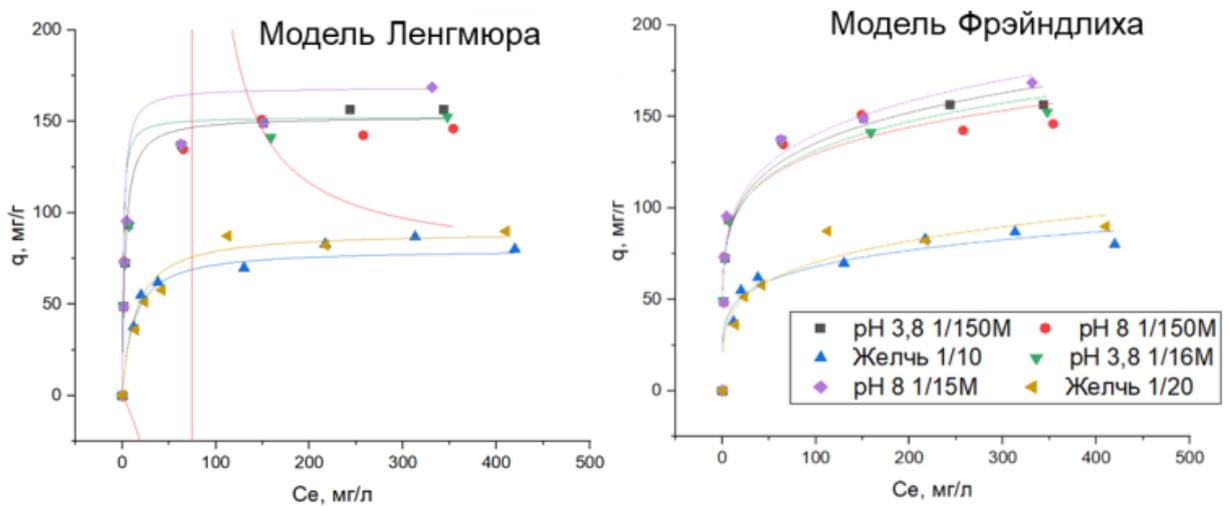
Зависимость сорбционной емкости образца М(0,12)АУ от равновесной концентрации парацетамола в средах с  $pH$  3,8 ( $\mu$  1/150 М), желчь (разбавление физраствором 1/10 и 1/20) указывает на протекание сорбции по модели Ленгмюра, в средах с  $pH$  3,8 ( $\mu$  1/16 М) и  $pH$  8 ( $\mu$  1/150 и 1/15 М) – модели Фрейндлиха (рисунок 1).

Воздействие постоянного магнитного поля при перемешивании на ротационной качалке или магнитной мешалке без магнитного сердечника в течении 30 мин (рисунок 2а) не влияло на сорбцию в турбулентных потоках жидкости. Оптимальным составом согласно корреляции "сорбционная емкость – намагниченность насыщения" обладал образец М(0,67)АУ.

Способ перемешивания и действие внешнего магнитного поля оказывают значительное влияние на сорбционную емкость образцов МАУ, приводя к ее значительному снижению при сорбции в динамических условиях по сравнению со статическими (рисунок 2б).



(а)



(б)

Рис. 1. Спектры поглощения (а) и модели изотерм сорбции (Ленгмюра и Фрэйндлиха) (б) РСТ в присутствии М(0,12)АУ в буферных растворах и желчи (24 часа, РСТ = 500 мг/л, МАУ= 1 г/л).

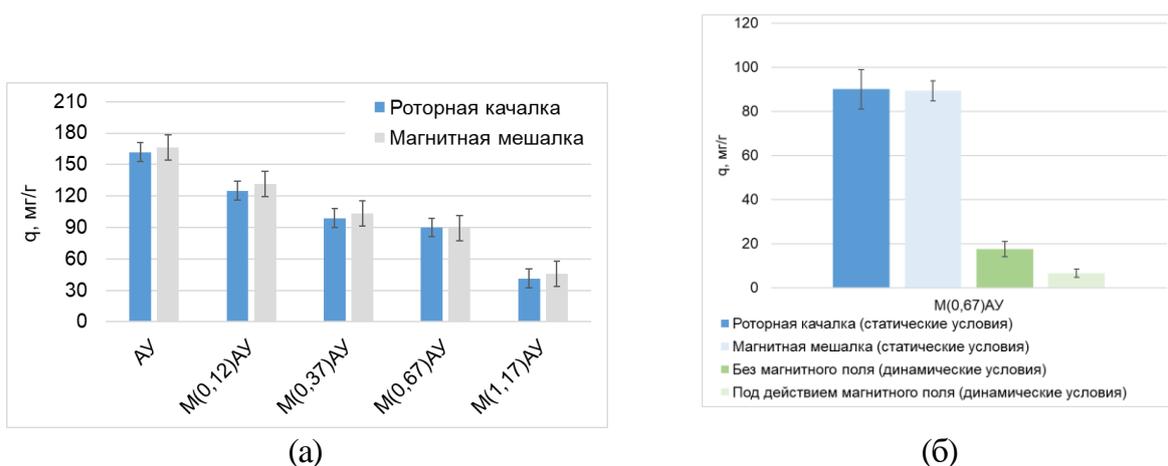


Рис. 2. Сравнительный анализ сорбционной ёмкости образцов с различным содержанием магнетита в статических условиях (а) и образца М(0,67)АУ в статических и динамических условиях (б) (РСТ = 500 мг/л, МАУ= 1 г/л).

Снижение сорбционной ёмкости МАУ в динамических условиях (сорбция парацетамола в узкой стеклянной трубке, имитирующей поток в ЖКТ, в динамических условиях с использованием перистальтического насоса для создания: объёмной скорости протока в 3 мл/мин (равная средней скорости движения жидкости в ЖКТ)) вызвано процессом седиментации сорбента или снижением площади поверхности под действием постоянного магнитного поля. Таким образом, проведение сорбции в модельных условиях значительно снижает сорбционную ёмкость образцов, что необходимо учитывать при оценке сорбционного потенциала различных сорбентов.

### Финансирование и благодарности

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (грант/проект № 23-23-00621).*

### Литература

1. L. Rotundo, N. Pysopoulos, Liver injury induced by paracetamol and challenges associated with intentional and unintentional use, *World J. Hepatol.* (2020), **V. 12**, P. 125–136.
2. Н.С. Тропская, И.Г. Шашкова, Т.В. Черненькая, Т.С. Попова, Влияние колистина на электрическую активность тощей кишки и видовой состав микрофлоры кишечника, *Биомедицина* (2016), **Т. 2**, С. 54–61.

## МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ КРИВОЙ ЭЛЮИРОВАНИЯ ПРИ РАСЧЕТЕ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ НА СЛОЯХ АДСОРБЕНТА МАЛОЙ ДЛИНЫ

Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,  
Россия, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31., корп. 4  
[larin@phyc.che.ac.ru](mailto:larin@phyc.che.ac.ru)*

Более 60 процентов химических исследований во всем мире проводится с помощью различных видов хроматографии. Для вычисления кинетической и сорбционной констант в неаналитической хроматографии довольно часто применяют метод моментов. Он наиболее точен и дает достоверный расчет заданных параметров. При расчете моментов возникают ошибки, связанные с завышением интервалов интегрирования. В статье [1] изучение минимизации этих диапазонов при вычислении центра тяжести привело к получению их функциональных зависимостей от длины слоя адсорбента, которые были линеаризованы в интервале  $4 \leq n \leq 200$ , где  $n$  – относительная длина слоя адсорбента. Нормирование интервала интегрирования проведено по времени. Попытка привязать полученную линейную функцию к значению  $n = 3$  не удалась как для левой, так и для правой частей кривой элюирования из-за большой ошибки вычисления эти диапазонов.

Целью работы явилась минимизация интервала интегрирования при вычислении центра тяжести кривой элюирования в области малых  $n$  (от 3 до 8) с использованием нормированных концентраций.

Ранее, методом численного эксперимента показано отсутствие влияния значения константы Генри на поведение регулируемого этого промежутка, характеризующегося заданной ошибкой вычисления центра тяжести кривой элюирования, а сама функциональная зависимость относительной ошибки вычисления данного момента определяется только значением относительной длины слоя адсорбента.

Получение соотношений проводили тем же методом, что и в [1], но при этом фиксировали относительную концентрацию. Результаты вычислений представлены на рис. 1.

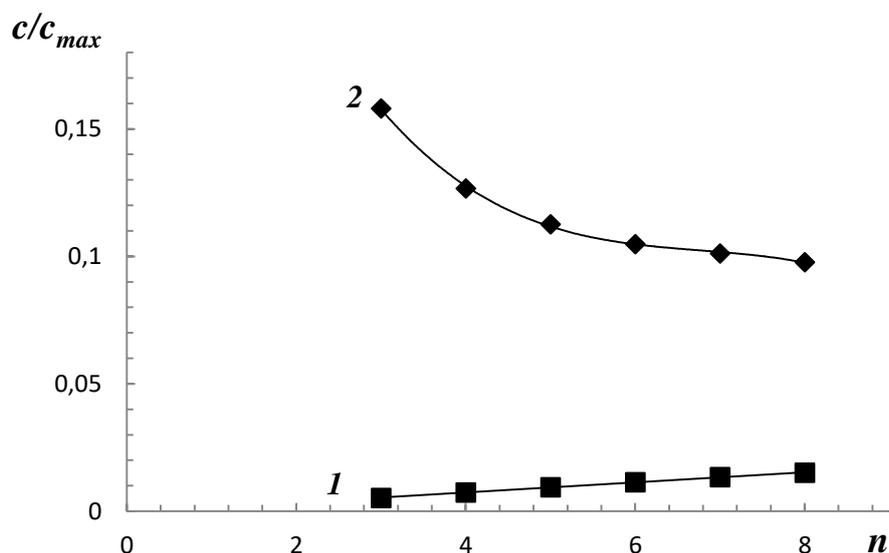


Рис.1. Зависимости нормированного по концентрации интервала интегрирования от относительной длины слоя адсорбента при ошибке вычисления центра тяжести, равной 0.5 %, для правой (1) и левой (2) части кривой элюирования.

Обнаружено, что правая часть кривой элюирования 1 обладает линейностью и описывается следующим уравнением:

$$c_r/c_{max} = 0,002n - 0,0006 \text{ с коэффициентом детерминации } R^2 = 0,999.$$

Левая часть её носит более сложный характер, но также хорошо аппроксимируется полиномом третьей степени:

$$c_l/c_{max} = -0,0009n^3 + 0,0173n^2 - 0,1196n + 0,3841 \text{ с } R^2 = 0,9991.$$

Исследование, проведенное в интервале  $n$  от 3 до 8 подтверждает, что относительные ошибки вычисления центра тяжести методом моментов функционально зависят от интервала интегрирования и определяются

относительной длиной слоя адсорбента. Найденные корреляции для ошибки вычисления  $t_c$  можно применить для оптимизации этого диапазона.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН (№ 12201130052-1).*

### **Литература**

1. Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 563.

УДК 66.081.32

## ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ АКТИВИРОВАННЫМИ ГИДРОЛИЗНЫМИ УГЛЯМИ

Логинова (Кокина) Е.С.<sup>1</sup>, Кокунова В.А.<sup>1</sup>, Бойкова Т.Е.<sup>1</sup>, Богданович Н.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Северодвинск, Россия  
[kokunova.v@edu.narfu.ru](mailto:kokunova.v@edu.narfu.ru)

В данной статье рассматривается влияние рН среды на эффективность сорбции ионов кобальта из жидких радиоактивных отходов. Изучение влияния реакции среды на сорбцию углеродными сорбентами позволит разработать экономически эффективную технологию переработки низкоактивных жидких радиоактивных отходов и уменьшить количество, накопленных крупнотоннажных отходов лесохимической промышленности путем пиролиза.

Ключевые слова и словосочетания: атомная промышленность кобальт, жидкие радиоактивные отходы, сорбция, активный уголь, гидролизный лигнин, пиролиз, удельная адсорбция, кобальт.

Интенсивное развитие атомной промышленности привело к накоплению порядка 500 млн м<sup>3</sup> жидких радиоактивных отходов (ЖРО). ЖРО обладают сложным физико-химическим составом и многообразием форм радиоактивных элементов в растворе [2]. Со60, Sr90, Cs137 являются основными радионуклидами (РН), вносящими вклад в суммарную удельную активность отходов [1]. Изотоп кобальта-60 - опасный экотоксикант, являющийся β- и γ-излучателем. Заражение радиоактивным кобальтом вод и почв опасно для живых организмов, вследствие жесткого гамма-излучения, обладающего высокой проникающей способностью и способностью изменять структуры молекул живых организмов. Различные исследования [5] доказывают способность кобальта накапливаться в печени практически у всех живых организмов. В литературе имеются сведения [6] о возможности получения органических ионитов на основе гидролизного лигнина [7], фруктовых косточек, коры, древесины, торфа [6], целлюлозы,

хитина [2,8,9]. Лимитирующим фактором применения подобных сорбентов является ограниченный диапазон рН работы [3].

Данное исследование посвящено установлению количественных закономерностей влияния рН водных растворов на сорбцию ионов кобальта природным органическим ионитом из гидролизного лигнина.

**Экспериментальная часть.** Анализируемые активные угли получены в соответствии с методикой [4] на базе кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств САФУ им. М.В. Ломоносова. На первом этапе проводили предпиролиз гидролизного лигнина, в результате которого был получен уголь -сырец. Следующим этапом является обработка сырца каустиком и активация в области высоких температур с целью повышения сорбционных свойств [7].

Кинетику сорбции исследовали методом статической сорбции в соответствии с ГОСТ 33587-2015 из модельного раствора, приготовленного из  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [1]. Для получения кинетических кривых сорбции в каждую анализируемую пробу объемом 200 мл добавляли 0,01 г порошкообразного активированного угля и перемешивали на магнитных мешалках со скоростью 1500 оборотов в минуту от 5 до 30 минут. Начальная концентрация ионов кобальта в растворе составляет 0,04 мг/мл, что в пересчете на активность составляет  $9,26 \cdot 10^6$  Бк/л. Это характеризует отходы, как среднеактивные. На основании ограниченного рабочего диапазона рН растворов [3] эксперимент проводили в диапазоне рН: 6,4; 8; 9,2; 9,8; 10,4; 11,35. Корректировку рН осуществляли добавлением 15% раствора аммиака. С интервалом 5 минут после начала процесса сорбции раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов кобальта фотометрическим методом по методике [3].

По полученным данным произведен расчет удельной адсорбции ( $\Gamma$ ) АУ и эффективность очистки растворов от изотопа кобальта ( $\Theta$ ) в каждый момент времени.

**Обсуждение результатов.** Для оценки эффективности сорбентов большое значение имеет величина удельной адсорбции и время достижения химического равновесия. По результатам лабораторного испытания построена зависимость изменения равновесной концентрации кобальта от времени сорбции при различных диапазонах активной реакции среды (рисунок 1).

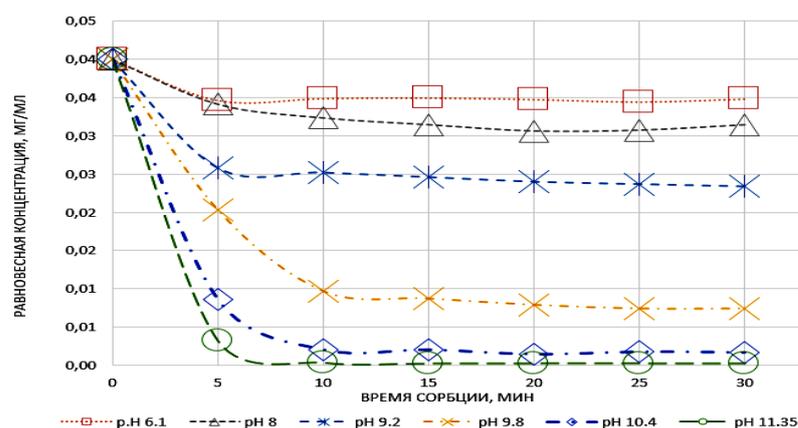


Рисунок 1. Зависимость остаточной концентрации ионов  $\text{Co}^{2+}$  в модельном растворе с различными значениями pH от времени сорбции

Результаты расчета количественных характеристик сорбции при  $\text{pH} > 10$ : удельной адсорбции ( $\Gamma$ ) и эффективности очистки раствора от ионов кобальта ( $\Theta$ ) представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Количественные показатели сорбции кобальта из жидких радиоактивных отходов

pH растворов	Показатель сорбции	Время сорбции, мин					
		5	10	15	20	25	30
10,4	Удельная адсорбция, $10^3$ , мг/г	766,9	759,7	759,7	771,5	765,2	766,9
	Эффективность очистки, %	95	95	95	96	96	96
11,35	Удельная адсорбция, $10^3$ , мг/г	735,4	793,8	793,7	795,4	795,4	795,7
	Эффективность очистки, %	92	99	99	99	99	99

На основании результатов исследования (рисунок 1, таблица 1) подтверждено влияние рН раствора на адсорбцию иона кобальта. Существенное влияние на величину удельной сорбции органических ионитов оказывает реакция среды раствора. Кинетическое исследование показало, что благоприятная рН водной среды для сорбции тяжелых металлов составляет 11,35, а максимальная эффективность сорбционного извлечения иона (99%) устанавливается в течение 10 минут.

### **Выводы**

1. Рассчитана удельная адсорбция, характеризующая количественную поглощающую способность 1 кг сорбента по отношению к 1 г радионуклида.

2. Показано, что эффективность очистки модельного раствора от радионуклида кобальта на активированных углях гидролизного лигнина увеличивается с ростом рН раствора.

3. Экспериментально выявлено, что максимальная эффективность сорбции иона кобальта (99%) наблюдается в щелочной среде (рНопт. 11.35).

4. Предположено, что основной механизм сорбции на АГЛ -ионный обмен.

5. Определено, что время наступления сорбционного равновесия устанавливается в течение 10 минут после начала сорбции.

6. Установлено, что активированный уголь из гидролизного лигнина является перспективным материалом для очистки жидких радиоактивных отходов от изотопа кобальта.

### **Литература**

1. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений [Текст]: учеб. пособ. / А.А. Гринберг. – Л.: Химия, 1971. – 632 с.

2. Кокина, Е. С. Влияние активной реакции среды на эффективность сорбции иона кобальта из жидких радиоактивных отходов / Е. С. Кокина // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых – 2023: Сборник материалов конференции: в 2-х томах, Архангельск, 01–30 апреля 2023 года / Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Том 2. – Архангельск: Северный

(Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2023. – С. 323-327. – EDN JPMPZA.

3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов [Текст]: учеб. пособ. / З. Марченко. – М.: Издательский дом МИР, 1971. – 482 с

4. Патент 253480 Российская Федерация. Способ Получения активного угля [Текст] / Богданович Н.И., Мухин В.М., Кузнецова Л.Н. [и др.] заяв. и патентообладатель Федер. гос. автоном. образоват. учреждение высш. проф. образования «Сев. (Аркт.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова». – № 2015141197/12; заявл. 03.06.2013; опубл. 2014, Бюл. № 34.

5. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта [Текст]: учеб. пособ. / И.В. Пятницкий. – М.: Издательство «Наука», 1965. – 260 с.

6. Романенко К.А., Богданович Н.И., Канарский А.В. Получение активных углей пиролизом гидролизного лигнина // Лесной журнал 2017. № 4. С. 162-171.

7. Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В. Зависимость процесса сорбции металлургическим шлаком от влияния кислотности жидкой фазы // Водоочистка 2012. № 11. С. 10-13.

8. Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rise hask from aqueous solutions // Chemosphere. 2003. V. 50, N1. Pp. 23–28.

3. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А.,

9. Родионова М.В. Сорбционные свойства ферментативно модифицированного льняного волокна // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. №2. С. 236–241.

## НАЧАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ АДсорБТИВА

*Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, стр.4, Москва, 119071, Россия  
[pribylov\\_34@mail.ru](mailto:pribylov_34@mail.ru)*

Работа посвящена нахождению связи начальной теплоты адсорбции  $q_0(a,T)$  *n*-алканов в микропористых адсорбентах с поляризуемостью их молекул. Ранее [1] при исследовании *n*-алканов С1–С3 в микропористых адсорбентах было показано, что  $q_0(a,T)$  хорошо коррелируют с поляризуемостью молекул этих углеводородов. Поэтому если определена  $q_0(a,T)$  одного *n*-алкана, то можно рассчитать  $q_0(a,T)$  другого *n*-алкана (напр., С4) по их известным поляризуемостям.

На объемно-весовой установке [2] были измерены изотермы избыточной адсорбции метана, этана и бутана в микропористых углеродных адсорбентах М1КОН1 и ФАС-300. По этим изотермам были рассчитаны изотермы адсорбции полного содержания  $a(P,T)$ , изостеры адсорбции и изостерические теплоты адсорбции.

Начальные теплоты адсорбции зависят от свойств адсорбтивов и от параметров пористой структуры адсорбента. Они характеризуют только энергию взаимодействия адсорбат – адсорбент.

Начальные теплоты адсорбции  $q_0(a,T)$  были рассчитаны через константы Генри  $K_H(T) = (\partial a / \partial P)_{P \rightarrow 0}$ , определенные из изотерм  $a(P,T)$  по уравнению [3]:

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

Значения рассчитанных  $q_0(a,T)$  при 303 К приведены в табл. 1:

Адсорбент \ Адсорбат	М1КОН1 $q_0$ , кДж/моль	ФАС-300 $q_0$ , кДж/моль
СН <sub>4</sub>	15,194	13,365
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	26,102	25,259
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	51,550	47,707

Согласно [4], изостерическая теплота адсорбции предельных углеводородов в углеродных адсорбентах связана с потенциальной энергией взаимодействия адсорбент–адсорбат  $\Phi(z)$  соотношением:

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

Уравнение для расчёта  $\Phi(z)$ , на поверхности графита имеет вид:

$$\Phi(z) = -\pi\rho C_d / \{6z^3 [1 - R_0^6 / (15 \cdot z^6)]\} \quad (3),$$

где  $\rho$  – плотность адсорбента;  $C_d$  – постоянная дисперсионного взаимодействия,  $C_d = 3e\hbar\alpha_m\alpha_C/2m_e^{1/2}[(\alpha_m/N_m)^{1/2} + \alpha_C/N_C]^{1/2}$  ( $e$  – заряд электрона;  $\hbar$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ;  $\alpha_m$  – значение поляризуемости молекулы адсорбтива;  $\alpha_C$  – 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.

Для адсорбции веществ в пористом адсорбенте следует ввести параметр, характеризующий влияние пористости на энергию взаимодействия  $\Phi(z)$ , который нам неизвестен. Чтобы обойти это обстоятельство, нужно рассчитывать отношение  $\Phi(z)$  одного адсорбтива к  $\Phi(z)$  другого адсорбтива. Тогда неизвестный параметр сокращается, поскольку он одинаков для двух адсорбтивов. В этом случае:

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

Так как отношение  $\alpha_m/N_m$  остается практически постоянным для предельных углеводородов с одинарными связями (Н—С) и (С—С) (см. табл. 2), то отношение  $C_d$  для двух адсорбтивов становится равным:

$$C_d(C_iH_j)/C_d(CH_4) = \alpha(C_iH_j)/\alpha(CH_4) \quad (5),$$

и

$$\Phi(z)(C_iH_j)/\Phi(z)(CH_4) = [\alpha(C_iH_j)/\alpha(CH_4)]/[R_0^3(C_iH_j)/R_0^3(CH_4)] \quad (6),$$

где  $i=2, j=6$  для этана и  $i=4, j=10$  соответственно для бутана.

Таблица 2.

Адсорбтив	$N_m$	$\alpha_m 10^{31}, \text{ м}^3$	$\alpha_m/N_m 10^{31}, \text{ м}^3$
$\text{CH}_4$	8	26	3.25
$\text{C}_2\text{H}_6$	14	44.7	3.19
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	26	81.2	3.12

Согласно изобарно–изотермического потенциала, энергия взаимодействия этана и бутана будет максимальной при минимальном расстоянии между атомами адсорбента и адсорбированными молекулами, т.е. когда молекулы этана и бутана будут ориентированы по отношению к атомам углерода адсорбента так, чтобы максимальное количество атомов молекул адсорбата взаимодействовало бы с этими атомами при минимальном расстоянии.

Отношения начальных теплот адсорбции этана и бутана к начальной теплоте адсорбции метана хорошо согласуются с отношениями поляризуемостей этана и бутана к поляризуемости метана, что позволит их использовать для расчета начальных теплот адсорбции. 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.*, 2022, **71**, 1173 [А. А. Pribylov, K. O. Murdmaa, *Russ.Chem. Bull.*, 2022, **71**, 1173; DOI: 10.1007/s11172-022-3518-y].
2. А. А. Прибылов, С. М. Калашников, В. В. Серпинский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1990, 1238 [А. А. Pribylov, S. M. Kalashnikov, V. V. Serpinski, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1990, **39**, 1105; DOI: 10.1007/BF00962364].
3. А.А. Прибылов, К.О. Мурдмаа, О.В. Соловцова, М.К. Князева. // *Изв. АН. Серия химич.* 2018. Т. 66. С. 1807. DOI: 10.1007/ s 11172-018-2293-2.
4. А. А. Лопаткин. *Теоретические основы физической адсорбции*. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.

## РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА ВО ВЬЕТНАМЕ: ПЕРВЫЕ ОПЫТЫ ПО ХРАНЕНИЮ БИОГАЗА

Нгуен Динь Тьен (Nguyen Dinh Chien)<sup>1</sup>, Чан Мань Хай (Tran Manh Hai)<sup>1</sup>,  
Хоанг Лыонг (Hoang Luong)<sup>1</sup>, Нгуен Хоай Тьяу (Nguyen Hoai Chau)<sup>1</sup>,  
Фомкин А.А.<sup>2</sup>, Школин А.В.<sup>2</sup>, Меньщиков И.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 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*

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Лаборатория сорбционных процессов им. М.М. Дубинина, 119071, Москва, Ленинский пр. 31, корп. 4

Биогаз – это смесь газов, образующаяся в результате разложения органических соединений в анаэробных условиях. Биогаз является ценным топливом, особенно в современных социально-экономических условиях, когда Правительство многих стран пытаются снизить зависимость от ископаемого топлива, стремясь использовать безопасные и экологически чистые источники энергии [1]. Биогаз считается важным решением проблемы энергоснабжения и защиты окружающей среды, в частности, в сельской местности. С 1960-х годов количество биогазовых реакторов (метантанков) резко увеличивалось в Азиатско-Тихоокеанском регионе, особенно в Китае и Индии.

Во Вьетнаме биогазовая технология исследовалась и применялась еще до 1980 года. Однако в то время исследования проводились лишь в небольших масштабах в нескольких исследовательских институтах и университетах. Первые биогазовые установки были построены объемом около 15-20 м<sup>3</sup>, однако технические проблемы, такие как недостаточное количество исходных материалов и необоснованные строительные конструкции, не позволили этим исследованиям быть применены и реализованы на практике. К 1990-м годам технология строительства биогазовых установок во Вьетнаме стала более совершенной, по всей стране действовало около 2000 проектов со строительными объемами от 2 до 200 м<sup>3</sup>, из них в основном «бытовые кустарные установки» объемом менее 10 м<sup>3</sup>. В настоящее время, когда технология строительства и

конструкция биогазовых реакторов в некоторой степени стандартизированы, их количество во Вьетнаме оценивается примерно в 500 000 установок [2].

Когда трудности проектирования, строительства и условий эксплуатации биогазового реактора частично решены, появляются другие проблемы, в том числе проблема хранения собранного биогаза. Одним из популярных решений сегодня является использование больших мешков из полиэтилена высокой плотности, в которых биогаз хранится при низком давлении. Однако, на наш взгляд, этот способ имеет множество недостатков: низкий уровень пожаро- и взрывобезопасности, низкий механической прочности. Поэтому исследование и разработка технологии хранения биогаза является важной проблемой, требующей решения.



Рис. 1 Хранение биогаза в полиэтиленовых мешках при атмосферном давлении

Основными компонентами биогаза являются метан, диоксид углерода, сероводород и незначительное количество других газов (азот, водород...). Массовая доля каждого компонента биогаза варьируется в очень широких пределах, в зависимости от состава органического субстрата и условий анаэробной ферментации. Самый важный и ценный компонент биогаза – метан, который может быть применен в качестве горючего для местного населения и топлива для транспортных средств. Для практического применения биогаз должен проходить многоступенчатую очистку, с целью удаления посторонних примесей и увеличения содержания метана до максимально возможного значения.

В Институте экологических технологий Вьетнамской академии наук и технологий разработан метод очистки биогаза, который позволяет получить

высококачественный метан, в котором объемная доля главного газа составляет от 92 до 95% [3].

Для решения вопроса более безопасного хранения очищенного метана, нами предложено применять технологию адсорбированного природного газа – АПГ. Данный метод является перспективным решением хранения метана, поскольку в отличие от традиционных методов (компримированного природного газа – КПГ и сжиженного природного газа – СПГ) не требует чрезмерно высокого давления и низких температур. В качестве адсорбционных материалов для хранения метана наиболее предпочтительны активированные угли, в частности, производимые на основе отходов сельского местного хозяйства.

Отходы сельского хозяйства на территории Вьетнама очень разнообразны. В рамках настоящей работы выбрана скорлупа орехов макадамии в качестве прекурсора для получения углеродного микропористого адсорбента. Следует отметить, что твердость скорлупы орехов макадамии довольно высока, лишь немного уступая скорлупе кокосов, поэтому качество активированного угля из них может быть высоким.

Углеродный адсорбент получили из скорлупы орехов макадамии по следующей методике: дробленое сырье подвергали карбонизации при 673-1073К в присутствии ортофосфорной кислоты в качестве активатора, полученный карбонизат промывали избыточным количеством чистой воды и затем высушивали для удаления влаги. Структурно-энергетические характеристики полученного материала определены по изотерме адсорбции азота при 77К на установке *Autosorb iQ* (фирма Quantachrome) с применением общепринятых современных теоретических моделей (теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина, уравнений БЭТ, метода А.В. Киселева). Измерение абсолютной адсорбции метана при давлениях до 20 МПа проводили объемно-весовым методом на установке, разработанной и изготовленной в ИФХЭ РАН [5].

Результаты исследования представлены в таблице.

Параметр		Единица измерения	Результат
Удельный объем микропор		см <sup>3</sup> /г	0,8
Эффективная ширина микропор		нм	1,32
Удельная поверхность адсорбента по БЭТ		м <sup>2</sup> /г	2115
Удельная поверхность мезопор		м <sup>2</sup> /г	353
Объем сорбирующих пор		см <sup>3</sup> /г	1,505
Удельная объемная плотность метана в системе с адсорбентом при 333К	3 МПа	нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	70
	10 МПа		200
	20 МПа		370

В настоящее время «таргетным» показателем для адсорбентов является принятое Министерством энергетики США требование по удельной емкости системы адсорбционного хранения метана – 266 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, при давлении 3,5 МПа и 298К (для использования в качестве топлива на легковых автомобилях) [6,7]. На основе полученных результатов установлено, что разработанный углеродный материал на основе скорлупы орехов макадамии пока не отвечает требованиям Министерства энергетики США для применения на транспортных средствах, однако полученный адсорбент вполне может быть применим для хранения биогаза в сельских местностях с последующим использованием в качестве горючего.

### **Финансирование и образование**

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 122011300053-8, при финансовой поддержке Института экологических технологий Вьетнамской академии наук и технологий, номер гранта CSCL.01/22-23 и планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 23-03-460 – 01.*

## Литература

1. Суслов Д.Ю. Разработка научно-технических основ совершенствования систем снабжения биогазом: дис. ... док. техн. наук: 2.1.3. – Бел. гос. тех. унив. им. Шухова В.Г., Белгород, 2022 – 347 с.
2. Roubík, H.; Mazancová, J.; Le Dinh, P.; Dinh Van, D.; Banout, J. Biogas Quality across Small-Scale Biogas Plants: A Case of Central Vietnam. *Energies* 2018, 11, 1794. <https://doi.org/10.3390/en11071794>
3. Patent Viet Nam № 1-0032321 Nguyen Tuan Minh, Trinh Van Tuyen, Tran Cong Hai, Do Van Manh “Biogas cleaning equipment and biogas cleaning system course includes this device”.
- 4 K. Vasanth Kumar, Kathrin Preuss, Maria-Magdalena Titirici, and Francisco Rodríguez-Reinoso Nanoporous Materials for the Onboard Storage of Natural Gas DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00505
5. Прибылов А. А., Калашников С. М., Серпинский В. В. Исследование адсорбции азота на цеолите// Изв. АН СССР Сер. хим. 1990. №6.1233.
6. Zhuonan Song, Apolo Nambo, Kirby L. Tate, Ainan Bao, Minqi Zhu, Jacek B. Jasinski, Shaojun J. Zhou, Howard S. Meyer, Moises A. Carreon, Shiguang Li, and Miao Yu, Nanovalved Adsorbents for CH<sub>4</sub> Storage, *Nano Lett.* 2016, 16, 3309–3313. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00919
7. K. Vasanth Kumar, Kathrin Preuss, Maria-Magdalena Titirici, and Francisco Rodríguez-Reinoso Nanoporous Materials for the Onboard Storage of Natural Gas DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00505

## АДСОРБЦИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

**Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.**

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, стр.4, Москва, 119071, Россия*  
[pribylov\\_34@mail.ru](mailto:pribylov_34@mail.ru)

В настоящее время большое внимание уделяется как вопросам аккумулирования и транспортировки природного газа, так и выделению из него ценных примесей – этана и бутана. Одним из возможных вариантов решения проблемы аккумулирования и транспортировки природного газа является адсорбционный метод (АПГ). Он имеет существенное преимущество по сравнению с методами трубной транспортировки газа при высоких давлениях (КПГ) и сжиженного газа (СПГ), так как АПГ практически взрывобезопасен. Однако для обратимости процессов сорбции-десорбции в технологии АПГ важно использовать достаточно чистый природный газ - метан. Поэтому очистка природного газа для технологии АПГ имеет существенное значение.

Адсорбционный метод извлечения этана и бутана из потока природного газа (метана) основан на различии их теплот адсорбции. При этом адсорбция веществ в конкретном адсорбенте тем больше, чем выше их теплота адсорбции, которая зависит как от структуры адсорбента, так и от свойств молекул адсорбтива. В работе использовали лабораторные образцы высокоактивных микропористых углеродных адсорбентов, полученных из разных видов сырья разными методами активации. Образец М1КОН1 – с объемом сорбирующим пор  $W = 0,88 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  получен методом химической активации древесины, а ФАС-300 с  $W = 0,73 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , получен из фурфурола методом парогазовой активации углекислым газом и водой. Структурные параметры образцов определяли на приборе “Autosorb-iQ” по изотермам адсорбции азота при 77 К с применением Теории объемного заполнения микропор Дубинина.

На объёмно-весовой установке [1] при температурах 303, 313, 323, 333 К измерены изотермы избыточной адсорбции  $\Gamma(P,T)$  метана, этана и бутана в указанных микропористых углеродных адсорбентах.

По измеренным изотермам избыточной адсорбции  $\Gamma(P,T)$  были рассчитаны изотермы адсорбции полного содержания по уравнению:

$$a(P,T) = \rho_a(P,T) \cdot W = \Gamma(P,T) + \rho_g(P,T) \cdot W \quad (1),$$

где  $\rho_a(P,T)$  – плотность адсорбата,  $W$  – адсорбирующий объём,  $\rho_g(P,T)$  – плотность равновесной газовой фазы.

По изотермам адсорбции полного содержания  $a(P,T)$  построены изостеры адсорбции (зависимость  $\ln P$  от  $T^{-1} \cdot 10^3$  при  $a(P,T) = \text{const}$ ). Изостеры адсорбции линейны во всем интервале температур при всех давлениях для всех адсорбционных систем. Линейность изостер указывает на то, что в изученных интервалах  $P$  и  $T$  в адсорбате не происходит фазовых переходов первого рода. Кроме того линейность изостер адсорбции позволяет рассчитать параметры адсорбционного равновесия адсорбционной системы в интервалах  $P$  и  $T$  за пределами проведенного эксперимента [2].

По наклону изостер по уравнению (2) определены изостерические теплоты адсорбции [3] без учета адсорбционной деформации адсорбента:

$$q_{st}(a,T) = -RZ[\partial \ln P / \partial (1/T)]_a - (\partial P / \partial a)_T \cdot W \quad (2),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $Z$  – коэффициент сжимаемости адсорбируемого газа.

Зависимости изостерической теплоты адсорбции метана, этана и бутана от величины адсорбции при 303 К приведены на рисунке. При этом  $q_{st}(a,T)$  метана существенно ниже теплоты адсорбции этана и бутана на обоих образцах. При больших величинах адсорбции изостерическая теплота метана стремится к нулю на образце М1КОН1 в отличие от теплоты на образце ФАС-300, которая мало меняется с ростом адсорбции. Теплота адсорбции этана мало меняется с адсорбцией для обоих образцов.

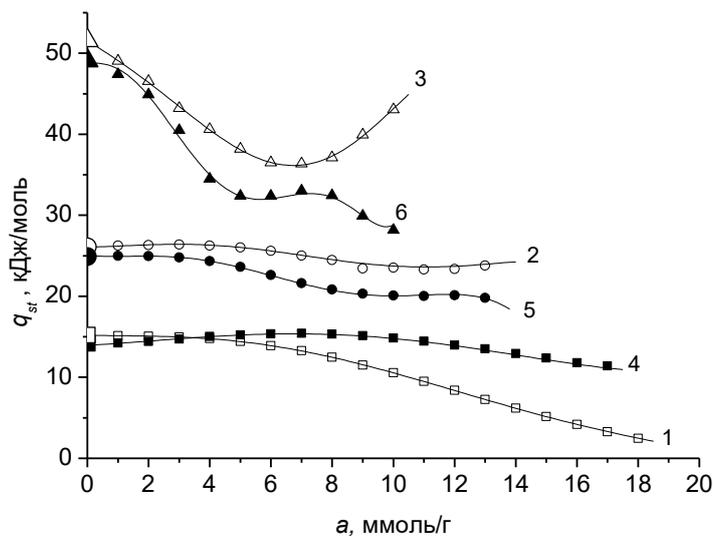


Рисунок 1. Изостерические теплоты адсорбции *n*-алканов при  $T = 303$  К в адсорбентах М1КОН1 (1– 3) и ФАС-300 (4 – 6): метана (1, 4), этана (2, 5), бутана (3, 6).

Как следует из рисунка 1, теплота адсорбции этана и бутана в обоих адсорбентах существенно выше таковой для метана. Следовательно, этан и бутан будут адсорбироваться на указанных микропористых углеродных адсорбентах преимущественно по сравнению с метаном. Именно это обстоятельство следует учитывать при создании систем извлечения примесей (этана и бутана) из потока природного газа.

#### Финансирование и благодарности

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 122011300053-8 и планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 23-03-460 – 01.*

#### Литература

1. А.А. Прибылов, С.М. Калашников, В.В. Серпинский. // Изв. АН СССР. Серия химич. 1990. Т. 39. С. 1238. DOI: 10.1997/ VF00962364.
2. Б.П. Беринг, Е.Г. Жуковская, Б.Х. Рахмуков, В.В. Серпинский. // Изв. АН СССР. Серия химич. 1968. Т. 17. С. 27. DOI: 10.1007/ VF00914631.
3. А.А. Прибылов, К.О. Мурдмаа, О.В. Соловцова, М.К. Князева. // Изв. АН. Серия химич. 2018. Т. 66. С. 1807. DOI: 10.1007/ s 11172-018-2293-2.

## ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В РЯДУ МЕТОДОВ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ

Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.<sup>2</sup>

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Россия  
[ivanpic4586@gmail.com](mailto:ivanpic4586@gmail.com)*

Современные методы исследования характеризуются всё большей технологичностью, универсальностью и экспрессностью. Особняком стоят методы исследования поверхности, прежде всего, из-за их особого исследования. В большинстве случаев невозможно охарактеризовать поверхность одной концентрацией соединения или нескольких соединений. Чаще всего речь идёт о распределении по исследуемой поверхности конкретных соединений. Методы рентгеновского анализа и электронной микроскопии при исследовании поверхности применяются для изучения морфологии и элементного анализа поверхности. Когда же речь заходит об анализе (в том числе количественном) соединений на поверхности, на первый план выходят на наиболее универсальные методы масс-спектрометрии. Незаменимы, в данном случае, методы «мягкой» ионизации.

Прежде всего, к ним относятся методы бомбардировки быстрыми атомами и вторичноионная масс-спектрометрия. Эти методы отличаются неплохой локальностью анализа и высокой чувствительностью, характерной для всех масс-спектрометрических методов. В то же время, в последнее десятилетие появились новые варианты и модификации подобных методов с гораздо лучшими характеристиками. Так, увеличилось число публикаций по картированию поверхностей методами лазерной десорбции/ионизации и десорбционной ионизации в электроспрее [1,2].

Настоящая работа посвящена сравнению аналитических и физико-химических характеристик методов «мягкой» ионизации с использованием результатов авторов по картированию поверхностей металлических сплавов меди, цинка, железа, алюминия. Показано, что несмотря на частные недостатки

методов, лазерно-десорбционная ионизация отлично подходит для анализа соединений на металлических поверхностях различных сплавов, в том числе конструкционных материалов. Десорбционный электроспрей также показывает неплохие результаты, но в большей степени на поверхностях неметаллического типа. В работе приведены сравнительные характеристики метода лазерной десорбции/ионизации, полученные авторами с литературными данными по другим методам «мягкой» ионизации.

Следует отметить, что указанные методы имеют большой потенциал и в настоящее время используются крайне ограничено, по сравнению со своими возможностями.

### **Финансирование и благодарности**

*Авторы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку.*

### **Литература**

1. M.J. He, W. Pu, X. Wang, W. Zhang, D. Tang, Y. Dai, Comparing DESI-MSI and MALDI-MSI mediated spatial metabolomics and their applications in cancer studies. *Front. Oncol* (2022) **12**, 891018.
2. A. Aziz, S. Aimen, M. Inam ul Haq,. Mass Spectrometry for Proteomics and Recent Developments in ESI, MALDI and other Ionization Methodologies. *Curr. Proteomics* (2019) **16**, 4, 267.

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОРГИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Серомлянова К.А., Князева М.К., Фомкин А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
Россия 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4

[Seromlyanova@bk.ru](mailto:Seromlyanova@bk.ru)

Одним из энергоэффективных и безопасных методов хранения газов является использование адсорбционных систем, а именно металлорганические каркасные структуры (Metal-organic framework или MOF) [1]. MOF представляют собой перспективный класс многофункциональных пористых материалов, которые в последние годы привлекают все больший академический и промышленный интерес [2]. Данные пористые материалы формируются путем координации катионов или кластеров металлов с органическими лигандами, чаще всего в присутствии растворителя [3]. Растворитель играет важную роль в формировании геометрии структуры MOF и влияет на их морфологию [4] и сорбционные свойства.

Изучение влияния растворителя, используемого при синтезе MOF позволяет оптимизировать получение адсорбента с наиболее подходящими сорбционными свойствами применительно к поглощению конкретных газов.

В работе сольвотермальным методом были синтезированы металлорганические каркасные соединения типа Cu-BTC (MOF-199). При получении Cu-BTC (1) в качестве растворителя использовался этиловый спирт ( $C_2H_5OH$ ), а при синтезе Cu-BTC(2) ДМФА (N,N-Диметилформамид,  $C_3H_7NO$ ).

Синтез Cu-BTC (1): 1,0191 г 1,3,5-бензотрикарбоновой кислоты ( $H_3BTC$ ) и 2,020 г тригидрата нитрата меди (II) ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) растворяли в соотношении 1:1 в 12 мл этилового спирта ( $C_2H_5OH$ ) и перемешивали (~400 об/мин) с использованием магнитной мешалки при температуре  $T \sim 70^\circ C$  в течение 5 ч. Полученный синий раствор помещали в автоклав и выдерживали в вентилируемом сушильном шкафу при температуре синтеза  $120^\circ C$  в течение 48 ч.

Затем многократно промывали 150 мл этанола. Образцы сушили в вентилируемом сушильном шкафу при температуре синтеза 120°C в течение 44 ч.

Синтез Cu-BTC (2): 1,0119 г 1,3,5-бензотрикарбоновой кислоты (H<sub>3</sub>BTC) и 2,0928 г трехводного нитрата меди (II) (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) растворяли в соотношении 1:1 в 12 мл ДМФА (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) и перемешивали (~400 об/мин) с использованием магнитной мешалки при температуре T~70°C в течение 5 ч. Полученный синий раствор помещали в автоклав и выдерживали в вентилируемом сушильном шкафу при температуре синтеза 120°C в течение 48 ч. Затем многократно промывали 150 мл ДМФА. Образцы сушили в вентилируемом сушильном шкафу при температуре синтеза 120°C в течение 44 ч.

Пористую структура и энергетические характеристики образцов (табл.1) определяли по стандартной изотерме адсорбции азота при 77К, полученной при исследовании MOF на установке *Quantochrome iQ*.

Из таблицы 1 следует, что в случае использования полярного апротонного растворителя ДМФА объем микропор в Cu-BTC(2) достигает высоких значений  $W_0=0.64$  см<sup>3</sup>/г, кроме того имеет высокую удельную площадь поверхности  $S_{БЭТ}=1570$  м<sup>2</sup>/г. В случае использования этанола, в качестве растворителя, параметры пористой структуры Cu-BTC(1) имеют более низкие значения.

Таблица 1. Параметры пористой структуры синтезированных MOF.

Адсорбент	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$E_0$ , кДж/ моль	$a_0$ , ммоль/г	$E$ , кДж/мол ь	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_S$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{МЕ}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_{МЕ}$ , см <sup>3</sup> /г
MOF-Cu-BTC(1)	0,28	42,6	7,97	14,0	650	0,33	7,000	0,05
MOF-Cu-BTC(2)	0,64	51,4	18,46	17,0	1570	0,72	18,000	0,08

В таблице 1:  $W_0$  – объем микропор;  $E_0$  – стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу;  $a_0$  – предельная адсорбция по азоту;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции по азоту;  $S_{БЭТ}$  – удельная площадь поверхности;  $W_S$  – общий объем пор;  $S_{МЕ}$  – удельная площадь поверхности мезопор;  $W_{МЕ}$  – удельный объем мезопор.

Таким образом, образец MOF-Cu-BTC(2), полученный с использованием ДМФА в качестве растворителя, является более перспективным сорбентом для хранения газов за счет высоких показателей удельной площади поверхности (1570 м<sup>2</sup>/г), объема микропор (0,64 м<sup>2</sup>/г), энергии адсорбции (51,4 кДж/моль).

### ***Финансирование и благодарности***

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 122011300053-8 и планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 23-03-460 – 01.*

### **Литература**

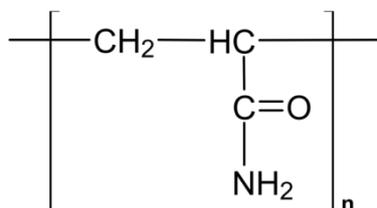
1. Knyazeva M. K., Fomkin, A. A., Shkolin, A. V., Men'shchikov I. E., Grinchenko A. E., Solovtsova O. V., & Pulin A. L. (2022). Adsorption Properties of a Functional Porous Material Based on a Zn–BTB Metal–Organic Framework Structure. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 58(1), 6-12.
2. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., & Pastre, J. (2006). Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry*, 16(7), 626-636.
3. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004), pp. 2334-2375.
4. Zou, K. Y., & Li, Z. X. (2018). Controllable syntheses of MOF-derived materials. *Chemistry—A European Journal*, 24(25), 6506-6518.

# ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СЛАБОСШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ И АНИОНАМ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Симакина Я.И., Михайлова А.В., Кузьмина Т.Г., Сенин В.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19*  
[yana.igorevna@list.ru](mailto:yana.igorevna@list.ru)

Для целей экологического мониторинга водных объектов нами предложен комбинированный метод сорбционного абсолютного концентрирования проб воды гранулами слабосшитых полимерных гидрогелей (СПГ) с регистрацией аналитического сигнала с твердой фазы методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [1]. В режиме абсолютного концентрирования наблюдается практически полная сорбция макро- и микрокомпонентов пробы из нейтральных и сильноокислых растворов. Абсолютное концентрирование – это операция, в результате которой макро- и микрокомпоненты переходят из большого объема образца в меньший объем сорбента, при этом их концентрация повышается [2]. В качестве сорбентов использовали супрамолекулярные гелевые структуры с известным строением и свойствами в форме сильнонабухающих СПГ. СПГ – полиакриламид (ПАА) с размером гранул 2-2.4 мм. Формула звена макромолекулы ПАА представлена ниже:



В сухом виде СПГ представляют собой твердые непрозрачные стекловидные гранулы белого цвета, с однородным распределением функциональных групп по объему полимера. Такой компактный и прочный материал удобно использовать для проведения испытаний – взвешивать, помещать в прибор, считывать показания, хранить длительное время. При контакте с водой с нейтральным рН

гранулы СПГ сильно набухают, превращаясь в жидкий гомогенный полимер. Это – фаза сорбции. После высушивания СПГ снова приобретают первоначальный малый размер (упорядоченная твердая фаза). В кислых растворах СПГ не набухают. В сильнощелочных растворах в связи с гидролизом ионов сорбцию не проводили.

Вода всегда была одним из самых важных природных ресурсов и необходима для всех организмов, большинства экологических систем, здоровья человека, производства продуктов питания и экономического развития [3]. К сожалению, качество поверхностных вод в РФ и в других странах мира достаточно низкое. С каждым годом в реки, озера и другие водные объекты все больше попадает органических и минеральных веществ, бытовых и промышленных отходов. Причем, перечень их видов также расширяется. Поэтому контроль состояния водных ресурсов остается актуальной задачей.

Мониторинг воды может точно и своевременно отражать современное состояние и состав водной среды и обеспечивать важную научную основу для управления этой средой в области устойчивого развития, контроля загрязнения и экологического городского планирования. Степень загрязнения водоемов определяется по величине отклонения от нормы содержащихся в воде примесей. Химический состав воды определяется из взятых проб в лабораторных условиях или при наличии полевой системы мониторинга – в непосредственной близости от водоема в самом водоеме. Однако, вода – многокомпонентный природный объект, характеризующийся нестабильностью контролируемых показателей, что усложняет доставку в лабораторию достоверной пробы. Соблюдение всех необходимых требований в решении экологических проблем – цель постоянного поиска и развития методов аналитической химии. Идеальным случаем является анализ на месте с одновременным определением катионов и анионов из одной пробы, чтобы получить полную информацию о ее ионном составе.

В работе опробовали сорбцию ионов СПГ из модельных растворов (Cr, Mn, V, Fe, Cu, Cl, P и др.) и озер и малых рек Осташковского района Тверской области (р. Глушица, р. Близна и др.).

Сорбцию ионов проводили в статических условиях: 5 г сухого гидрогеля заливали 1500 см<sup>3</sup> модельного раствора или природной воды; после полного набухания СПГ его высушивали температуре при 105 °С в сушильном шкафу. Полноту сорбции проверяли методом АЭС-ИСП, анализируя исходные растворы и смывы со стен стаканчиков после сорбции. Высушенный СПГ россыпью помещали в кювету рентгенофлуоресцентного анализатора и проводили анализ.

В настоящее время методы РФА все чаще привлекаются для анализа водных объектов [4]. Достоинства метода: многоэлементный, экспрессный, неразрушающий, определяет широкий диапазон элементов и концентраций, может быть реализован в варианте портативного прибора.

Разработан способ определения ионов металлов, основанный на сорбционном концентрировании элементов полимерными гидрогелями и последующем прямом анализе сорбента методом РФА. Градуировочные графики линейны в диапазоне 0.05-1.3 мкг/мл. Пределы обнаружения металлов в твердой фазе составляют (в мас.%): 0.018 для ионов Fe(III), 0.017 – для Cr(VI), 0.049 – для Mn, что соответствует концентрации этих элементов в исходном растворе соответственно: 0.0005, 0.0004 и 0.013 мкг/см<sup>3</sup>.

## Литература

1. Симакина Я.И., Кузьмина Т.Г., Сенин В.Г. Исследование сорбционных свойств полимерных гидрогелей на основе акриламида спектральными методами анализа. // Журн. аналитич. химии. 2021. Т. 76. № 11. С. 997.
2. Золотов Ю.А. Очерки истории аналитической химии. М.: РИЦ «Техносфера», 2018. 262 с.
3. Данилов-Данильян В.И. Водные ресурсы России: состояние, использование, охрана, проблемы управления. // Экономика. Налоги. Право. 2019; 12(5):18-31. DOI: 10.26794/1999-849X-2019-12-5-18-31
4. Махмуд Башар Абдулазиз, Бахтеев С.А., Иванов В.Т., Юсупов Р.А. Сравнение основных показателей методов ААС и РФА ПВО при анализе вод. // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т.19, №4 С. 33-39.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ПАРАМАГНИТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Cu(II), Gd(III), Mn(II) и Fe(II, III)) СЛАБОСШИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ МЕТОДОМ ЭПРСПЕКТРОСКОПИИ

*Симакина Я.И.<sup>1</sup>, Михайлова А.В.<sup>1</sup>, Уголкива Е.А.<sup>2</sup>,  
Ефимов Н.Н.<sup>2</sup>, Минин В.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского  
РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19

<sup>2</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,  
119991 Москва, Ленинский проспект, 31  
[yana.igorevna@list.ru](mailto:yana.igorevna@list.ru)

Слабосшитые полимерные гидрогели (СПГ) оказались универсальными сорбентами для неорганических ионов (рис. 1), т. к. они сорбируются материалом полимера независимо от наличия функциональных или ионообменных групп [1-3]. Особенно эффективно СПГ «работают» при следовых содержаниях компонентов в широком диапазоне pH.



**Рис. 1.** Сорбция ионов меди (II) СПГ из раствора сульфата меди (II).

Как видно из рис. 1 ионы меди (II) окрашивают гранулы СПГ, а сам раствор становится прозрачным, что свидетельствует об эффективной сорбции ионов металла.

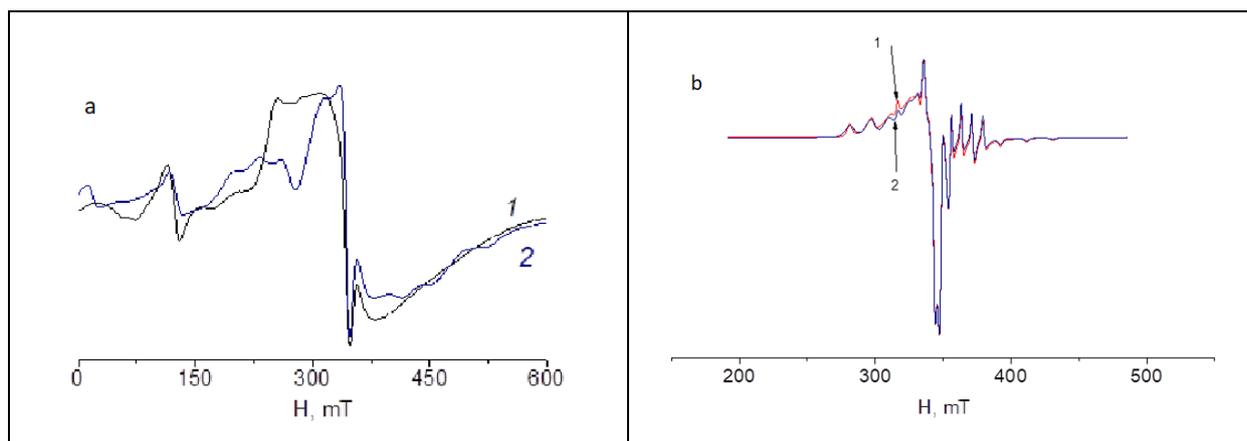
Предложено использовать СПГ в качестве сорбентов для концентрирования парамагнитных элементов из воды и их определения методом ЭПРСпектроскопии. Определение проводят из всей пробы без разделения и/или отделения основы и макрокомпонентов, используя для измерения сигнала с

носителя возможности по селективному определению указанного физического метода. Главным образом, предложенное предназначено для разработки методик определения парамагнитных ионов металлов в пробах малого объема и в окрашенных растворах. Преимущество твердой фазы СПГ для исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в том, что можно работать с небольшим количеством исходного материала и регистрировать спектры при комнатной температуре. ЭПР-спектроскопия является высокочувствительным, неразрушающим и экспрессным методом определения концентрации неспаренных электронов различной природы в веществах и материалах. В настоящее время наблюдается активность в области создания **портативных приборов** оперативного мониторинга. Каждое новое поколение таких приборов включает в себя все больше функций и применяется для решения все более широкого круга задач.

При анализе методом ЭПР непосредственно водных растворов возникают сложности, требующие специальных методик работы или применения нескольких частотных диапазонов – двойных резонансов. Подобные ухищрения уменьшают высокую чувствительность метода, нивелируя его преимущества. Для преодоления таких проблем предложен полимерный сорбент.

Синтезированы полимерные комплексы на основе солей металлов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , квалификации ч.д.а., на уровне их содержаний в исходных модельных растворах  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  моль/л по отдельности и в смеси (рис. 2).

Анализ представленных на рис. 2 спектров позволяет сделать следующие выводы. Неожиданным оказался вид спектра для гадолиния. Известно, что в кристаллах с высокосимметричным окружением спектр представляет собой узкую одиночную линию с  $g = 1.995$ . Наблюдаемый спектр широкий и имеет протяженность от нескольких сотен до  $\sim 5000$  Гс. Если ион со спином  $S \geq 1$  находится в окружении, имеющем симметрию ниже, чем кубическая, состояния с различными проекциями электронного спина на выделенную ось имеют различную энергию даже в отсутствие внешнего магнитного поля.



**Рис. 2.** Спектры ЭПР комплексов СПГ с ионами Cu(II) и Gd(III) (*a*) и Cu(II) и VO(II) (*b*) в смеси, 293 К. 1- эксперимент, 2- теория.

Такое начальное расщепление называется одноионным и описывается тензором тонкого взаимодействия. Эта ситуация характерна для высокоспиновых ионов, таких как Fe(III), Mn(II) и Gd(III).

Далее, спектр ЭПР меди (II) в СПГ в присутствии ионов Gd(III) отражает наличие как минимум двух соединений меди с разным координационным окружением, реализуемым в СПГ. И, наконец, общий спектр (рис. 2, *a*) не является суперпозицией отдельных спектров, как предполагалось изначально. По-видимому, при совместной сорбции этих ионов металлов функциональными группами СПГ, их ионы образуют другие соединения, в которых не исключаются обменные взаимодействия, что и определяет сложный вид спектра. Сделанное наблюдение и выводы, несомненно, нуждаются в более глубоком и тщательном исследовании.

### **Финансирование и благодарности**

*«Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН (This research was performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS)».*

## Литература

1. Щербакова Я.И., Ефимов Н.Н., Михайлова А.В., Саввин С.Б., Минин В.В. Особенности комплексообразования переходных металлов с гидрогелями. // Журн. неорганич. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 936.
2. Колесов Г.М., Ермолаева В.Н., Михайлова А.В., Козарко Л.Н. Гидрогели как новые концентраторы редкоземельных и радиоактивных элементов после их выщелачивания из пород Ловозерского массива при ИНАА определении. // Геохимия. 2012. № 3. С. 333.
3. Саввин С.Б., Колесов Г.М., Михайлова А.В. Водные системы: концентрирование и определение металлов с использованием полимерных гидрогелей и нейтронно-активационного анализа. // [Вода: химия и экология](#). 2009. [№ 9 \(15\)](#). С. 37-40.

# **ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМ ОТОБРАЖЕНИЕМ СМЫСЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ДОКУМЕНТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

**Тюрин Д.Н., Котенев В.А.**

*Лаборатория новых физико-химических проблем, Институт физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Россия, 119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
[fomkinaa@mail.ru](mailto:fomkinaa@mail.ru)*

Разработана концептуальная модель и архитектура информационно-поисковой системы с улучшенным отображением смыслового содержания документированных источников физико-химической информации (ИПСД). В представленной системе с помощью самоорганизующихся нейросетевых алгоритмов выявляются и исследуются зависимости между различными характеристиками входных образов и выделяются признакам. Конкретные информационные документы при этом связываются со своими областями пространства образов, причем к каждой области может относиться множество близких по смысловому содержанию документов - тематический класс. Полученные тематические классы могут использоваться для анализа закономерностей в больших выборках физико-химических данных и документов, полученных поисковой машиной в результате запроса пользователя поисковой системе. Использование нейронных сетей в разработке советующей системы позволяет обрабатывать большие объемы данных и выявлять скрытые закономерности, что улучшает качество рекомендаций.

Система на основе нейронных сетей может адаптироваться к изменяющимся предпочтениям и потребностям пользователей, благодаря возможности обучения на основе обратной связи. Разработанная модель ИПСД протестирована на примере сетевого поиска нанотехнологий для формирования металл-оксидных наноструктур заданной морфологии и состава на основе железа в условиях низкотемпературного окисления core-shell нанокompозитов железа. В качестве компонент исходного обучающего вектора использовались размер core-shell наноструктур, наноморфологические признаки и состав наноструктур, соответствующие низкотемпературному окислению железа с формирование поверхностной структуры, вполне определенной наноморфологии.

**ПУБЛИКАЦИЯ  
В МАТЕРИАЛАХ  
СИМПОЗИУМА**

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОРБЦИОННОГО ОТКЛИКА НОНТРОНИТА НА ОТЖИГ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНУЮ ОБРАБОТКУ

*Бельчинская Л.И.<sup>1</sup>, Жужукин К.В.<sup>1</sup>, Ходосова Н.А.<sup>1</sup>,  
Томина Е.В.<sup>2</sup>, Новикова Л.А.<sup>1</sup>, Жабин А.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф.  
Морозова, 394087, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия  
[kinkon18@yandex.ru](mailto:kinkon18@yandex.ru)

Сорбционная активность алюмосиликатов, в том числе слоистых (САС), определяется химическим составом, структурой, преадсорбционной обработкой и другими факторами. В более ранних работах [1-3] нами использовалась химическая обработка (кислотная, щелочная, органосилоксанами) и физическая (термическая – не выше 180<sup>0</sup> С [4,5]), в электромагнитном поле СВЧ и в слабом импульсном магнитном поле (СИЭМП). Установлено преимущество, как активатора сорбционных процессов, воздействие СИЭМП, которое экстремально проявляется при максимальном времени достижения неравновесного состояния через 48 часов после обработки [3].

В тезисах приводятся экспериментальные данные по определению и сравнению сорбционного отклика железистого монтмориллонита – нонтронита- на жёсткую деструктивную термообработку (ЖДТ) и мягкое воздействию слабого импульсного электромагнитного поля (СИЭМП) относительно токсичного алифатического альдегида, формальдегида. Нонтрониты — высокожелезистые смектиты, состоящие из силикатных пакетов, включающих центральный октаэдрический лист и два примыкающих к нему тетраэдрических; в октаэдрическом присутствует трех- и двухвалентное железо в тетраэдрическом – трехвалентное. Пакеты разделены слоями, заполненными молекулами воды и одно- или двухвалентными обменными катионами. Большая часть заряда, 60%, расположена в тетраэдрическом листе и сбалансирована двухвалентными кальцием или магнием. Связь между силикатными слоями осуществляется за счёт водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей гидратированных щелочных и щёлочноземельных катионов.

Проведено сравнение сорбционной активности образцов нонтронита (Нт) и монтмориллонита (Мт), имеющим различное содержание железа, после двух видов обработок: первая в СИЭМП при величине амплитуды 71 мТл, времени обработки сорбентов 30 секунд, продолжительность экспозиции после обработки 48 часов; вторая – термическая при 500<sup>0</sup>С в течении 1 часа. Отжиг проводился только нонтронита, т.к при 500<sup>0</sup>С, согласно литературным данным, сорбционные свойства Мт резко снижаются.

В СИЭМП обрабатывали Нт с содержанием железа 32% и монтмориллонит Мт - 8% железа. Величину удельной сорбционной ёмкости определяли из водных растворов формальдегида концентрацией 0,33 моль/л сульфитным титриметрическим методом (относительная ошибка определения 1-3%), время сорбции 30 минут, объём сорбционного раствора 50 мл.

В Нт, в отличие от Мт, отмечается недостаток отрицательных зарядов, так как Нт обнаруживает незначительную степень замещения ионов Fe<sup>3+</sup> ионами Mg<sup>2+</sup> и отрицательный заряд слоев вызван главным образом замещениями ионов Si<sup>4+</sup> ионами Al<sup>3+</sup>, в то время как средний поверхностный потенциал монтмориллонита более значителен и составляет  $-62,8 \pm 10,6$  мВ [ 6 ].

Сорбционная ёмкость (а) природного Нт по формальдегиду 12,75, монтмориллонита -4,3мг/г. Эффект влияния СИЭМП, судя по величине сорбционной ёмкости, для Мт и Нт практически равнозначен (увеличение в 2,3 и 2,5 раз соответственно). Через 48 часов после обработки в СИЭМП сорбционная ёмкость Нт по формальдегиду возрастает до 60,2 мг/г (в 4,7 раз) в то время как для Мт - до 90 мг/г (в 20,9 раза). При отжиге Нт наблюдается экстремальное повышение величины сорбционной ёмкости, достигающее 669,75 мг/г, т.е. в 52,5 раза выше в сравнении с природном Нт. При обработке Нт в СИЭМП и определении величины «а» через 48 часов после электромагнитной обработки и сравнении с этой величиной для отожжённого Нт сорбционный эффект отжига повторился, а влияние СИЭМП на отожжённом образце не проявилось. При сравнении сорбционных показателей Нт для отожжённого и обработанного в СИЭМП (временная экспозиция после обработки в поле 48 часов) обнаружено, что для Нт эффект термообработки (при заданных условиях) в десять раз

превышает эффект воздействия СИЭМП (по данным, полученным через 48 часов после обработки).

Таким образом, при сравнении воздействия СИЭМП неожиданно для авторов более существенный сорбционный отклик обнаружен на Мт в сравнении с Нт, несмотря на более низкое (в 4 раза) содержание железа в Мт. При обработке в СИЭМП значительное влияние на величину сорбционной ёмкости имеют: величина катионного обмена (80 -150 в сравнении с Нт – 80-90 мг-экв на 100г соответственно), высокие показатели изоморфизма, что обосновывает наличие большего отрицательного поверхностного заряда на Мт.

Следовательно, причины сорбционной активации магнитоактивированного и отожжённого образцов различны.

Обработка САС в низкочастотном электромагнитном поле приводит, согласно представлениям академиков РАН Бучаченко А.Л., Сагдеева Р.З., Молина Ю.Н., к спиновой активации, инициирующей сорбционную активность нелинейных систем в результате получения дополнительной энергии и перехода в неравновесное состояние. Максимум отклика данной системы на СИЭМП приходится на пик неравновесного состояния, через 48 часов.

Таким образом, сорбционный отклик нонтронита на отжиг значительно превышает отклик на электромагнитную обработку. При наличии деструктивных изменениях в обоих случаях, причины преимущественной адсорбции формальдегида на Мт в сравнении с Нт являются наличие более высокого поверхностного заряда Мт и спиновой активности в электромагнитном поле. Роль преимущественного содержания железа в Нт проявляется слабо: сорбционная ёмкость при обработке в СИЭМП повышается в 2,3 раза, тогда как в монтмориллоните в 2,5 раза. Отжиг приводит к существенному диспергированию и повышению концентрации активных центров, что явилось приоритетным для сорбционных процессов.

## **Литература**

1. Liudmila Novikova, Larisa Belchinskaya Adsorbption of Industrial Pollutants by Natural and Modified Aluminosilicates Clays, Clay Minerals Based on Clay Minerals”, ISBN 978-953-51-4597-4, edit Gustavo Morari do Nascimento.- 2016. pp.89-128. <http://dx.doi.org/10.5772/61678> Монография

## СОРБЕНТЫ СО СТЕНКАМИ ПОР ИЗ МИКРОФИБРИЛЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОАЦЕТАТОВ С ПРИВИТЫМИ МИКРОЧАСТИЦАМИ АЭРОСИЛА

*Фридман А.Я.*<sup>1\*</sup>, *Цивадзе А.Ю.*<sup>1</sup>, *Петухова Г.А.*<sup>1</sup>, *Новиков А.К.*<sup>1</sup>, *Кобрин М.Р.*<sup>1</sup>,  
*Хайрутдинова Д.Р.*<sup>2</sup>, *Булычев Н.А.*<sup>3</sup>, *Бурова А.Ю.*<sup>3</sup>, *Бабайцев А.В.*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия 119071, Москва, Ленинский проспект, 31*

<sup>2</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия 119334, Москва, Ленинский просп., 49, стр. 2*

<sup>3</sup> *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Россия 125993, Москва, Волоколамское шоссе, д.4*

*\* [fridman42@mail.ru](mailto:fridman42@mail.ru)*

Исследован механизм формирования пор со стенками микрофибрилл целлюлозы и макромолекулярных циклических аминокетатов в волокнах целлюлозных тканей - перспективных электролитоносителей матричных электролитов [1-4]. Образцы синтезировали путем пропитки нитей из нативной целлюлозы суспензией из аэросила с сорбированным ПВХ (массовые доли аэросил:ПВХ 1:1, 2:1 и 3:1, размер частиц 0.5 – 5 мкм). В фибриллах при дальнейшей термообработке линейные молекулы ПВХ через С-О-С группы связываются с концевыми радикалами β -глюкозы микрофибрилл, через С-О- Si группы с аэросилом и дислоцируются на торцах лентообразных микрофибрилл и между ними и по реакции  $2 >CHCl + NH_2CH_2COO^- \rightarrow (>CH)_2NCH_2COO^-$  превращаются в макроциклические аминокетаты. В сорбентах, синтезированных из суспензии аэросил: ПВХ =1:1, 2:1 и 3:1 (далее I, II и III) содержание целлюлозы составило 41, 48 и 47 %, а аэросила в макромолекулах - 24.3, 45.9 и 67.1 %. Плотность образцов - 1,09, 1,29 и 1,04 г/см<sup>3</sup>, влагоемкость - 1.85, 2.88 и 1.58 см<sup>3</sup>/г, увеличение объема при обводнении - 1, 3.37 и 5.3 %. Величины относительного удлинения меньше, а напряжение при разрыве больше, чем исходных нитей.

Электронные микрофотографии пористых структур сорбентов приведены на рис. 1

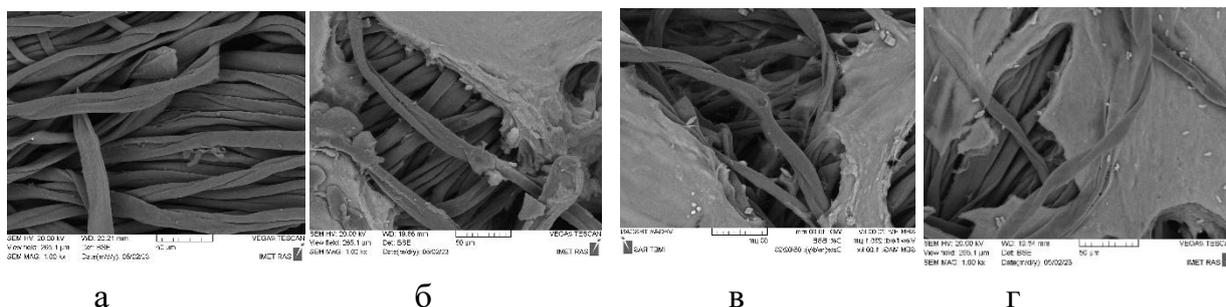


Рисунок 1. Микрофотографии микрофибрилл (а) и I (б), II (в) и III (г)

Из параллельных микрофибрилл и слоев макромолекул сформированы продольные поры шириной 5 – 50 мкм, на поверхности слоев - щели и устья клиновидных пор с шириной 0.2 -1.5 мкм.

На рис. 2 проведены изотермы адсорбции и десорбции паров бензола

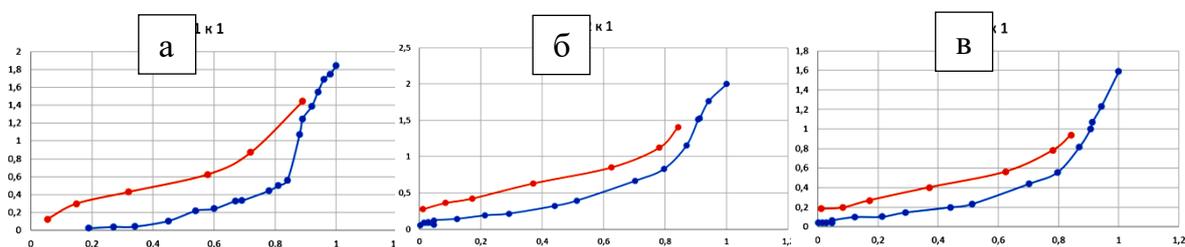


Рисунок 2. Изотермы адсорбции и десорбции I (а), II (б) и III (в)

Они по форме относятся к IV типу изотерм, то есть в области  $p/p_s$  до точки перегиба происходит полимолекулярная адсорбция, а после точки перегиба - капиллярная конденсация в мезопорах. Петля гистерезиса по форме между типами B и C, что характерно для щелевидных пор и для клиновидных пор с открытыми концами, имеющих сужение на одном или на обоих концах. Содержание бензола в точке перегиба 0.22, 0.32 и 0.392 ммоль/г для I, II и III, что коррелирует с содержанием макромолекулярных циклических аминокетатов с привитым аэросилом. В стенках пораз имеются аминокарбоксильные группировки,

углеводородные, гликозидные и кремнеоксидные и -ОН группы, способные связывать сорбируемые молекулы в комплексы «хозяин-гость».

## Литература

1. Матричные электролиты на основе пористых слоев аморфного диоксида кремния с привитыми аминокетатными производными ПВХ на целлюлозной ткани и акавакомплексов 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
2. Твердые электролиты гидроксидов натрия и калия в пористых слоях привитых к микрочастицам аморфного диоксида кремния и пришитых к волокнам целлюлозной ткани / М. Р. Кобрин, А. Ю. Цивадзе, А. Я. Фридман [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 12(126). – DOI 10.23670/IRJ.2022.126.57.
3. Твердые электролиты сольватоккомплексов сульфатов калия и натрия в пористых слоях аморфного диоксида кремния и аминокетатных производных ПВХ на волокнах целлюлозной ткани / М. Р. Кобрин, А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 10(124). – DOI 10.23670/IRJ.2022.124.41.
4. Твердые электролиты на основе серной и соляной кислот и микрочастиц аморфного диоксида кремния, пришитых к волокнам целлюлозной ткани / М. Р. Кобрин, А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе [и др.] // Естественные и технические науки. – 2022. – № 12(175). – С. 59-62.

## ГЕТЕРОФАЗНЫЕ СЭНДВИЧ-МАТЕРИАЛЫ ИЗ ТКАНЕЙ С ЭЛЕКТРОН-, ЭЛЕКТРОН-ИОН- И ИОНОПРОВОДЯЩИМИ ПОРИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ

*Цивадзе А.Ю.<sup>1</sup>, Фридман А.Я.<sup>1\*</sup>, Петухова Г.А.<sup>1</sup>, Новиков А.К.<sup>1</sup>,  
Кобрин М.Р.<sup>1</sup>, Титова В.Н.<sup>1</sup>, Явич А.А.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31  
[\\*fridman42@mail.ru](mailto:fridman42@mail.ru)*

Разработаны гетерофазные сэндвич материалы: «металлическая ткань с пористым электрон-ионопроводящим слоем – целлюлозная ткань с электрон-ионопроводящей пористой структурой» и «металлическая ткань с пористым электрон-ионопроводящим слоем – целлюлозная ткань с электрон-ионопроводящей пористой структурой – целлюлозная ткань с ионопроводящей пористой структурой». Ткани химически сшиты, а поры состыкованы. Синтез фазы «металлические ткани с пористым электрон-ионопроводящим слоем» (фаза I) проводили согласно [1]. Ткани из никелевых нитей или нитей из сплавов железа пропитываю суспензией микрочастиц активного угля в растворе ПВХ, макромолекул которого прививают к металлу и углю, после чего превращают ПВХ в N-этанолзамещенные циклические полиамины. Фазу «целлюлозная ткань с электрон-ионопроводящей пористой структурой» синтезируют согласно [2].

Целлюлозную ткань, прижатую к фазе I, пропитывают суспензией активного угля в растворе ПВХ, макромолекулы которого одновременно прививают к целлюлозе и углю, а также к фазе I с помощью реакции между >CHCl группами ПВХ и -CH<sub>2</sub> OH группами из полиаминов после чего превращают ПВХ в N-ацетатолзамещенные циклические полиамины (фаза IIЭ), или в N-этанолзамещенные циклические полиамины (фаза IIА). Синтез фазы «целлюлозная ткань с ионопроводящей пористой структурой» целлюлозную ткань проводили согласно [3].

Целлюлозную ткань, прижатую к фазе IIЭ, пропитывают суспензией аэросила в растворе ПВХ, макромолекулы которого одновременно прививают

фазе ПЭ, целлюлозе и аэросилу, после чего превращают ПВХ в N-ацетатолзамещенные циклические полиамины (фаза ШЭА) или в N-этанолзамещенные циклические полиамины (фаза ШЭЭ). При сорбции солей, гидроокисей или кислот в фазах образующиеся аквакомплексы. Материалы с аквакомплексами являются матричными электролитами, свойства и назначение которых зависит от конструкций слоев. Были синтезированы материалы трех видов конструкций (рис. 1).

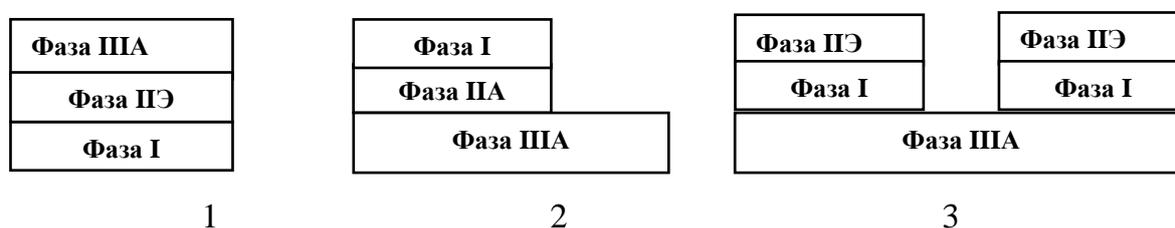


Рисунок 1. Схема конструкций синтезированных материалов.

Матричный электролит из 1 – ионопроводящий мостик /биполярный электрод. В цепи из растворов электролита с катодом, раствором электролита с анодом и мостиком I при одних напряжениях на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород, а при других - из участков на концах мостиков – кислород и водород.

Матричный электролит из 2 – электродо-мостик. В цепи из растворов электролитов с мостиком 2 участок мостика с двумя фазами является катодом или анодом, в котором в зависимости от полярности образуется кислород, водород, хлор и др.

Матричный электролит из 3 – твердотельный кислород-водородный электролизер. Участки фаз I – это катод и анод. Кислород и водород образуются при разложении молекул воды из аквакомплексов, регенерация которых обеспечивается сорбцией воды или паров воды фазу ША в участок между фазами I.

## Литература

1. Формирование и свойства привитых к активному углероду электрон- и ионпроводящих слоев N-замещенных производных ПВХ / А. Ю. Цивадзе, А. Я. Фридман, А. А. Аверин [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55. – № 6. – С. 610-619. – DOI 10.1134/S0044185619050267.
2. Реакционные электрохимические матрицы на основе электропроводных ионопроводящих адсорбционно-активных тканей / А. Ю. Цивадзе, А. Я. Фридман, А. М. Волощук [и др.] // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 1. – С. 46-55. – DOI 10.7868/S0424857017010157.
3. Твердые электролиты сольватоккомплексов сульфатов калия и натрия в пористых слоях аморфного диоксида кремния и аминокетатных производных ПВХ на волокнах целлюлозной ткани / М. Р. Кобрин, А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 10(124). – DOI 10.23670/IRJ.2022.124.41.

## КИСЛОТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ АДСОРБЦИОННОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ РАСТВОРОВ

*Дударев В.И., Рыбарчук О.В., Меркушина А.Д.*

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83  
[vdudarev@mail.ru](mailto:vdudarev@mail.ru)*

Производственные растворы гальванических цехов и обогатительных фабрик содержат, как правило, много разных ионов металлов при совместном присутствии. При их извлечении можно воспользоваться возможностью селективного выделения, опираясь на технологические характеристики адсорбционного процесса с применением углеродных сорбентов. Для изучения селективности адсорбции металлов и их взаимного влияния проводили процесс адсорбции в статических условиях при совместном присутствии. Исследования проводили на модельных растворах, состоящих из смеси ионов Zn(II), Cd(II), Hg(II) и Pb(II) с концентрацией ~10 мг/л, в кислой и слабо щелочной среде при температуре 20±5<sup>0</sup>С. Адсорбционное равновесие устанавливается в течение 2 часов.

Эффективность адсорбционного разделения двух или нескольких веществ и потери очищаемого компонента вследствие совместной адсорбции определяются избирательными свойствами сорбента. Каждому соотношению компонентов в адсорбтиве соответствует определенный состав адсорбированной фазы. В качестве меры избирательности адсорбции возможно применять коэффициент

разделения: 
$$K_{\text{разд.}M_2, M_1} = \frac{K_{\text{распр.}M_1}}{K_{\text{распр.}M_2}}$$

Для более полной оценки адсорбционно-селективных свойств сорбента были вычислены коэффициенты разделения. Коэффициент разделения не является величиной строго постоянной при любых соотношениях компонентов и может быть принят как предварительный показатель эффективности разделения при некотором конкретном соотношении компонентов. Как показали исследования, совместное присутствие ионов металлов оказывает существенное

влияние на процесс адсорбции. Экспериментальные данные, представленные в таблице, показывают, что в кислой среде (pH 2,5-4,0) наблюдается селективность адсорбции ионов ртути, при наличии в данной системе ионов кадмия, свинца и цинка. Расчетные значения коэффициентов разделения соответствуют экспериментально полученным рядам селективности.

Таблица. Адсорбционная емкость углеродного сорбента по металлам при совместном присутствии

pH среды	Емкость, мг/г			
	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)	Pb(II)
2,5-4,0	3,8	5,2	8,5	2,3
7,5-9,0	5,8	2,0	0,7	22
$K_{\text{разд.}}(\text{Hg/Me})$	8.65	3.28	-	2.42
$K_{\text{разд.}}(\text{Pb/Me})$	3,57	1,35	0,42	-

В кислой среде по адсорбционной активности эти металлы располагаются в ряд селективности:  $Hg > Cd > Zn > Pb$ . Для слабо щелочной среде (pH 7,5-9,0) характерна тенденция к обращению ряда по сравнению с рядом для кислой среды:  $Pb > Zn > Cd > Hg$ . На основании полученных данных можно сделать вывод: изменяя кислотность среды можно добиться селективного извлечения ионов металлов из многокомпонентных растворов, применяя углеродные сорбенты.

#### **Финансирование и благодарности**

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

## **ACID SEPARATION OF METAL IONS DURING ADSORPTION EXTRACTION FROM SOLUTIONS**

***Dudarev V.I., Rybarchuk O.V., Merkushina A.D.***

*Irkutsk National Research Institute  
Technical University  
664074, Irkutsk, Lermontov str., 83  
[vdudarev@mail.ru](mailto:vdudarev@mail.ru)*

Production solutions of electroplating shops and concentrators contain, as a rule, many different metal ions when co-present. When extracting them, it is possible to use the possibility of selective separation, based on the technological characteristics of the adsorption process with the use of carbon sorbents. To study the selectivity of sorption of metals and their mutual influence, the sorption process was carried out under static conditions with joint presence. The studies were carried out on model solutions consisting of a mixture of Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) ions with a concentration of ~10 mg/l, in an acidic and slightly alkaline medium at a temperature of  $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Sorption equilibrium is established within 2 hours.

The efficiency of adsorption separation of two or more substances and the loss of the purified component due to joint adsorption are determined by the selective properties of the adsorbent. Each ratio of components in the adsorptive corresponds to a certain composition of the adsorbed phase. As a measure of adsorption selectivity, it is possible to use the separation coefficient:

$$K_{\text{разд.}M_2, M_1} = \frac{K_{\text{распр.}M_1}}{K_{\text{распр.}M_2}}$$

For a more complete assessment of the sorption-selective properties of the sorbent, the separation coefficients were calculated. The separation coefficient is not a strictly constant value for any ratio of components and can be taken as a preliminary indicator of the efficiency of separation for some particular ratio of components. Studies have shown that the combined presence of metal ions has a significant effect on the sorption process. The experimental data presented in the table show that in an acidic medium (pH 2.5-4.0) there is a selectivity of sorption of mercury ions, in the presence

of cadmium, lead and zinc ions in this system. The calculated values of the separation coefficients correspond to the experimentally obtained selectivity series.

*Table*

Sorption capacity of carbon sorbent for metals in the joint presence

pH of the medium	Capacity, mg/g			
	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)	Pb(II)
2,5-4,0	3,8	5,2	8,5	2,3
7,5-9,0	5,8	2,0	0,7	22
$K_{\text{разд.}}(\text{Hg/Me})$	8.65	3.28	-	2.42
$K_{\text{разд.}}(\text{Pb/Me})$	3,57	1,35	0,42	-

In an acidic environment, according to sorption activity, these metals are arranged in a series of selectivity: *Hg, Cd, Zn, Pb*>>>. A slightly alkaline medium (pH 7.5-9.0) is characterized by a tendency to reverse the series compared to the series for an acidic medium: *Pb Zn Cd Hg*>>>. Based on the data obtained, it can be concluded: by changing the acidity of the medium, it is possible to achieve selective extraction of metal ions from multicomponent solutions using carbon sorbents.

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

## ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МАЛОПЛОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ АЛЬФА-МЕТИЛСТИРОЛА

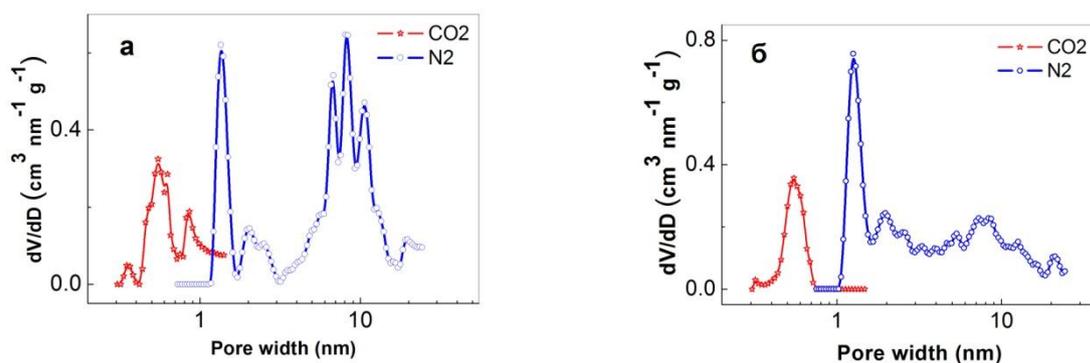
*Пастухов А.В.<sup>1,2</sup>, Юркевич С.А.<sup>2</sup>, Акунец А.А.<sup>1</sup>, Кувшинов И.Р.<sup>1</sup>,  
Громов А.И.<sup>1</sup>, Борисенко Н.Г.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53, ФИАН*

<sup>2</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, ул.Вавилова, д.28, ИНЭОС РАН*  
[avpast@gmail.com](mailto:avpast@gmail.com)

Экспериментальные исследования в области лазерного (инерциального) термоядерного синтеза (ИТС) имеют огромное научное и прикладное значение. В настоящее время актуальной задачей является изучение процессов взаимодействия мощных лазерных излучений с материалами различной структуры. В лазерных экспериментах широко используются металлические, например бериллиевые пены, углеродные и полимерные малоплотные материалы (ПММ), в основном на основе эфиров целлюлозы, акрилатных и резорцин-формальдегидных композиций [1]. Целью данной работы являлось получение новых типов малоплотных полимерных сред и изучение их пористой структуры. Такие материалы были получены на основе синтезированных сверхсшитых полимеров [2] альфа-метилстирола с использованием бис-хлорметильных производных дифенила и бензола [3]. Установлено, что полимерные сетки, образованные при сшивании цепей поли-альфа-метилстирола этими кросс-агентами можно получать в виде аэрогелей с малой плотностью до 100 мг/см<sup>3</sup>. Аэрогели формируются при удалении растворителя (ацетона) из органогелей полимеров методом сверхкритической сушки в диоксиде углерода. Получены образцы малоплотных материалов в виде небольших цилиндров диаметром 3-5 мм, длиной до 10-15 мм. Механически более прочными оказались полимерные сетки с мостиковыми фрагментами бис(хлорметил-дифенила) (БХМДФ). Исследования пористой структуры сверхсшитых полимеров проведены методом низкотемпературной сорбции азота при 77К и СО<sub>2</sub> при 273К. На основе экспериментальных изотерм

сорбции-десорбции азота, сорбции  $\text{CO}_2$  и расчетных алгоритмов программы NovaWin 11.04 получены функции распределения пор по размерам и установлены основные характеристики пористой структуры. Расчеты проведены двумя методами на основе теории функционала плотности: «quenched solid density functional theory» (QSDFT) ( $\text{N}_2$  on carbon, equilibrium transition kernel at 77K based on a *cylindrical pore model*) и «standard non-local density functional theory» (NLDFT) ( $\text{CO}_2$  on carbon, adsorption transition kernel at 273K based on a *slit-pore model*) [4]. Удельная поверхность по методу БЭТ для двух типов сеток около  $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ . Сверхсшитые сетки первого типа, с кросс-агентом БХМДФ имеют хорошо развитую систему пор с определенными фракциями микропор (максимумы распределения пор по размерам 0.55, 0.85, 1.4, 2.0 нм) и мезопор (6.7, 8.3, 10.7 нм) (рис.1а). Система пор сеток с кросс-агентом п-ксилилендихлоридом (КДХ) несколько иная, микропоры 0.55 и 1.3 нм и слабовыраженные фракции микропор 2.0 нм и мезопор  $\sim 8$  нм (рис. 1б). Максимальный суммарный объем пор (поры до 140 нм) полимерных сеток составил 4.5 (с БХМДФ) и  $3.1 \text{ см}^3/\text{г}$  (с КДХ). Синтезированные полимеры, набухшие в ацетоне, после его замены на воду удерживают в порах 2.3 или  $7.1 \text{ см}^3/\text{г}$  воды (сетки с БХМДФ и КДХ соответственно).



**Рис. 1а, б.** Распределение пор по размерам. Метод NLDFT - сорбция  $\text{CO}_2$ , QSDFT - сорбция-десорбция  $\text{N}_2$ . (а) – сверхсшитый полимер с БХМДФ, (б) – сверхсшитый полимер с КДХ.

Проведенные исследования позволили выявить перспективные малоплотные материалы для исследований процессов взаимодействия с мощными лазерными излучениями. Такие высокопористые полимерные материалы на основе сверхсшитого поли-альфа-метилстирола получены методом сверхкритического высушивания в CO<sub>2</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Договор № 075-03-2023-642) и выполнена с использованием оборудования Центра исследований молекулярного состава ФГБНУ Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

## Литература

1. Nagai K., Musgrave C.S.A., Nazarov W. A review of low density porous materials used in laser plasma experiments / *Physics of plasmas*, 2018, 25, 030501. doi: 10.1063/1.5009689.
2. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. *Hyperscrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials*. Elsevier, Amsterdam, Boston, etc., 2011, 670 p.
3. Патент 2738607 Россия, C08F 8/00, B01J 20/26, 05.02.2020, Пастухов А.В., Акунец А.А., Борисенко Н.Г. Способ получения малоплотных сверхсшитых полимеров монолитного типа.
4. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size, and Density*, Springer, 2004, 347 p.

## ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ВО ВРЕМЕНИ ЛАТЕКСНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ

*Яковлева А.А., Хозоева Л.В.*

*Иркутский государственный научно-исследовательский университет,  
664017, город Иркутск, Россия  
[ayakovistu@mail.ru](mailto:ayakovistu@mail.ru)*

В продолжение исследований особенностей латексных покрытий [1] изучены кинетические характеристики поведения стирол-акриловых композиций в условиях, приближенных к реальным. Цель работы состояла в исследовании устойчивости во времени латексов разного состава, выпускаемых в ООО «Капиталь» (г. Иркутск) и предназначенных для использования в качестве антикоррозионных покрытий стали, например, для защиты днищ водных судов.

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.

Для имитации агрессивной среды, вызывающей коррозию стали, для защиты от которой предполагается использовать данные латексы, использовали 0,1 М и 0,5 М растворы соляной кислоты и хлористого натрия. Кроме экспонирования при температуре 20 °С, опыты проводили при температуре 30 °С, поддерживаемой термостатом с точностью  $\pm 0,2$  °С.

Образцы латексных пленок размером 20 на 25 мм, опускали в раствор на разные промежутки времени: 5 мин, 10 мин, 15 мин, 20 мин, 25 мин, 30 мин, 60 мин, 12 часов и 24 часа. По истечении времени образцы извлекали из раствора, ополаскивали, высушивали и взвешивали на аналитических весах серии HR-150AZ с точностью до  $\pm 0,0002$  г.

Для проведения микрофотографирования использовали стереомикроскоп SZX16 Olympus.

Предварительно взвешенные образцы латексных пленок погружали в раствор на 5 мин, 10 мин, 15 мин, 20 мин, 25 мин, 30 мин, 60 мин, 12 ч и 24 ч. В качестве примера на рисунке представлены образцы кинетических кривых для латексов одного из исследуемых типов (толщина пленки составляет 0,13 мм) в 0,5 М растворах соляной кислоты и хлористого натрия.

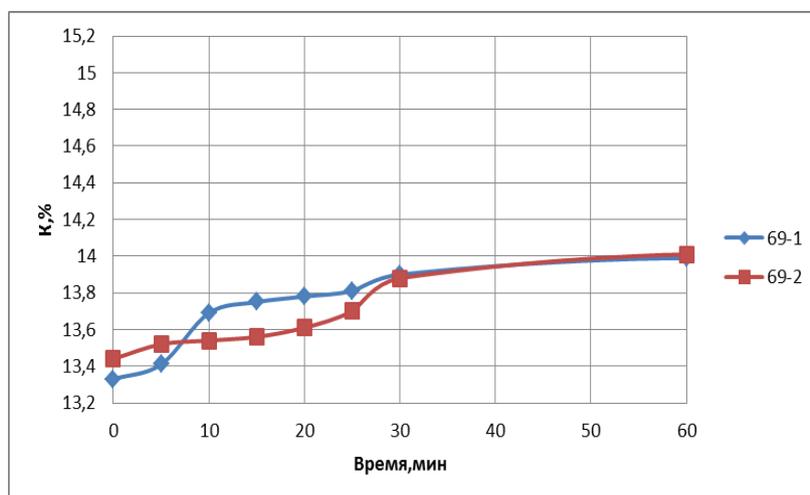
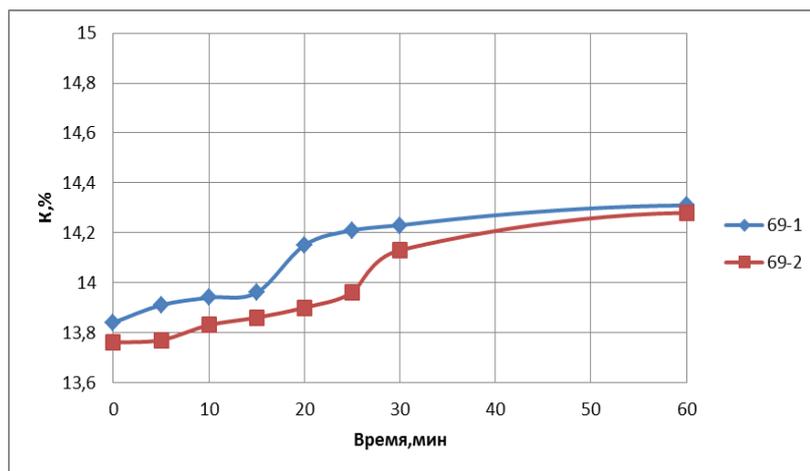


Рисунок - Образцы кинетических кривых для латексов двух типов в некоторых растворах

Все результаты получены усреднением из двух параллельных опытов. Исследования проводили при температуре  $20,0 \pm 2,0$  °С.

По истечении времени образцы извлекали из раствора, промывали, сушили и взвешивали на аналитических весах серии HR-150AZ (рисунок 2.4) с точностью до  $\pm 0,0002$  г.

Вычисляли разность массы образцов до опыта  $m_0$  и после –  $m_\tau$ .

В качестве количественного показателя процесса рассчитывали относительное изменение массы  $K$  (%):

$$K = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0} \cdot 100 \%,$$

где  $m_0$  и  $m_\tau$  – масса образцов пленок до и после опыта, г.

Набухание как первая стадия растворения связано с низкими скоростями диффузии растворителя в порах полимера и зависит от многих факторов, в т. ч. от природы полимера. В случае наших полимеров набухание идет до какого-то определенного (часто максимального) значения и дальнейший контакт с растворителем не изменяет ни массы. Степень набухания ( $\alpha$ , %) определяли схожим образом:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \%$$

Чаще использовали выражение  $\alpha = \frac{m}{m_0}$

из-за малости разности в числителе.

Расчеты проводили для времени экспонирования в течение суток. Установлено, что нагревание раствора проводит к повышению степени набухания (но не всегда), повышение толщины латексной пленки чаще приводит к повышению степени набухания и для латексов 69Б-2к (условное обозначение типа латекса) степень набухания имеет большее значения.

## Литература

1. Яковлева А.А., Садловский С.В., Силушкина Э.А., Вострикова Н.И. Реологические особенности латексных покрытий для защиты стали от коррозии. Актуальные физико-химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов. М., ИФХН РАН, 2022, с. 222-224.
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.

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ПРИРОДНОГО ГАЗА С МОНОЛИТНЫМ НАНОПОРИСТЫМ УГЛЕРОДНЫМ АДСОРБЕНТОМ

*Шелякин И.Д.<sup>1</sup>, Чугаев С.С.<sup>1</sup>, Школин А.В.<sup>1</sup>, Меньщиков И.Е.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Россия  
[shelyakinid@phycche.ac.ru](mailto:shelyakinid@phycche.ac.ru)*

Эффективность систем адсорбированного природного газа (АПГ) зависит от тепловых эффектов, возникающих в процессах их заправки и выдачи из них газа, которые сопровождаются существенным изменением температуры адсорбента. Для снижения влияния тепловых эффектов используются специальные системы терморегулирования в виде внутренних или внешних теплообменных аппаратов, охлаждаемых или нагреваемых теплоносителем [1, 2], или циркуляции охлажденного или нагретого газа непосредственно через слой адсорбционного материала [3].

В данной работе было проведено математическое моделирование в программном комплексе ANSYS Fluent процессов тепломассообмена при заправке и выдаче метана из полноразмерного адсорбционного аккумулятора объемом 98 литров [1, 2] с тремя различными системами терморегулирования, заполненного монолитным нанопористым активным углем AC-90S с насыпной плотностью 730 кг/м<sup>3</sup>.

В качестве системы терморегулирования адсорбционного аккумулятора со стальным корпусом использовался внутренний теплообменный аппарат в виде алюминиевой сквозной трубы с наружным диаметром 18 мм, толщиной стенки 2 мм и длиной 1450 мм, что соответствует длине слоя адсорбента, расположенной вдоль оси резервуара с внутренним диаметром цилиндрической части 305 мм, охлаждаемой при заправке или нагреваемой при выдаче газа циркулирующим потоком теплоносителя этанола: в первом варианте без оребрения, во втором и третьем вариантах с поперечно расположенными ребрами относительно оси аккумулятора в количестве 25 штук высотой 130 мм и толщиной 1 мм с шагом 47,9 мм и продольно расположенными ребрами в количестве 10 штук высотой 130 мм, толщиной 1 мм и длиной 1150 мм с шагом 36° соответственно.

Геометрические параметры ребрения были рассчитаны таким образом, чтобы обеспечить одинаковую площадь контакта ребер с адсорбентом.

На рисунке 1 представлены температурные профили в продольном сечении адсорбционного аккумулятора с тремя различными системами терморегулирования по результатам моделирования в конце процесса заправки до давления 7 МПа.

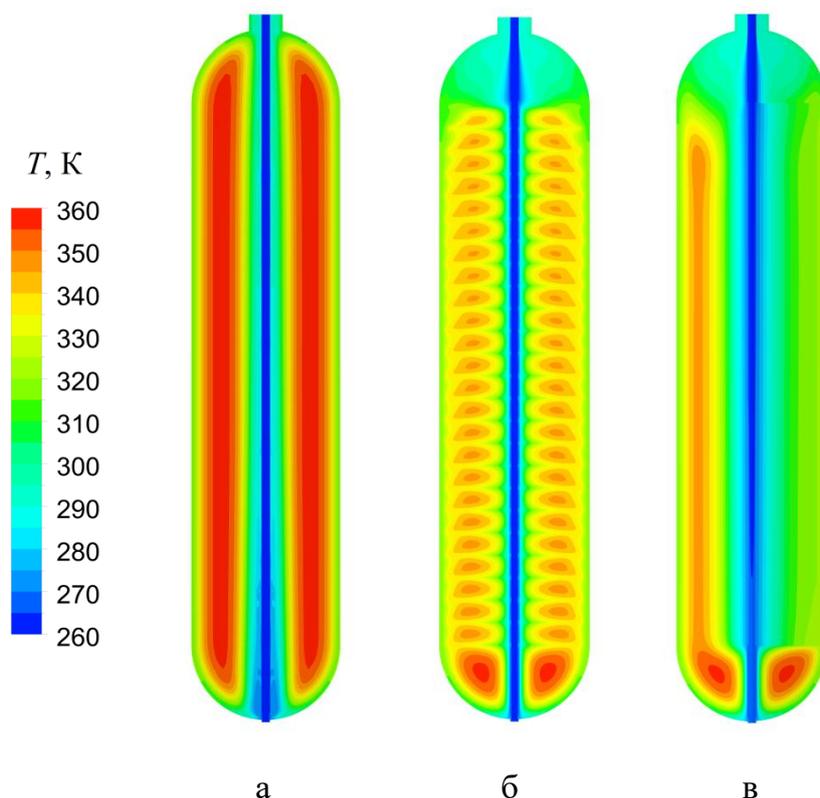


Рисунок 1. Температурные профили в продольном сечении адсорбционного аккумулятора с системами терморегулирования в виде внутреннего теплообменного аппарата без ребрения (а), с поперечным ребрением (б) и продольным ребрением (в) по результатам математического моделирования в конце процесса заправки до давления 7 МПа.

По результатам моделирования видно, что наиболее эффективной системой терморегулирования является система с продольным ребрением, использование которой уменьшает время заправки в 1,6 раз в сравнении с системой с поперечным ребрением и в 6,4 раза по сравнению с системой без ребрения. Также уменьшается пиковая температура адсорбента: на 19 К для продольного ребрения и 8,6 К для поперечного. При выдаче система с продольными ребрами обеспечивает количество выдаваемого газа на 7,5 % больше, чем система с

поперечными ребрами, и на 23 % больше, чем система без ребер. Несмотря на то, что в случае поперечных ребер слои адсорбента между ними одинаковые и постоянной толщины, данное потенциальное преимущество нивелируется главным недостатком такой схемы в сравнении с продольными ребрами, а именно малой площадью контакта ребер с осевой трубой – в 11 раз меньше, чем у продольных ребер. В результате основание ребер является лимитирующим фактором, существенно снижающим эффективность охлаждения. Система терморегулирования с продольными ребрами обеспечила в конце процесса выдачи газа приемлемую для практического применения температуру наружной стенки резервуара 293,6 К по сравнению с системой без ребрения с температурой 268,3 К.

Было установлено, что наиболее эффективной геометрией с позиции теплообмена является геометрия с продольными ребрами, коэффициент теплопередачи между теплоносителем и адсорбентом которой составил 386 Вт/(м<sup>2</sup>·К), что в 1,7 раз превосходит коэффициент теплопередачи в случае геометрии с поперечными ребрами (229 Вт/(м<sup>2</sup>·К)) и в 11,9 раз для случая геометрии без ребер (32.4 Вт/(м<sup>2</sup>·К)).

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы»*

### **Литература**

1. I.E. Men'shchikov, 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.D. Shelyakin; A.V. Shkolin; I.E. Men'shchikov; A.A. Zherdev, Numerical modeling of heat and mass transfer in an adsorbed natural gas storage tank with monolithic active carbon during charging and discharging processes. *Heat and Mass Transfer* (2022), 1.
3. 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.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АЦЕТОНА В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ

*Гайдамавичюте В.В.<sup>1</sup>, Школин А.В.<sup>1</sup>, Меньщиков И.Е.<sup>1</sup>, Фомкин А.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *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, стр. 4*  
[mgaivik@yandex.ru](mailto:mgaivik@yandex.ru)

С помощью методов численного моделирования можно изучить структуру адсорбата в порах и наблюдать взаимодействие молекул при заданных условиях [1]. В работе методом молекулярной динамики исследована адсорбция единичной молекулы ацетона в щелевидных микропористых углеродных структурах, представляющих собой две пластины графена, находящиеся на расстоянии друг от друга от 0,6 нм до 1,5 нм. Температура эксперимента составляла 293 К. Компьютерное моделирование адсорбции молекулы в модельной поре было проведено с использованием динамического программного пакета TINKER [2]. Для расчета потенциала взаимодействия всех атомов было использовано универсальное силовое поле всех атомов OPLS-AA [3]. Была проанализирована серия коротких траекторий продолжительностью 5 пс. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил  $10^{-15}$  с. Усреднение параметров системы для обработки результатов численного эксперимента проводили каждые  $10^{-12}$  с.

Модель адсорбента размещалась в центре ячейки, в оставшемся свободном пространстве ячейки размещалась одна молекула ацетона. Для случаев, когда молекула попадала в пору, после достижения равновесного состояния исследуемой системы производился расчёт плотности вероятности расположения молекул по ширине поры и её ориентация относительно стенок поры.

В узкие поры шириной до 0,9 нм молекула не попадает полностью. Она фиксируется кислородом на краю поры. При ширине поры 0,9 нм молекула адсорбируется в пору вблизи одной из стенок. При рассмотрении ориентации

адсорбировавшейся молекулы, установлено, что молекула наиболее вероятно размещается атомом кислорода к центру поры, рисунок 1.

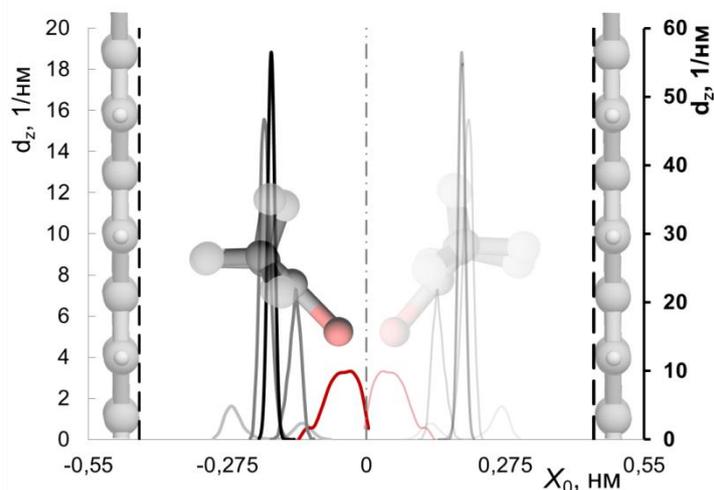


Рис.1. Распределение плотности вероятности  $dZ$  (1/Å) нахождения атомов ацетона по ширине модельной микропоры углеродного адсорбента  $Z(X_0)$  (Å).  $X_0$  – ширина микропор, отсчитанная по периферическим поверхностям атомов углерода графеновых пластин. Красная кривая – положение кислорода, тёмно-серая – положение углерода, светло-серая – положение водорода, чёрная – положение центра масс молекулы. Поверх графика изображено расположение ацетона и стенок пор.

Для пор шириной от 1 нм молекула также адсорбируется вблизи одной из стенок поры, рисунок 2. При этом с увеличением ширины поры увеличивается расстояние от центра масс молекулы до ближайшей стенки и, начиная с ширины поры 1,2 нм, это значение становится близким к постоянному, т.е. действие второй стенки поры становится минимальным, рисунок 3.

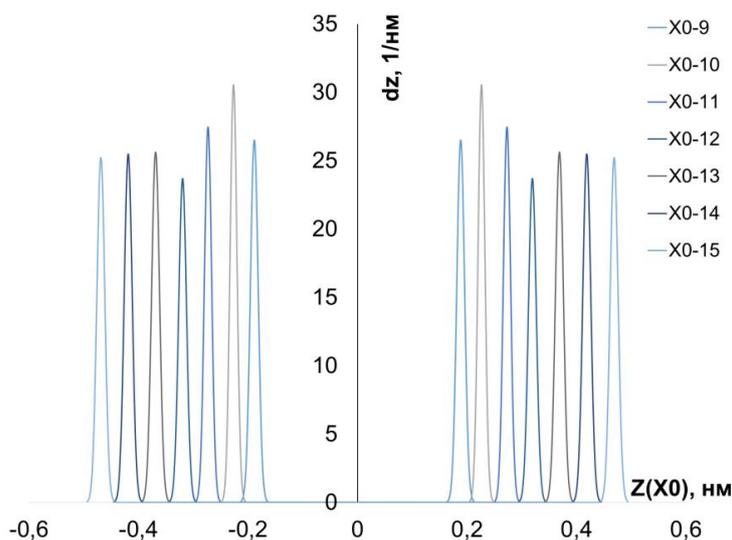


Рис.2. Распределение плотности вероятности  $dZ$  (1/нм) нахождения молекулы метана по ширине модельной микропоры углеродного адсорбента  $Z(X_0)$  (нм).  $X_0$  – ширина микропор, отсчитанная по периферическим поверхностям атомов углерода графеновых пластин.

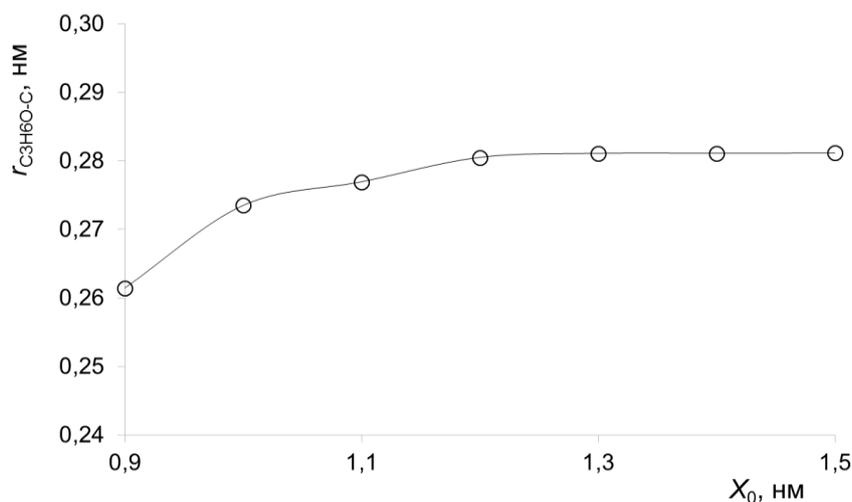


Рис.3. Зависимость расстояния от центра масс молекулы до ближайшей стенки поры от ширины поры  $X_0$  (нм).

### Финансирование и благодарности

Авторы выражают благодарность разработчикам программного пакета *Tinker: A Modular Software Package for Molecular Design and Simulation* за возможность его использования в своей работе.

Исследование было проведено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011300053-8.

### 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., Lagardère L., Schnieders M.J., Piquemal J.P., Ren P., Ponder J.W.. *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.

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО МОКП ПО ОТНОШЕНИЮ К АНТИБИОТИКУ ЛЕВОФЛОКСАЦИНУ

*Бондаренко Л.С.<sup>1</sup>, Дзеранов А.А.<sup>1,2,3</sup>, Баймуратова Р.К.<sup>1,3</sup>,  
Джардималиева Г.И.<sup>1,3</sup>, Тронская Н.С.<sup>1,2</sup>, Кыдралиева К.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия*

<sup>2</sup> *НИИ скорой помощи имени Н.В. Склифосовского, Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия*  
[l.s.bondarenko92@gmail.com](mailto:l.s.bondarenko92@gmail.com)

Широкое распространение левофлоксацина (LEV), фторхинолонового антибиотика третьего поколения, привело к его обнаружению в поверхностных, грунтовых и сточных водах очистных сооружений и даже в питьевой воде [1], что может вызвать устойчивость бактерий [2] и стать причиной появления антибиотикорезистентных бактерий и генов [3, 4]. Для сорбции амфифильных молекул левофлоксацина используют различные таргентные сорбенты (наночастицы металлов с N-допированной углеродной поверхностью, активированный уголь) [5, 6, 7]. Однако они работают в узком диапазоне pH [5-7] или обладают низкой сорбционной емкостью.

В данной работе был исследован механизм сорбции левофлоксацина (аптечный препарат «Левофлоксацин-Вертекс» с содержанием левофлоксацина 78.84%) металл-органическим координационным полимером (МОКП) MIL-88b, состоящий из тримеров железа, соединенных лигандами терефталевой кислоты [8]. Для проведения сорбционных экспериментов была приготовлена суспензия МОКП 1 г/л с добавлением левофлоксацина в диапазоне концентрации 10-500 мг/л. Полученную суспензию оставляли на качалке при 110 об/мин на 30 минут/24 часа при комнатной температуре, далее фильтровали и определяли оптическую плотность растворов в кварцевой кювете толщиной 10 мм при  $\lambda = 287$  нм. Степень извлечения LEV рассчитывали по разнице исходной и равновесной концентраций.

Сорбционная емкость для образцов МОКП по отношению к левофлоксацину при различных pH составила 51, 59 и 50 мг/г для pH 5.0, 7.0 и 9.0

соответственно. Структура адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на твердых сорбентах может быть интерпретирована по форме изотермы сорбции [9]. На первом участке изотерм сорбции (до 75 и 290 мг/л левофлоксацина) наблюдается рост кривой, указывающей на сорбцию препарата МОКП (рис. 1, а и б). Согласно кривым кинетики сорбции сорбция на участке до 100 мг/л (рис. 1б) может быть описана уравнением кинетики псевдо-второго порядка, а в интервале до 290 мг/л – псевдо-первого порядка, что свидетельствует о превалировании химической сорбции над физической при концентрациях левофлоксацина ниже 100 мг/л.

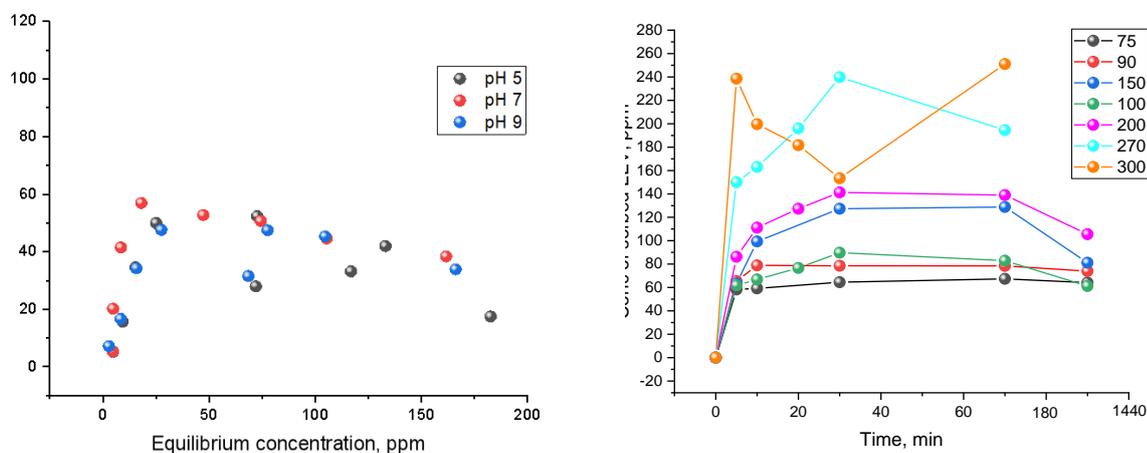


Рис. 1. Изотермы сорбции МОКП по отношению к левофлоксацину через 24 часа сорбции (а), кинетика сорбции левофлоксацина (б)

Анализ данных ИК-спектроскопии показал, что при добавлении левофлоксацина в концентрации ниже 100 мг/л образование комплекса «фармпрепарат-МОКП» происходит за счет связывания карбоксильных групп левофлоксацина и гидроксильных групп МОКП. При увеличении концентрации левофлоксацина до 290 мг/л связывание происходит за счет водородных связей.

На изотермах сорбции наблюдается локальный максимум, участок десорбции, на что указывает высвобождение ионов железа в раствор, локальный минимум, затем рост сорбционного параметра (рис. 1а и б). В зависимости от получаемых значений указанных параметров на кривой наблюдается выход на

плато или локальный минимум, обусловленный превалированием мицеллообразующих сил над энергией сорбционного поглощения [10].

Мицеллообразование левофлоксацина подтверждается наличием перегиба на кривой зависимости УФ-поглощения от концентрации фармпрепарата, полученной на максимуме поглощения при длине волны  $\lambda = 287$  нм. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об образовании связей с участием гидрофобных групп ароматического кольца. Данные динамического светорассеивания указывают на образование дисперсных частиц, гидродинамический размер которых увеличивается при увеличении концентрации LEV.

Сравнение мицеллообразования чистого и коммерческого левофлоксацина при отсутствии примесей [11] и в их присутствии показало, что примесные соединения (микрористаллическая целлюлоза, гипромеллоза, кроскармеллоза натрия, полисорбат 80, стеарат кальция) приводят к значительному снижению значения критической концентрации мицеллообразования. Таким образом, при прогнозировании сорбционного потенциала необходимо учитывать состав и свойства коммерческого левофлоксацина, которые отличаются от чистого препарата, а также подбирать оптимальные условия сорбции левофлоксацина с учетом его межмолекулярных взаимодействий в растворе, в частности, за счет образования мицелл.

## **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-10222*

## **Литература**

1. Liu Y., Guo H.G., Zhang Y.L., Tang W.H., Cheng X., Li W. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by sillenite Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>: Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 2018 – V. 343. – P. 128–137. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.125
2. Hamdi N., Touffet A., Deborde M., Journel R., Leitner N.K.V. Levofloxacin oxidation by ozone and hydroxyl radicals: Kinetic study, transformation products and toxicity. *Chemosphere*, 2013 – V. 93. – P. 604–611 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.05.086

3. Zhang M., Zuo J., Yu X., Shi X., Chen L., Li Z. Quantification of multi-antibiotic resistant opportunistic pathogenic bacteria in bioaerosols in and around a pharmaceutical wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Sciences*, 2018. –V. 72. – P. 53-63. DOI: 10.1016/j.jes.2017.12.011;
4. Inyinbor A.A., Bello O.S., Fadiji A.E., Inyinbor H.E. Threats from antibiotics: A serious environmental concern. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018. – V. 6. –P. 784-793. DOI: 10.1016/j. jece.2017.12.056
5. Sun, K., Dong, S., Sun, Y., Gao, B., Du, W., Xu, H., & Wu, J. Graphene oxide-facilitated transport of levofloxacin and ciprofloxacin in saturated and unsaturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 2018. –348. – P. 92–99. DOI:10.1016/j.jhazmat.2018.01.032
6. Lyu, J., Ge, M., Hu, Z., & Guo, C. One-pot synthesis of magnetic CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite to activate persulfate for levofloxacin removal: Investigation of efficiency, mechanism and degradation route. *Chemical Engineering Journal*, 2020.–124456. DOI:10.1016/j.cej.2020.124456
7. Kariim I., Abdulkareem A.S., Abubakre O.K. Development and Characterization of MWCNTs from Activated Carbon as Adsorbent for Metronidazole and Levofloxacin Sorption from Pharmaceutical Wastewater: Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Studies. *Scientific African*, 2019.– e00242 DOI: 10.1016/j.sciaf.2019.e00242
8. Ye Z., Zhang W., Lanzalaco S., Zhao L., Sir'es I. Ultra-uniform MIL-88B(Fe)/Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> hybrids engineered by partial sulfidation to boost catalysis in electro-Fenton treatment of micropollutants: Experimental and mechanistic insights. *Chemical Engineering Journal*, 2023.– 445.– 140575. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140757
9. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 1985.–57 (4).– 603-619.
10. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев. Наукова думка. 1978. 174 с.
11. Shakeel, M., Mehmood, K., & Siddiq, M. Aggregation properties of levofloxacin in water and ethanol and its interaction with sodium dodecyl sulphate: A thermodynamic study. *Journal of Chemical Sciences*, 2015.– 127(11).– P. 2073–2079. DOI10.1007/s12039-015-0975-y

## АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Зайцев Д.С.<sup>1</sup>, Твардовский А.В.<sup>1\*</sup>, Фомкин А.А.<sup>2</sup>, Школин А.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», наб.  
Афанасия Никитина, 22, г. Тверь, Российская Федерация, 170026

[tvardovskiy@tstu.tver.ru](mailto:tvardovskiy@tstu.tver.ru)\*, [zaytsev.d.s@mail.ru](mailto:zaytsev.d.s@mail.ru)

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН», Ленинский просп., 31, корп.4, Москва, Российская Федерация, 119071

[fomkinaa@mail.ru](mailto: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. 1,2]. 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 <sup>3</sup> /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 <sup>2</sup> /г	1088
Поверхность мезопор; $S_{ме}$ , м <sup>2</sup> /г;	32.2
Диаметр мезопор; $d_{max}$ , нм	12.8
Суммарный объем пор; $W_s$ , см <sup>3</sup> /г	0.73

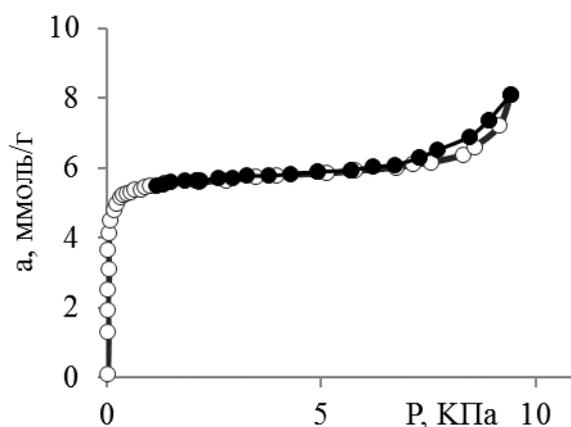


Рис. 1. Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К.

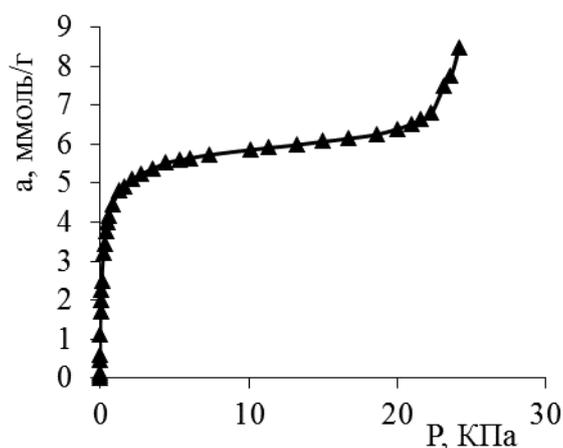


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров ацетона на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К.

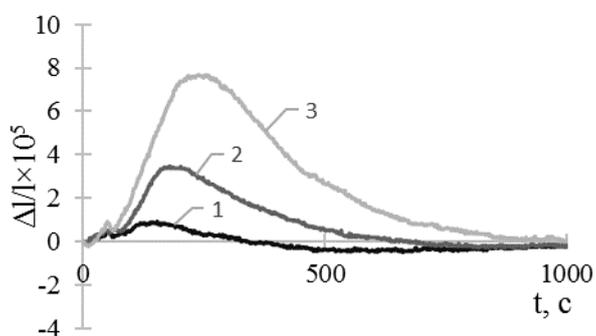


Рис. 3. Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции четыреххлористого углерода из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125

мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

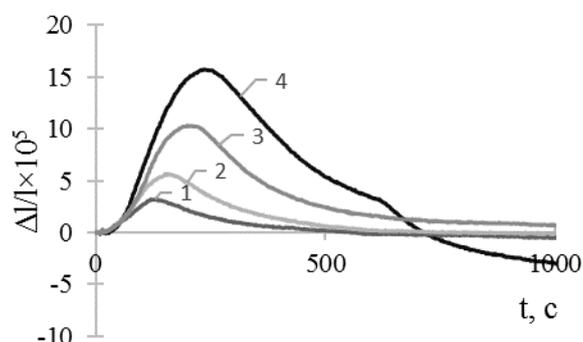


Рис. 4. Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,075 мл, 2 – 0,125 мл, 3 – 0,25 мл, 4 – 0,5 мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К.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

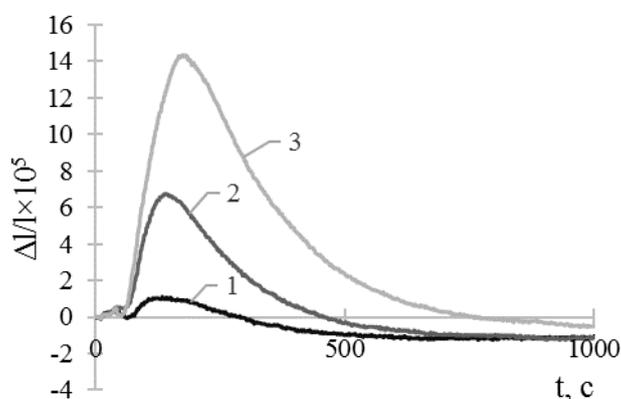


Рис. 5. Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-гексана из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

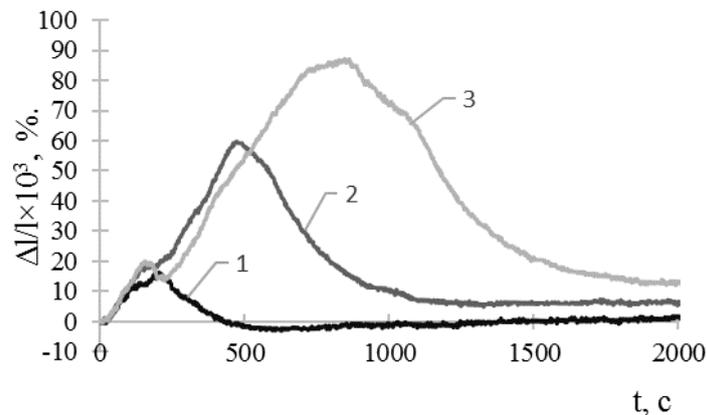


Рис. 6. Зависимости относительной линейной деформации  $\Delta l/l$  микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-октана из потока от времени  $t$  для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,075 мл, 2 – 0,125 мл, 3 – 0,5 мл. Температура эксперимента  $T = 493$  К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с

На рисунках 3-6 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 3-6 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 3 – 6 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.

Показано, что величины максимальных деформаций коррелируют с концентрациями компонентов смеси. Площадь под кривой сорбострикции зависит от количества вводимого вещества в поток газа-носителя. Время выхода кривых сорбострикции на максимум - индивидуально для каждого из исследованных веществ, что позволяет использовать эффект сорбострикции для выявления наличия определённых веществ в составе смеси

### **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. *А. А. Фомкин А. В. Школин.* Волновая сорбострикция при адсорбции газов и паров. Доклады Академии наук, 423(1):80–85, 2008.

## РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА ПРИРОДНОЙ ГЛИНОЙ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ

*Кушнарева О.П., Каныгина О.Н., Барыльченко О.Ю.*

*Оренбургский государственный университет  
460018, г. Оренбург, проспект Победы, 13  
[olga8-11@yandex.ru](mailto:olga8-11@yandex.ru)*

Глинистые минералы обладают высокой адсорбционной способностью по отношению ко многим экотоксикантам, в том числе и ионам тяжелых металлов. Использование природных сорбентов для решения экологических проблем — это актуально, высокоэффективно и экономически доступно.

Слоистая структура, большая удельная поверхность, высокая дисперсность, наличие в составе многочисленных полярных групп обуславливают отличные адсорбционные свойства глин.

Учитывая высокую токсичность соединений свинца для организма человека, а также наличие на территории Оренбургской области больших запасов минерального глинистого сырья, авторы определили в качестве цели настоящей работы изучение адсорбционной способности местной природной глины по отношению к ионам свинца.

Сорбция ионов свинца из модельных растворов проводилась на образце природной полиминеральной глины Оренбургской области. Химический состав представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав природного сорбента

Глина	п.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
ППК	13,3	53,4	9,6	0,6	12,8	2,6	5,0	0,5	2,2

Фазовый состав следующий [1]: β – кварц, SiO<sub>2</sub> – 52; α – корунд, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3%; кальцит, CaCO<sub>3</sub> – 15%; монтмориллонит – 3%; магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 3%; каолинит Al<sub>2</sub>[OH]<sub>4</sub>{Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>}- 5%; клинохлор (железистый хлорит) Mg<sub>4,8</sub>Fe<sub>0,92</sub>Al<sub>0,25</sub>{Si<sub>2,83</sub>Al<sub>1,17</sub>O<sub>10</sub>}[OH]<sub>8</sub> – 5%; микроклин K{AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>} – 5%; мусковит KAl<sub>2</sub>[OH]<sub>2</sub>{AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>} – 5%; родонит Mn<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] -2%.

Для изучения адсорбции предварительно просушенные, измельченные и просеянные через лабораторное сито с ячейками 630 и 160 мкм порошки вносились в модельные растворы ацетата свинца с концентрацией 100 мг/л.

Степень сорбции оценивали по уменьшению содержания катионов свинца в объеме раствора после сорбции с помощью фотометрического метода по реакции с 4-(2-пиридилазо) резорцином (ПАР). [2].

Адсорбционное равновесие описывали классическими математическими моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Результаты показаны на рисунке 1.

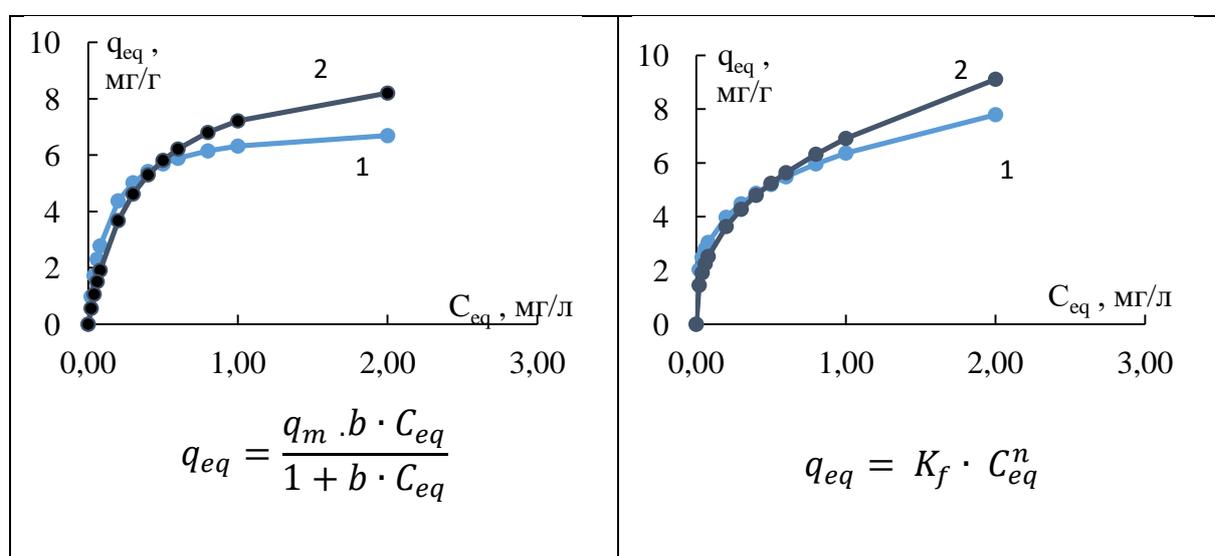


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции, описанные слева моделью Ленгмюра, справа – моделью Фрейндлиха: 1 - фракция 630 мкм, 2- фракция 160 мкм

Рассчитанные по этим моделям значения адсорбционной активности  $q_{eq}$  и коэффициенты регрессий  $R^2$  даны в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры моделей и коэффициенты регрессий

Образец	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$q_m$	$b$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
630 мкм	7,11	8,01	0,97	6,37	0,29	0,98
160 мкм	8,48	6,62	0,97	7,30	0,30	0,94

Для выбора оптимальной модели, описывающей механизм адсорбции свинца частицами полиминеральной глины, необходимы еще исследования.

Рассчитанные значения констант адсорбционного равновесия, равных отношению скоростей процессов адсорбции и десорбции, свидетельствуют об образовании комплексов между адсорбентом и адсорбатом.

Основной характеристикой адсорбента считается степень извлечения адсорбата. Была оценена степень извлечения свинца для обеих фракций глины. Результаты представлены на рисунке 2.

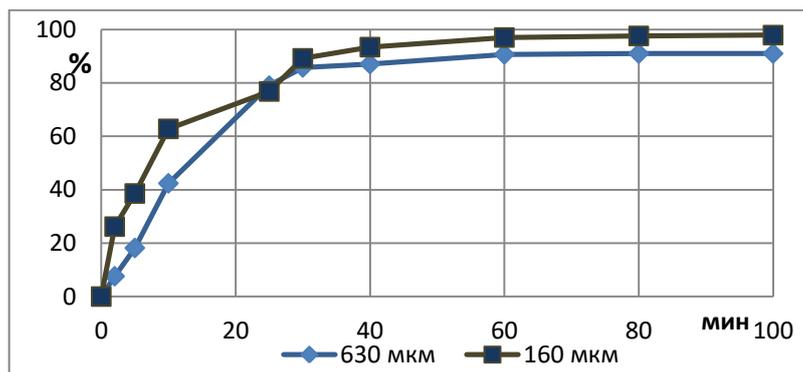


Рисунок 2 – Степень извлечения ионов свинца различными фракциями природного сорбента

Через 25 минут от начала сорбции степень извлечения для обеих фракций превысила 75%, по истечении 60 минут этот показатель для фракции 630 мкм составил 91%, для фракции 160 мкм – 97%.

Для природного полиминерального глинистого минерала установлена высокая адсорбционная способность по отношению к ионам свинца. Эти результаты могут быть использованы для решения экологических проблем при очистке промышленных стоков.

### Литература

1. Каныгина, О. Н. Фазовые превращения в природной глине, обусловленные воздействием микроволнового излучения в воздушной и влажной средах / О. Н. Каныгина, М. М. Филяк, А. Г. Четверикова // Неорганические материалы. – 2018. - № 9. – С. 955-960.
2. Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд [и др.]. – Москва: Мир, 1975. – С. 231.

## КВАРЦЕВЫЙ СЕНСОР ПАРОВ АЦЕТОНА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ UIO-66

*Симонов В.Н.<sup>1,2</sup>, Соловцова О.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва, 119071, Россия,*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский ядерный университет  
Московский инженерно-физический институт,  
Каширское шоссе, 31, Москва 115409, Россия*

[simonov.valer@yandex.ru](mailto: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 [2]. Ранее было предложено для построения химических сенсоров микроконцентраций летучих компонентов (ЛК) использовать кварцевые резонаторы продольных колебаний в сочетании с микропористыми адсорбентами (МПА), поскольку крутизна их изотерм адсорбции в области микроконцентраций на несколько порядков выше, чем у полимеров, которые чаще всего используются в традиционных кварцевых сенсорах. В данной работе приведены результаты исследования возможности реализации сенсора паров ацетона на основе КРПК с приклеенным эпоксидным клеем к торцам ПЭ фрагментом компактированной МОКС UIO-66 (ZrBDC).

Испытания сенсора проводили на стенде и по методике, изложенным в работе [1]. В качестве анализируемого газа использовали смесь азота с парами ацетона. В испытаниях использовали азот высокой чистоты (ГОСТ 9293-74) и ацетон квалификации «чистый для хроматографии» (ТУ 6-09-1707-77). В сосуд с сенсором подавали порции жидкого ацетона, которые после испарения изменяли частоту сенсора. На рис.1 приведена зависимость изменения частоты сенсора во времени от вызванных этими порциями изменений концентрации паров ацетона в сосуде с сенсором. Построенная по этим данным рабочая характеристика сенсора в диапазоне 0-3000 ppm приведена на рис.2. Крутизна рабочей характеристики сенсора в области микроконцентраций составляет 0,026 Гц/ppm.

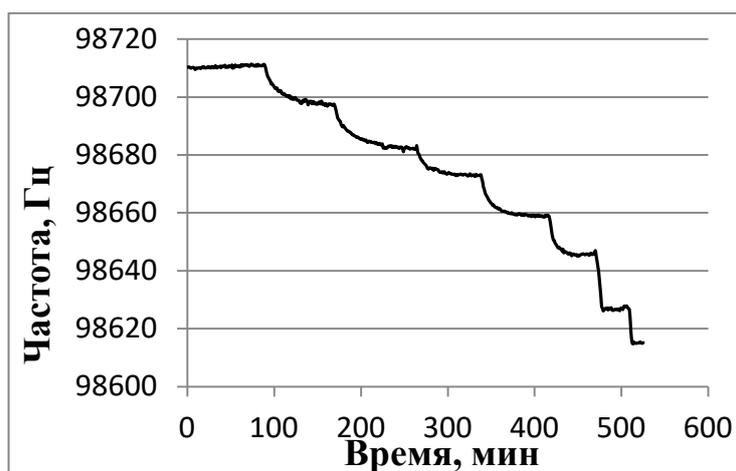


Рис.1. Изменения частоты сенсора в зависимости от изменений концентрации паров ацетона величиной 600, 600, 600, 1500, 3000, 15000, 30000 ppm

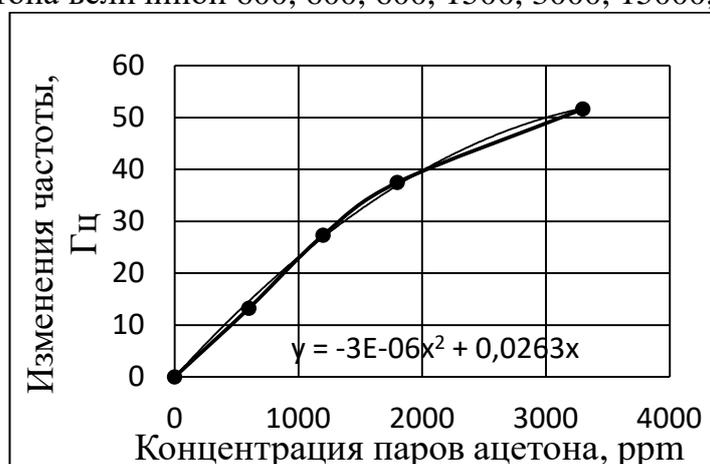


Рис.2. Рабочая характеристика сенсора

При кратковременной нестабильности частоты 0,05 Гц такой крутизне соответствует порог чувствительности  $0,05/0,026 = 1,9$  ppm, что, например, соизмеримо с критическими значениями концентрации паров ацетона в выдыхаемом воздухе больного сахарным диабетом (1 – 2) ppm. Это свидетельствует о перспективности кварцевых сенсоров на МОКС.

## Литература

1. Taravat Ghanbari, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. A review on production of metal-organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption. *Sci. Total Environ.* (2020) 707, 135090.
2. Симонов В. Н., Артамонова С. Д., Фомкин А. А., Школин А. В., Меньщиков И. Е. // Исследование адсорбции паров ацетона на микропористом углеродном адсорбенте методом кварцевкristаллического микровзвешивания // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2022, том 58, № 4, с. 1–7.

## РАСЧЕТ АДсорбЦИИ АДАмантАНА И ЕГО ХЛОрПРОИЗВОДНЫХ НА ГРАФИТЕ В ОБЛАСТИ ГЕНРИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

*Кудряшов С.Ю.*

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,  
443100 Самара, Россия  
[kstasu@mail.ru](mailto:kstasu@mail.ru)

Компьютерное моделирование численными методами Монте-Карло (МК) [1] и молекулярной динамики может быть использовано для изучения различных физико-химических систем, в том числе для моделирования адсорбционных равновесий в системах «газ – твердое тело».

Целью работы являлось установление возможности расчета термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) адамантана (углеводород  $C_{10}H_{16}$ , молекула которого имеет каркасное строение) и его хлорпроизводных на графите в области Генри методом Монте-Карло.

Потенциальная энергия адсорбированных молекул вычислялась в атом-атомном приближении, ААП были взяты в форме Леннарда-Джонса (параметры даны в таблице). Применимость параметров ААП «С1 – С1» была показана ранее на примере расчета ТХА хлорпроизводных метана и этана на графите [3]. Учитывая слоистое строение кристалла графита, далее использовалось приближение Крауэлла [2, 4].

**Таблица.** Параметры ААП в форме Леннарда-Джонса (6,12):

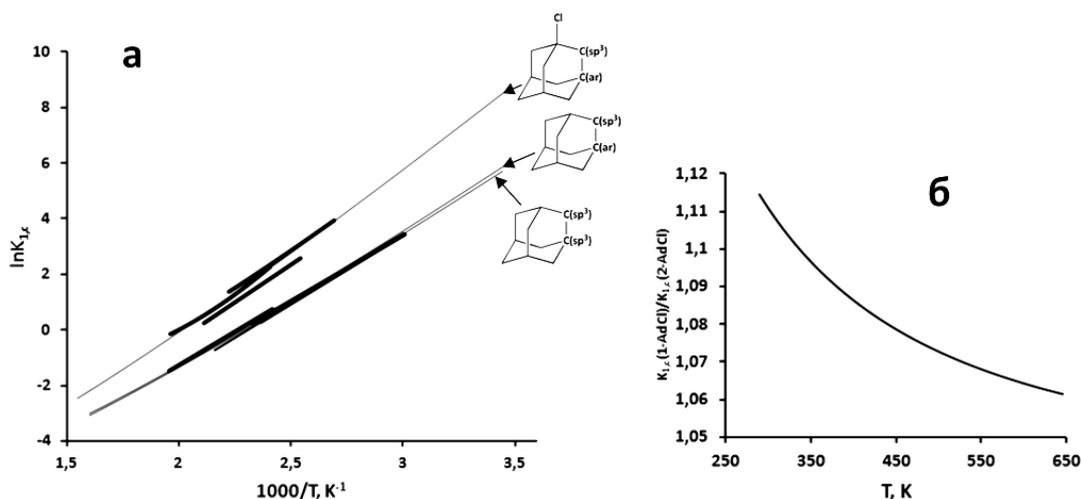
$$\varphi = 4\varepsilon[(\sigma_0/r)^{12} - (\sigma_0/r)^6] = \varepsilon[(\sigma/r)^{12} - 2(\sigma/r)^6]$$

АТОМЫ	$\varepsilon/k$ , К	$\sigma_0$ , нм	$\sigma = \sigma_0 \cdot (2)^{1/6}$ , нм	
C(gr) – C(gr)	28	0,34	0,3816	Графит [5, 6]
H – H	15,2	0,27	0,3031	Метан
C(sp <sup>3</sup> ) – C(sp <sup>3</sup> )	33,2	0,34	0,3816	Метан
C(ar) – C(ar)	38,0	0,34	0,3816	Бензол

Cl – Cl	149	0,342	0,3839	Cl – C(ar), силовое поле TraPPE-EN [7]
---------	-----	-------	--------	--

Правила комбинирования:  $\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB}}$ ,  $\sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2$ .

Молекулы адсорбатов рассматривались как квазижесткие. Их геометрические характеристики были взяты из литературы [8 – 10], в частности было учтено, что молекула адамантана относится к точечной группе  $T_d$ , а при переходе к хлорзамещенным адамантанам приближенно можно считать, что изменяются только длины связей. Расчет констант Генри адсорбции проводится в т.н. «гиббсовском» ансамбле [11, 12]. Температурные зависимости константы Генри 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 [13, 14].



**Рис.** Температурные зависимости константы Генри адсорбции (а): расчет методом МК – тонкие линии, экспериментальные данные (метод ГАХ, графитированные термические сажи) – жирные линии; температурная зависимость отношения констант Генри адсорбции 1-хлор- и 2-хлорадамантана, расчет методом МК (б).

Экспериментальные данные [15 – 20] хорошо согласуются с результатами расчетов методом МК (рисунок). Вместе с тем, на примере адамантана видно, что при проведении расчетов следует принимать во внимание неэквивалентность узлового и мостикового атомов углерода (т.н. «эффект клетки» – перекрывание тыльных сторон орбиталей узловых атомов углерода). Согласие с экспериментом будет несколько лучше, если для узловых атомов углерода использовать

параметры ААП «C(ar) – C(ar)», а для мостиковых – «C(sp<sup>3</sup>) – C(sp<sup>3</sup>)». ТХА монохлорадамантанов рассчитывали с учетом «эффекта клетки». Известно, что ТХА этих изомеров близки, вследствие чего их полное разделение (на микронасадочной колонке с ГТС) не достигается, но порядок выхода из колонки может быть установлен на основании анализа масс-спектров [20]. Из сопоставления величин, полученных методом МК (без использования каких-либо специальных допущений и приближений) видно, что, как и в случае экспериментальных величин (причем в довольно широком температурном интервале),  $K_{1,c}(1-AdCl)/K_{1,c}(2-AdCl) > 1$ .

### 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. Кудряшов С.Ю., Мерзляков А.В. // Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов. Сборник трудов симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН, 2022.
4. Crowell A.D. // J. Chem. Phys. 1954. V.22. P.1397-1399.
5. Crowell A.D. // J. Chem. Phys. 1958. V.29. P.446-447.
6. Crowell A.D., Steele R.B. // J. Chem. Phys. 1961. V.34. P.1347-1349.
7. Rai N., Siepmann J.I. // J. Phys. Chem. B. 2013, V.117. P.273-288.
8. Nowacki W., Hedberg K.W. // J. Am. Chem. Soc. 1948, V.70. P.1497-1500.
9. Chadwick D., Legon A.C., Millen D.J. // J. Chem. Soc. A. 1968, P.1116-1118.
10. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, Release 22, May 2022, Ed.: Russell D. Johnson III. <http://cccbdb.nist.gov/>
11. Panagiotopoulos A.Z. // Molec. Phys. 1987. V.61. P.813-826.
12. Panagiotopoulos A.Z. // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V.12. P.R25-R52.
13. Лопаткин А.А. // Росс. хим. журн. 1996. Т.40. №2. С.5-18.
14. Рудницкая Т.А., Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т.71. №3. С.535-538.
15. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S., Shcherbakova K.D., Poshkus D.P. // Chromatographia. 1979. V.12. P.799-802.
16. Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Воронков, Буряк А.К., Моисеев И.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2000, Т.49. №12. С.2021-2025.
17. Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Курбатова С.В., Буряк А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2000, Т.49. №5. С.849-853.
18. Яшкин С.Н., Курбатова С.В., Буряк А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т.50. №5. С.792-796.
19. Яшкин С.Н., Новоселова О.В., Светлов Д.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №5. С.968-974.
20. Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Мурашов Б.А. // Журн. прикл. химии. 2013. Т.86. Вып.3. С.463-478.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

*Архилин М.А., Богданович Н.И.*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова”  
163001, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, Россия  
[m.arhilin@narfu.ru](mailto:m.arhilin@narfu.ru)*

Порошковые магнитовосприимчивые адсорбенты (МВА) имеют преимущество перед немагнитными аналогами из-за лёгкого отделения от очищаемой фазы методами магнитной сепарации. Ранее авторами был разработан способ синтеза МВА, включающий осаждение гидроксида железа(III) в присутствии гидролизного лигнина, отмывку смеси от противоионов и быстрый пиролиз смеси в кварцевой трубке в атмосфере выделяющихся парогазов. В работе изучены фазовый состав и поверхность образцов МВА.

Определение фазового состава МВА проводили методом порошковой рентгеновской дифракции (табл. 1). Для сравнения указаны значения относительной магнитной восприимчивости образцов ОМВ. Во всех случаях наблюдается присутствие карбида железа – цементита. Подтверждено наличие и других магнитных компонентов – железа, магнетита и не упомянутого ранее маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Эта фаза имеет кристаллическую решётку магнетита и также является сильным ферромагнетиком, намагниченность насыщения  $J_s$  для него составляет  $80 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{г}$ , что, однако, несколько меньше, чем у магнетита ( $92 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{г}$ ). Т.к. маггемит неустойчив при температурах выше  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , превращаясь в немагнитный гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , то наличие его, по-видимому, связано с окислением магнетита при более низких температурах, например, вследствие продолжительного хранения.

Данные по фазовому составу хорошо согласуются с магнитными свойствами адсорбентов. Так, в фазах, где основным компонентом является  $\alpha\text{-Fe}$ , значения ОМВ максимальны (141 % и 112 % для образцов 2 и 3).

Таблица 1. Фазовый состав МВА

№ П/П	Условия получения МВА			Основные рентгеноактивные компоненты в порядке убывания интенсивности пиков	ОМВ , %
	$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ , %	pH	T, ° C		
1	25,0	8,0	770	$\text{Fe}_3\text{C} > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{C}$	83
2	25,0	8,0	910	$\alpha\text{-Fe} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO} > \text{C} > \gamma\text{-Fe} > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{C}$	141
3	25,0	8,0	840	$\alpha\text{-Fe} > \text{C} > \text{Fe}_3\text{C} > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	112
4	21,6	8,0	840	$\text{FeO} > \alpha\text{-Fe} > \text{C} > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{C} > \gamma\text{-Fe}$	49
5	38,4	8,0	840	$\text{FeO} > \text{C} > \text{Fe}_3\text{C} > \alpha\text{-Fe}$	60

Это связано с наибольшим значением намагниченности насыщения  $\alpha\text{-Fe}$  – 217 А·м<sup>2</sup>/г. У образца 1 основным ферромагнитным компонентом является цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , обладающий меньшей намагниченностью (132 А·м<sup>2</sup>/г). Наименее магнитные образцы в качестве главного компонента содержат вюстит  $\text{FeO}$ , не проявляющий ферромагнитных свойств. Для образцов 4 и 5 ОМВ составила всего 49 и 60 % соответственно. В некоторых образцах (2 и 4) обнаруживается аустенит – немагнитное  $\gamma\text{-Fe}$ , содержащее в себе растворённый углерод. Поэтому в некоторых источниках формула соединения выглядит как  $\text{CFe}_{15.1}$ . Аустенит – нестабильная фаза и в железе встречается в небольших количествах при резком охлаждении, как в нашем случае: вынутая из печи кварцевая трубка с сорбентом сразу же остужается водой. Упорядоченный углерод в МВА был обнаружен во всех образцах и представляет собой графитизированные участки углерода; такие структуры обнаруживались у древесных углей и ранее. Каких-либо явных зависимостей между условиями получения и наличием определённой фазы не выявлено, что может быть связано с тем, что для полного превращения одних компонентов в другие необходимо больше времени, чем заданная продолжительность пиролиза (30 мин). Следует отметить, что аморфные фазы нельзя исследовать методами рентгеновской дифракции, и отсутствие некоторых компонентов на дифрактограммах не говорит о том, что их нет и в самих МВА.

Структуру поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии в ЦКП НО «Арктика».

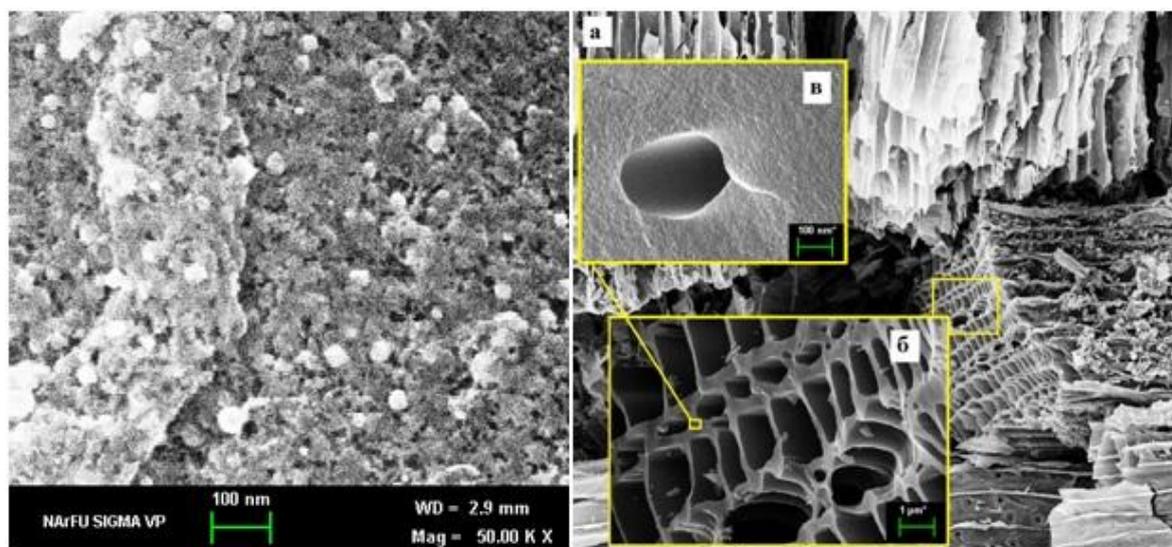


Рисунок 1. Слева – образец 2 (разрешение 50000х); справа - образец 3, разрешение: а – 172х; б – 5000х, в – 50000х

По рис. 1 (слева) можно предположить, что магнитовосприимчивые частицы находятся на поверхности МВА. Это логично, т.к. гидроксид железа(III) перед пиролизом осаждается на частицах ГЛ. Белые кружки представляют собой железосодержащие частицы. Средний размер видимых частиц составляет 20-30 нм, то есть, это наночастицы. Частицы с такими размерами являются не ферромагнетиками, а суперпарамагнетиками. Также на рис.1 видны поры средней шириной 10-20 нм (мезопоры), представляющие собой аморфные чёрные точки. Кроме того, в фокус электронного микроскопа попало волокно шириной около 200 нм, принадлежащее пиролизованной целлюлозе.

При малом разрешении (172 раза) видна структура частиц, по форме повторяющая структуру клеток древесины (рис. 1 справа, а). Это связано с тем, что при гидролизе опилок удаляется лишь часть целлюлозы, другая же часть остаётся. На рис. 1 справа (б, в) видны макропоры, не принимающие участия в процессе адсорбции, однако они могут выполнять транспортную функцию.

Таким образом, типичный МВА представляет собой композит углерода, металлического железа и его соединений – оксидов и карбидов. Микроструктура МВА на основе гидролизного лигнина напоминает структуру древесной ткани, а на её поверхности находятся магнитовосприимчивые частицы – продукты восстановления  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

## ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

*Капустин С.Н., Архилин М.А., Богданович Н.И.*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», 163001, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, Российская Федерация  
[hare22@yandex.ru](mailto:hare22@yandex.ru)*

Углеродные нанотрубки (УНТ) — перспективный материал для получения композитных материалов. Для достижения наилучших результатов их часто функционализируют — ковалентно присоединяют функциональные группы, такие как -ОН, -СООН, -CONH<sub>2</sub> и другие. Эта процедура комплексно изменяет такие их свойства как электро- и теплопроводность, адгезию, гидрофобность, склонность к агломерации и адсорбционную ёмкость. Как следствие, исследование зависимостей этих свойств УНТ от степени и типа функционализации имеет самостоятельную ценность.

В частности, в работах [1-3] нами было предложено защитное сверхгидрофобное покрытие на основе ксерогеля из УНТ. Оно может функционировать в трех режимах — как подогревающее покрытие (эффект Джоуля-Ленца), сверхгидрофобное (эффект Лотосах [4]), и слип-покрытие (Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces, эффект Непентеса [5]). Выбор оптимальной степени функционализации поможет не только сделать это покрытие более прочным и лучше проводящим, но и увеличить его адсорбционную емкость. Это необходимо для пропитки покрытия специальным водоотталкивающим лубрикантом, что позволит осуществлять его оперативный ремонт или повысить антиобледенительные свойства.

На конференции будут представлены данные по исследованию УНТ марок «Таунит», «Таунит-М», «Таунит-МД» с привитыми на поверхность -ОН, -СООН, -CONH<sub>2</sub> группами.

К примеру, Таунит-МД, модифицированный карбоксильными группами, был получен путем окисления в растворе перманганата калия при T = 64 С,

степень функционализации определялась соотношением масс УНТ/ $\text{KMnO}_4$ , соотношение варьировалось от 0,5 до 12.

Карбоксилсодержащие УНТ имеют различные сорбционные активности в зависимости от соотношения УНТ и окислителя, а также различную степень гидрофобности, рассчитанную как отношение сорбции паров воды и гексана (рис. 1).

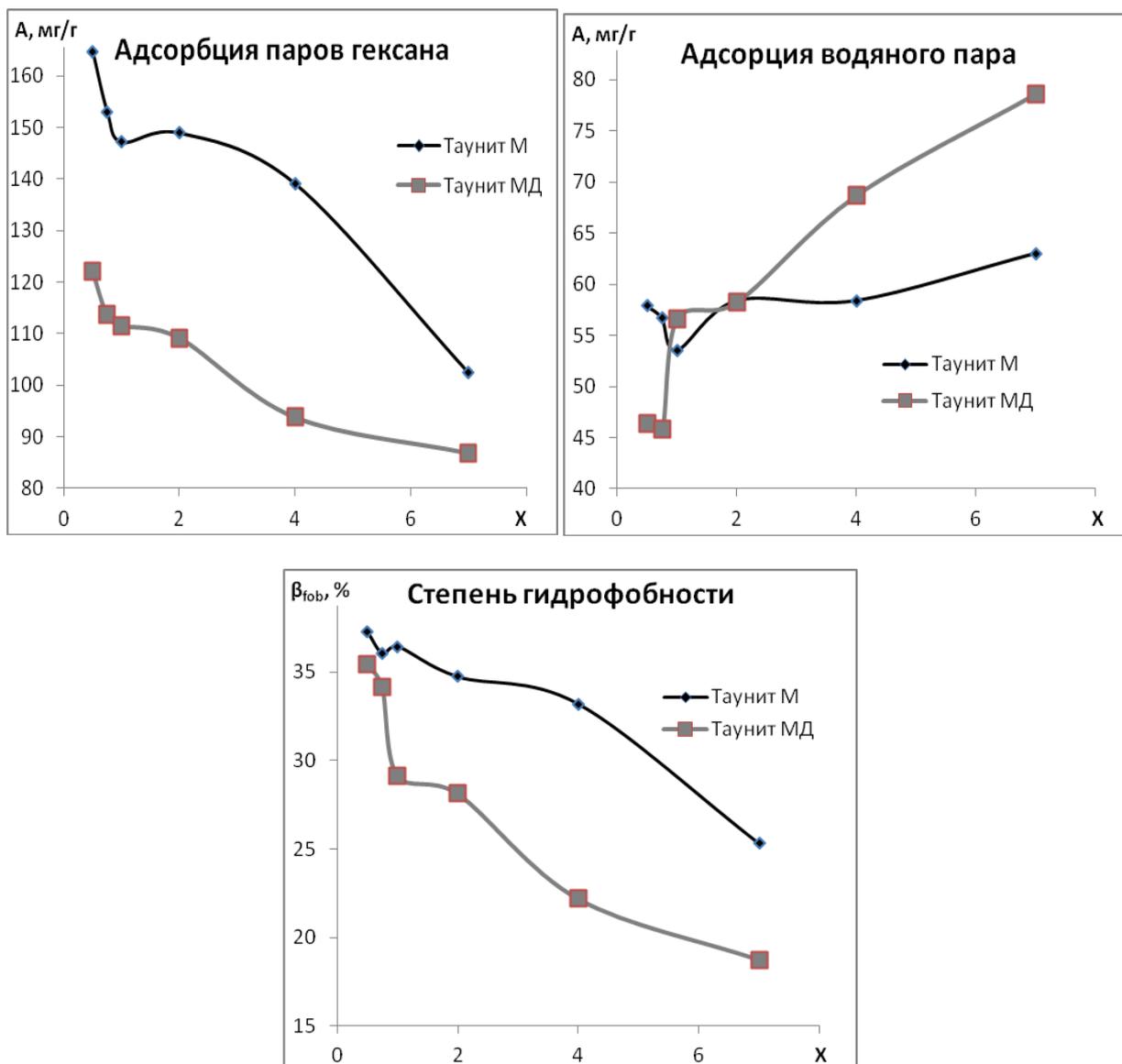


Рис.1. Зависимость свойств УНТ от степени функционализации, пропорциональное  $x$  — соотношение масс УНТ/ $\text{KMnO}_4$  при окислении.

Таким образом, с увеличением дозировки окислителя адсорбционная активность по гексану имеет тенденцию к снижению, а по водяному пару, наоборот, к увеличению. Это связано с увеличением содержания полярных карбоксильных групп, имеющих за счёт водородных связей высокое химическое сродство к воде, но не к гексану. На кривых также наблюдается небольшой изгиб в области  $X = 1 \dots 2$ , что может быть связано с увеличением удельной поверхности УНТ в ходе окислительного процесса. Поэтому адсорбционная активность по гексану убывает не монотонно, а имеет экстремум в случае серии «Таунит-М» и плечо в случае серии «Таунит-МД».

### **Финансирование и благодарности**

*Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект 22-22-20115.*

### **Литература**

1. М.К. Eseev, А.А. Goshev, S.N. Kapustin, Y.V. Tsykareva, *Nanomaterials* (2019) **9**, 1584.
2. М.К. Есеев, С.Н. Капустин, Лугвищук Д.С., В.З. Мордкович, Н.Л. Лях, *Письма в ЖТФ* (2020) **22**, 19.
3. S. Kapustin, S. Zabolotny, M. Eseev, Y. Tsykareva, *Crystals* (2022) **12** (10), 1501.
4. W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* (1997) **202**, 1.
5. T.S. Wong, S.H. Kang, S.K.Y. Tang, E.J. Smythe, B.D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenber, *Nature* (2011) **477**, 443.

## СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Титов Е.Н.<sup>1,2</sup>, Смальченко Д.Е.<sup>1</sup>, Лебедева О.Е.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), 308015, Белгород, Россия

<sup>2</sup> ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности», 115093, Москва, Россия  
[titov.evgeniy96@gmail.com](mailto:titov.evgeniy96@gmail.com)

В настоящее время широкое распространение получил золь-гель синтез кремнеземов, основанный на реакциях гидролиза и поликонденсации алкоксидов кремния, в частности тетраэтоксисилана (ТЭОС). Данный метод используется для получения функциональных и защитных покрытий хирургических инструментов для придания необходимых структурных и механических характеристик с целью снижения травмоопасности для пациента и ускорения регенерационных процессов в тканях [1], создания экологически безопасных материалов с применением для хранения и преобразования энергии [2-3], а также для применения в качестве сорбентов и компонентов катализаторов [4].

Свойства кремнеземов можно регулировать легирующими добавками, например, солей металлов, причем даже небольшие добавки могут существенно повлиять на свойства получаемого материала. Ранее было показано, что введение катионов в количестве 1 мольн. % в ходе гидролиза ТЭОС при pH 1.5 оказывает воздействие на ход процесса и характеристики формирующихся кремнеземов [5]. В настоящей работе изучено влияние катионов железа на текстурные свойства кремнеземов, получаемых гидролизом ТЭОС при pH 5.

Источником катионов железа служил нонагидрат нитрата железа. Синтез вели в системе ТЭОС : этанол : вода в мольном соотношении 1 : 4 : 16. Соль железа добавляли с таким расчетом, чтобы в конечном допированном кремнеземе содержание железа составляло 1.5, 2.5 или 3.8 мольн. %. Для достижения требуемого значения pH использовали 1М раствор гидроксида аммония. По достижении необходимого значения pH образцы 1 ч перемешивали на магнитной мешалке (500 об./мин), затем выдерживали при температуре 50 °С до окончания

процесса поликонденсации (до перехода золя в гель). Полученный гель оставляли при 85 °С на 12 ч, затем прокаливали при 500 °С в течение 3 ч.

Текстуальные характеристики (площадь удельной поверхности, распределение пор по размерам) определяли методом низкотемпературной адсорбции-термодесорбции азота. Площадь удельной поверхности рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), диаметр пор определяли по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВН). Сорбционные свойства допированных кремнезёмов оценивали также по отношению к анилину; полученные изотермы анализировали в линейных координатах уравнения Дубинина-Астахова.

По результатам рентгенофазового анализа все рассматриваемые кремнезёмы рентгеноаморфны, отсутствуют рефлексы, характерные для кристаллических соединений кремния, либо железа. Вероятно, в полученных образцах ионы железа, ввиду низкого содержания, не образуют отдельной фазы оксида, а встраиваются в кремнийкислородные цепочки.

Таблица. Текстуальные и сорбционные характеристики легированных кремнезёмов

№	pH гидролиза	Расчетное содержание железа, мольн. %	Площадь удельной поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Диапазон диаметров пор, нм	Максимальная адсорбция анилина, мкмоль/м <sup>2</sup>	Параметр n уравнения Дубинина-Астахова
1	5.0	1.5	541±21	1.8-80	1.34±0.18	1
2		2.3	432±18	1.8-60	1.39±0.21	2
3		3.8	386±14	1.8-50	2.14±0.11	3

Текстуальные и сорбционные свойства исследуемых кремнезёмов представлены в таблице. Можно видеть, что увеличение содержания легирующего катиона приводит к уменьшению площади удельной поверхности,

изменению распределения пор по диаметру, а также относительной доли микропор в образце. Данные результаты коррелируют с величиной параметра  $n$  в уравнении Дубинина-Астахова: снижение доли микропор и увеличение доли мезопор ведет к увеличению поглотительной способности легированных железосодержащих кремнезёмов по отношению к анилину.

Таким образом, варьируя содержание легирующего катиона в кремнезёмах возможно регулировать пористую структуру кремнезёмов, синтезируемых путем кислотного гидролиза тетраэтоксисилана.

### Литература

1. R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Beland, L.M. Ilharco, M. Pagliaro The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications //Chemical reviews (2013), **113**, 6592.
2. D. Koo, S. Ha, D.M. Kim, K.T. Lee Recent approaches to improving lithium metal electrodes //Current Opinion in Electrochemistry (2017), **6**, 70.
3. M. Yanilmaz, Y. Lu, J. Zhu, X. Zhang Silica/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane separators via sol-gel and electrospinning techniques for lithium-ion batteries //Journal of Power Sources (2016), **313**, 205.
4. L.L. Hench, J.K. West The sol-gel process //Chemical reviews (1990), **90**, 33.
5. J. Xu, S. Thompson, E. O'Keefe, C.C. Perry Iron oxide-silica nanocomposites via sol-gel processing //Materials Letters (2004), **58**, 1696.
5. E.A. Tarasenko, O.E. Lebedeva, G.S. Peters, A.A. Veligzhanin Effect of Metal Cations on the Kinetics of Formation and Structure of Gels Formed during the Acid Hydrolysis of Tetraethoxysilane //Russian Journal of Physical Chemistry A. (2019), **93**, 1737.

## КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

*Нистратов А.В.<sup>1</sup>, Курилкин А.А.<sup>1</sup>, Клушин В.Н.<sup>1</sup>, Мухин В.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *АО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия  
[nistratov.a.v@muctr.ru](mailto:nistratov.a.v@muctr.ru)*

Активные угли, применяемые во многих технологических и природоохранных процессах, характеризуются целым набором показателей качества (ПК), связанных с областями применения. Наиболее важные из них частично регламентированы [1], однако не содержат собственно оценок их качества. Так, характеристики пористой структуры включают: объёмы микропор  $V_{ми}$  и мезопор  $V_{ме}$ , удельная поверхность пор  $S_{БЭТ}$ , суммарный объём пор по воде  $V_{\Sigma}$  (ГОСТ 17219-71). Поглонительные свойства обычно характеризуют: активность по йоду  $A_{йод}$  (ГОСТ 6217-74), активность по метиленовому голубому  $A_{мг}$  (ГОСТ 4453-74), равновесная активность по толуолу  $a_p$  (ГОСТ 8703-74), время защитного действия по бензолу ВЗД (ГОСТ 17218-71). Химический состав выражают: массовая доля золы  $A$  (ГОСТ 12596-67), массовая доля водорастворимой золы  $A_{вр}$  (ГОСТ 4453-74), рН водной вытяжки (ГОСТ 4453-74), а механические свойства – прочность при истирании  $Pr$  (ГОСТ 16188-70), насыпная плотность  $\rho$  (ГОСТ 16190-70).

Выбор подходящего адсорбента ведут по совокупности этих показателей, обычно выделяя один приоритетный и учитывая остальные (в частности, форму и размеры частиц, способность к выщелачиванию, прочность при сжатии) на основе имеющихся знаний и опыта, что не гарантирует оптимальное решение.

Предлагаемый подход заключается в комплексной количественной оценке известных показателей активного угля, ориентированного на решение конкретной задачи, в виде одного числа – объединённого показателя качества (ОПК). В случае нескольких разнородных критериев их следует выразить в одинаковых величинах (обычно в %) и рассчитать среднее арифметическое или

геометрическое значение. Подобный подход используют, в частности, при оценке качества почв по шкале бонитета (ГОСТ Р 70229-2022).

Для унификации показателей качества активных углей требуется перевести их в относительные величины по шкале от 0 до 100 %, где минимум - наихудший показатель (отсутствие свойства), максимум – наилучший показатель для коммерческих и экспериментальных марок адсорбентов (для зольности и насыпной плотности – обратная ситуация: минимальное значение отвечает наилучшему качеству). Поскольку общепризнанные эталоны ПК отсутствуют, можно установить лишь ориентировочные их значения. Приведённые ниже шкалы показателей качества (табл. 1) получены путём экспертных оценок специалистов АО «ЭНПО «Неорганика» и РХТУ им. Д.И. Менделеева в сфере углеродных адсорбентов.

Табл. 1. Предлагаемые абсолютные и относительные показатели качества активных углей отечественного производства [2]

Показатель качества	Абсолютные значения	Относительные значения, %
Универсальные		
$V_{ми}$	0-0,6 см <sup>3</sup> /г	0-100
$V_{ме}$	0-0,3 см <sup>3</sup> /г	0-100
$S_{БЭТ}$	0-1800 м <sup>2</sup> /г	0-100
$V_{\Sigma}$	0-1,0 см <sup>3</sup> /г	0-100
$Pr$	0-100 %	0-100
Угли для очистки газовых сред		
$a_p$	0-150 г/дм <sup>3</sup>	0-100
ВЗД	0-30 мин	0-100
$\rho^*$	240-600 г/дм <sup>3</sup>	100-0
Угли для очистки жидких сред		
$A_{йод}$	0-80 %	0-100
$A_{мг}$	0-225 мг/г	0-100
$A^{**}$	0-15 % масс.	100-0

\* В строке  $\rho$  значению 240 соответствует ПК = 100 %, значению 600 ПК = 0.

\*\* В строке  $A$  нулевому значению соответствует ПК = 100 %, значению 15 % ПК = 0.

Для перевода абсолютных значений ПК в относительные достаточно разделить их фактические значения на максимальные согласно табл. 1.

$$\text{ОПКс.а.} = \Sigma(\text{ПК}_i)/n \quad \text{или} \quad \text{ОПКс.г.} = \sqrt[n]{\text{ПК}_1 \cdot \dots \cdot \text{ПК}_n}$$

где n – число рассматриваемых ПК, с.а. – средний арифметический; с.г. – средний геометрический.

Набор и количество учитываемых показателей могут отличаться для разных типов активных углей с учётом условий их использования и могут быть определены по экспертным оценкам. В результате расчёта сравниваемые активные угли возможно ранжировать по возрастанию ОПК, значение которого и является интегральной мерой их качества.

В качестве примера в табл. 2 приведён расчёт ОПК активных углей на древесной основе для очистки водных сред - промышленных БАУ, ОУ-А [2], опытно-промышленного ВСК [3] и разрабатываемого в РХТУ им. Д.И. Менделеева с добавлением полимерных отходов СО+ПЭакт по технологии [4].

Табл. 2. Расчёт объединённых показателей качества активных углей

Активный уголь	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /Г	V <sub>ми</sub> , см <sup>3</sup> /Г	ρ, см <sup>3</sup> /Г	A <sub>I2</sub> , %	A <sub>МГ</sub> , мг/Г	ОПК, %	
						с.а.	с.г.
БАУ	1,72	0,24	240	60	109		
ПК <sub>i</sub> , %	172	40	100	75	48	87	76
ОУ-А	0,75	0,29	0,26	81	225		
ПК <sub>i</sub> , %	75	48	94	101	100	84	81
ВСК	0,55	0,37	535	94	155		
ПК <sub>i</sub> , %	55	62	18	118	69	64	55
СО+ПЭакт.	1,1	0,38	150	93	113		
ПК <sub>i</sub> , %	110	63	125	116	50	93	87

Сопоставление полученных оценок качества АУ по ОПКс.а. располагает их в порядке СО+ПЭакт. > БАУ > ОУ-А > ВСК. Использование ОПКс.г. приводит к результатам, отличающимся на 3-11 % в меньшую сторону. Итоги количественной оценки качества адсорбентов указывают на действенность предлагаемого подхода. Стоит отметить, что в приведённых примерах все

показатели качества равноценны, однако возможно задать их значимость (ввести весовые коэффициенты) согласно приоритетным свойствам.

Представляется, что описанный подход может служить полезным инструментом для многофакторной оценки качества адсорбентов и их обоснованного выбора по определённым критериям.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена согласно координационному плану Научного совета РАН по физической химии (номер темы 23-03-460-07-23).*

### **Литература**

1. ГОСТ 33614-2015. Угли активированные. Номенклатура показателей качества.
2. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под общ. ред. В.М. Мухина. – М.: Руда и металлы, 2003. – 280 с.
3. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. Lambert Academic Publishing. 2018. – 350 p.
4. Мирзалиева Е.М., Нистратов А.В., Курилкин А.А., Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Адсорбенты из отходов древесины и полипропилена для очистки воздуха от паров растворителей Тезисы доклада Актуальные проблемы экологии и природопользования. Сборник трудов XXIII Международной научно-практической конференции: в 3 т. Москва, 21-23 апреля 2022 г. – Москва: РУДН, 2022. С. 158-165.

## СОРБЦИОННАЯ РАФИНАЦИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА КИСЛОТНООБРАБОТАННОЙ ГЛИНОЙ НИКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Труфанов Д.А., Везенцев А.И.*

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Россия, 308 015 Белгород, ул. Победы, д. 85, корп. 14  
[trufanovda@gmail.com](mailto:trufanovda@gmail.com)*

Технология переработки растительных масел в товарную продукцию предполагает удаление нежелательных примесей, т. е. рафинацию. Очистка масла обеспечивает получение масел, свободных от механических частиц, без постороннего вкуса и запаха, с привлекательным товарным видом, улучшенной стабильностью и увеличенным сроком годности. В соответствии с механизмом протекания процесса методы рафинации делят на физические, химические и физико-химические. К физико-химическим методам относят в том числе сорбционную рафинацию, которая заключается в извлечении из масла красящих пигментов, следов мыла, слизистых и белковых компонент [1]. Для отбеливания масел применяют адсорбенты, органического и минерального происхождения, в частности полученные кислотной обработкой бентонитовой глины. Основными поставщиками бентонитовых адсорбентов для нужд российских масложировых заводов являются Малайзия, Китай и США [2]. Поэтому сегодня актуальна проблема получения отбельных глины из бентонитов местных месторождений.

На территории Воронежской области располагается Никольское месторождение бентонитовых глин. Минералогический состав глины представлен монтмориллонитом, диатомитом, низкотемпературным тригональным кварцем, каолинитом, иллитом. В химическом составе примечательно высокое содержание железа – 10–12 масс. % в пересчете на оксид [3, 4]. Добычей и переработкой указанной глины занимается ООО «Калачбент». В заводских условиях способом воздушного обогащения был получен глинопорошок, который использовался для кислотной обработки. Емкость катионного обмена (ЕКО) составляла 61,7 мг•экв/100 г, содержание монтмориллонита 87,1 масс. %. Гидратированное,

нейтрализованное, вымороженное подсолнечное масло получено от ЗАО «Завод растительных масел Бобровский» Воронежской области.

Адсорбенты для рафинации масел получают обработкой бентонитовых глин органическими и минеральными кислотами. При травлении глинистых минералов кислотами более чем в два раза увеличивается их площадь поверхности (до 150–350 м<sup>2</sup>/г), объем пор и концентрация активных кислотных центров [5]. На практике глины обычно обрабатывают горячими (до 100 °С) растворами серной или соляной кислот в течение 4–8 часов при соотношении моногидрата серной кислоты к воздушно-сухой (высушенной при постоянной массе при 105–110 °С) глине, достигающем 80 %. Поэтому в работе глинопорошок обрабатывали 2,18 Н, 4,64 Н и 7,46 Н растворами серной и соляной кислот при температуре 95±1 °С и соотношении глина: раствор кислоты равном 1:4. Продолжительность обработки составляла от 2 до 12 часов с интервалом 2 ч. Указанные нормальные концентрации соответствуют 10, 20 и 30 масс. % раствору серной кислоты. Кислотнообработанными глинопорошками рафинировали подсолнечное масло и при помощи анализатора ЦУ ТЕП-РМ определяли его цветное число [2]. ЕКО образцов определяли по сорбции триэтиленetetраминного комплекса меди [6]. Эффективность осветления оценивали относительно коммерческого образца отбеленной глины BASF F-160 по формуле:

$$\text{ЭО} = \frac{C_0 - C_c}{C_0 - C_{\text{BASF}}} \cdot 100\%,$$

где  $C_0 - C_c$  – изменение цветного числа масла после сорбционной рафинации исследуемым сорбентом,  $C_0 - C_{\text{BASF}}$  – изменение цветного числа масла после сорбционной рафинации коммерческим образцом BASF F-160.

Кислотная обработка глинопорошка сопровождается выщелачиваем катионов октаэдрических и тетраэдрических позиций глинистого минерала и соответственно уменьшением величины отрицательного заряда структурного слоя. При увеличении концентрации кислоты и продолжительности обработки ЕКО уменьшается вплоть до значений близких к нулю. В процессе разрушения глинистых минералов происходит трансформация их текстуры. Образуются новые микропоры, существующие увеличиваются, переходя в мезодиапазон, а

мезопоры превращаются в макропоры. За сорбцию красящих пигментов в большей мере ответственны поры мезодиапазона [5]. Поэтому ожидается, что максимальная эффективность сорбции будет достигаться при определенной конфигурации текстуры, а следовательно, и ЕКО.

Максимуму эффективности осветления соответствует определенная величина ЕКО, не зависящая от природы кислоты. Поэтому, несмотря на то что с бентонитом сильнее реагирует соляная кислота, подбирая соответствующие режимы активации (концентрация кислоты, продолжительность обработки), можно добиться схожей эффективности осветления.

### **Финансирование и благодарности**

*Работа выполнена в соответствии с планом Научного совета РАН по физической химии, регистрационный номер темы 23-03-460-12.*

### **Литература**

1. Земсков В.И., Харченко Г.М. Характеристика способов рафинации растительных масел // Вестник алтайского государственного аграрного университета. 2007. Т. 37, № 11. С. 58–64.
2. Стрыженок А.А. Совершенствование технологии адсорбционной рафинации растительных масел. ФГБОУ ВО «КубГТУ», 2015. 144 с.
3. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В., Труфанов Д.А., Кзар Даилал Али. Комплексная оценка вещественного состава глины месторождения “Никольское” как природного неорганического сорбционно активного материала // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25, № 7. С. 38–42.
4. Шайдарова Г.М., Везенцев А.И., Труфанов Д.А. Получение натриевой формы глин Подгоренского месторождения Воронежской области // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25, № 11. С. 101–105.
5. Hussin F., Aroua M.K., Daud W.M.A.W. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 170, № 1. P. 90–106.
6. Dohrmann R. Genske D., Karland O., Kaufhold S., Kiviranta L., Olsson S., Plötze M., Sanden T., Sellin P., Svensson D., Valter M. Interlaboratory CEC and Exchangeable Cation Study of Bentonite Buffer Materials: I. Cu(II)-triethylenetetramine Method // Clays Clay Miner. 2012. Vol. 60, № 2. P. 162–175.

# АДСОРБЦИЯ - ДЕСОРБЦИЯ L-ГИСТИДИНА СЛОЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ МЕЖФАЗНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ. ПАРАМЕТРЫ МАССОПЕРЕНОСА

*Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б.*

*Дальневосточный Федеральный университет,  
690922, Россия, г. Владивосток, п. Аякс, 10;  
[tsvetnov.ma@dyfu.ru](mailto:tsvetnov.ma@dyfu.ru)*

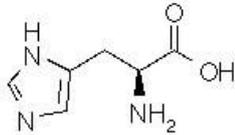
Для аналитического определения аминокислот основным методом остается хроматография. Причем, жидкостная прямофазная адсорбционная хроматография на углеграфитовых материалах вызывает большой исследовательский интерес в последнее время. Требования, предъявляемые к углеродным сорбентам для жидкостной хроматографии достаточно специфичны. Небольшая удельную поверхность: от нескольких единиц до  $100 \div 120 \text{ м}^2/\text{г}$ , для протекания хроматографирования за разумное время; также доступная поверхность, т.е. незначительная доля мелких и труднодоступных пор, что благоприятствует быстрому восстановлению сорбционной емкости.

Целью настоящей работы явилось изучение параметров массообмена L-гистидина на углеродных сорбентах при различных значениях межфазного электрического потенциала.

В качестве углеродных сорбентов были выбраны: ПМ-15, сажа, производства Омского Научно-технического учреждения: Конструкторско-технологический институт технического углерода (КТИТУ) СО РАН, и эта же сажа, 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 L-гистидина приведены в табл. 1.

Вычисление параметров межфазного массообмена требует знания изотермы адсорбции. Для L-гистидина на выбранных образцах изотермы адсорбции были получены ампульным методом.

Таблица 1. Физико-химические свойства аминокислоты

вещество	формула	М, г/моль	pK <sub>a</sub>	C <sub>s</sub> , ммоль/л
L-гистидин		155,16	1,8 6,1 9,2	277

Полученные нами изотермы адсорбции L-гистидина на сорбентах ПМ-15, саже и окисленной саже приведены на рис. 1. Как видно, наибольшая величина сорбции достигается на саже. Такая зависимость объясняется величинами удельных поверхностей  $S_{уд}$  сорбентов. Адсорбция уменьшается в ряду: сажа > сажа окисленная > ПМ-15.

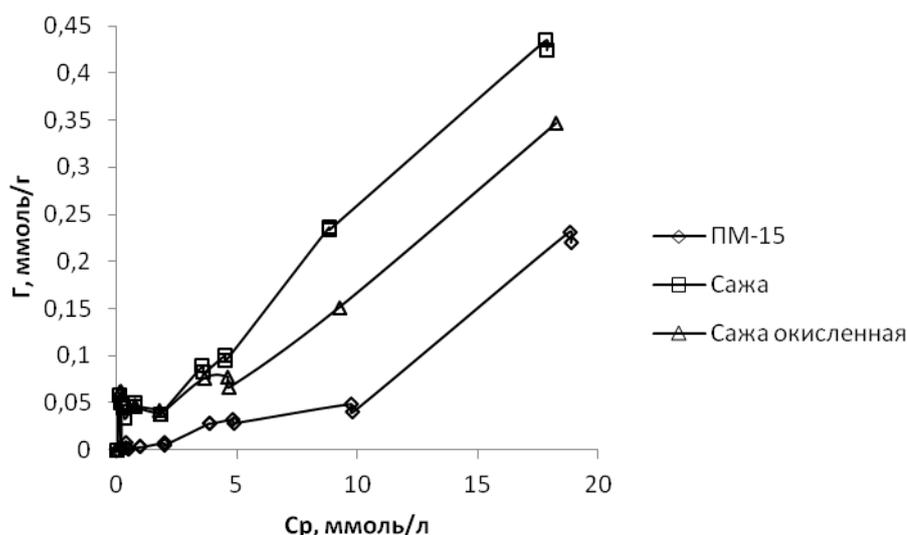


Рисунок 1. Изотермы адсорбции L-гистидина на углеродных образцах

Нами была предпринята попытка исследовать характеристики массопереноса на выбранных углеродных образцах для процессов адсорбции – десорбции при концентрации 1 ммоль/л. Длина работающего слоя образца ПМ-15 при адсорбции гистидина показывает тенденцию к увеличению при сдвиге потенциала, как в катодную, так и в анодную область. В процессах десорбции гистидина это увеличение длины слоя выражено еще в большей степени. 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, но длина работающего слоя для гистидина по абсолютной величине несколько выше, чем на не окисленном образце.

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- ( $\beta^*$ ) и внешнедиффузионного ( $\beta$ ) массопереноса от межфазного потенциала

E, мВ	ПМ-15				Сажа				Сажа окисленная			
	насыщение		вымывание		насыщение		вымывание		насыщение		вымывание	
	$\beta^*$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta^*$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta^*$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta^*$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta^*$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta^*$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta$ , мин <sup>-1</sup>
-1000	-	-	105,2632	105,2632	7,662835	7,627765	6,134969	6,146281	26,45503	26,04167	13,42282	13,58696
-700	133,3333	133,3333	45,6621	45,6621	6,176652	6,19195	5,356186	5,411255	4,076641	4,168404	11,77856	12,19512
-500	32,57329	32,57329	116,2791	116,2791	7,24113	7,272727	9,832842	9,746589	3,585515	3,663004	4,830918	4,926108
-300	163,9344	163,9344	357,1429	357,1429	9,578544	9,532888	4,810005	4,814636	5,952381	5,899705	7,320644	7,616146
-100	46,08295	45,87156	81,30081	81,30081	9,727626	9,737098	8,62069	8,613264	6,583278	6,825939	26,5252	26,80965
0	59,1716	59,52381	47,39336	47,61905	6,761325	6,825939	8,474576	8,561644	14,90313	14,90313	5,988024	6,218905
E <sub>ст</sub> *	-	-	-	-	6,69344	6,738544	6,618134	6,684492	3,559986	3,594536	3,865481	3,954132
300	41,15226	41,32231	97,08738	97,08738	9,140768	9,090909	20,20202	20,3666	17,03578	17,09402	4,411116	4,56621
500	63,69427	63,69427	208,3333	208,3333	8,628128	8,658009	9,90099	9,910803	9,871668	9,784736	13,24503	13,0039
700	90,90909	90,90909	114,9425	114,9425	12,13592	12,18027	12,90323	12,93661	9,560229	9,587728	8,576329	8,695652
1000	-	-	625	625	13,35113	13,40483	15,77287	15,87302	8,097166	8,163265	3,295979	3,370408

\* Для ПМ-15 E<sub>ст</sub> = 202 мВ, для сажи 126 мВ, сажи окисленной 120 мВ

В процессах адсорбции L-гистидина на углеродных образцах при всех исследованных потенциалах внутри- ( $\beta^*$ ) и внешнедиффузионные коэффициенты массопереноса имеют близкие значения, в процессах десорбции L-гистидина значения внутри- ( $\beta^*$ ) и внешнедиффузионных коэффициентов массопереноса также почти совпадают.

Для L-гистидина на ПМ-15 в исследованном интервале потенциалов десорбционные коэффициенты массопереноса выше адсорбционных, однако, никакой их однозначной зависимости от величины приложенного к образцу

электрического потенциала выявить не удалось. Коэффициенты массопереноса при адсорбции – десорбции L-гистидина на саже имеют сравнимы значения, на окисленной саже – аналогично, и на саже показывают тенденцию к увеличению при переходе от катодных к анодным потенциалам, а на окисленной саже они увеличиваются при переходе от положительных к отрицательным потенциалам.

1. Получены изотермы адсорбции L-гистидина на углеродных сорбентах, определена последовательность образцов, которой происходит возрастание адсорбции.

2. Исследовано электросорбционное поведение L-гистидина на углеродных образцах ПМ-15, саже и окисленной саже.

3. Проведено исследование динамики массопереноса на проводящих углеродных образцах в процессах адсорбции-десорбции L-гистидина.

## СИЛИКАТЫ КАЛЬЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ КОБАЛЬТА-60

*Шичалин О.О.<sup>1</sup>, Дикая А.С.<sup>2</sup>, Ярусова С.Б.<sup>3</sup>, Иванов Н.П.<sup>1</sup>, Драньков А.Н.<sup>1</sup>, Иванец А.И.<sup>2</sup>, Буравлев И.Ю.<sup>1</sup>, Буланова С.Б.<sup>3</sup>, Белов А.А.<sup>1</sup>, Нехлюдова Е.А.<sup>3</sup>, Папынов Е.К.<sup>1</sup>, Гордиенко П.С.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, 220072, Минск, Республика Беларусь*

<sup>3</sup>*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022, Владивосток, Россия*

[ivanov.np@dvfu.ru](mailto:ivanov.np@dvfu.ru)

Высокотемпературные керамические матрицы с высокой химической и радиационной устойчивостью, а также механической прочностью могут быть применены для иммобилизации радионуклидов, таких как <sup>134,137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>60</sup>Co при переработке твердых и жидких РАО сложного химического состава [1, 2]. Композиционные фосфаты, алюмосиликаты и силикаты представляют наибольший интерес в качестве основы керамических матриц [2].

Ранее нами проведены исследования [3], показывающие эффективность полученных методом искрового плазменного спекания (ИПС) керамических матриц для иммобилизации радионуклида <sup>60</sup>Co. Матрицы на основе CaSiO<sub>3</sub>/CaCoSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> показали высокую термическую стабильность (до 1200 °С). Скорость выщелачивания кобальта (R<sub>Co</sub>) не превышала 10<sup>-7</sup> г/(см<sup>2</sup>·день).

Метод холодного одноосного прессования и спекания (ХПС) является наиболее экономически эффективным методом консолидации керамики. В связи с чем, актуально проведение сравнительного исследования эффективности керамических матриц, полученных методом ИПС и ХПС.

Получение сорбентов для сравнительного анализа (модельного CaSiO<sub>3</sub> и CaSiO<sub>3</sub> из промышленных отходов) проводили по методике [3] с использованием химических реактивов (силиката натрия квалификации «х.ч.» (силикатный модуль SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 1) и CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (ТУ 2152-069-00206457-2003), а также отходов

производства борной кислоты – борогипса (с содержанием основных компонентов, масс. %:  $\text{SiO}_2$  – 32,2;  $\text{CaO}$  – 28,4;  $\text{SO}_3$  – 31,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2,7).

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), продукты синтеза характеризуются наличием кальцита, кварца и аморфной фазы. Удельная поверхность и плотность образцов: полученный из реагентов –  $105,9 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $2,05 \text{ г}/\text{см}^3$ , из отходов –  $22,0 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $2,25 \text{ г}/\text{см}^3$ , соответственно.

Полученные продукты синтеза предварительно сушили при  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Далее выдерживали в статических условиях при соотношении Т:Ж 1:40 и температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  в водном растворе  $0,11 \text{ моль}/\text{л}$   $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при скорости перемешивания  $150 \text{ об}/\text{мин}$  в течение  $72 \text{ ч}$ . Сорбционная емкость по ионам  $\text{Co}^{2+}$  составляет: для модельного образца –  $3,3 \text{ ммоль}/\text{г}$ , для образца из отходов –  $2,1 \text{ ммоль}/\text{г}$ .

Синтез керамических матриц методом ИПС проводили путем консолидации полученного порошка на установке SPS 515S фирмы “Dr.Sinter LABTM” (Япония):  $1,0 \text{ г}$  порошка помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр  $10,5 \text{ мм}$ ), далее заготовку помещали в вакуумную камеру ( $10^{-5} \text{ атм}$ ), затем спекали.

Для получения керамических матриц методом ХПС навеску насыщенного адсорбента массой  $2,5 \text{ г}$  формовали в цилиндрические блоки диаметром  $17,3 \text{ мм}$  и высотой  $10,0 \text{ мм}$  при  $P \approx 73,2 \text{ МПа}$  на гидравлическом прессе ДП 36. Полученные образцы спекали в муфельной печи SNOL 6.7/1300 в воздушной атмосфере при скорости нагрева  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  с выдержкой при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $5 \text{ ч}$ .

Проведена оценка показателей качества керамических матриц (Таблица 1).

Согласно данным РФА, фазовый состав консолидированных методом ИПС характеризуется наличием фаз  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaSiO}_3$   $\text{SiO}_2$ . Фазовый состав образцов, полученных методом ХПС, представлен  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ , а также  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$  с примесью  $\text{SiO}_2$ .

ИПС позволяет получать керамические матрицы со значительно более высокой прочностью (Таблица 1). Скорости выщелачивания кобальта сопоставимы для всех полученных образцов. Керамические матрицы соответствуют требованиям стандарта ГОСТ Р 50926-96.

Таблица 1 – Сравнительный анализ показателей качества керамических матриц

Образец	Температура консолидации (Т), °С	Метод получения	Скорость выщелачивания кобальта ( $R_{Co}$ ), $г \cdot см^{-2} \cdot сут^{-1}$	Прочность на сжатие (Р), МПа
CoCaSiO <sub>3</sub> модельный	800	ИПС	$3.04 \cdot 10^{-7}$	150
	900		$2.39 \cdot 10^{-7}$	212
	1000		$2.25 \cdot 10^{-7}$	637
	1000	ХПС	$3.00 \cdot 10^{-7}$	63,7
CoCaSiO <sub>3</sub> из отходов	800	ИПС	$1.08 \cdot 10^{-6}$	193
	900		$8.19 \cdot 10^{-7}$	429
	1000		$2.04 \cdot 10^{-7}$	481
	1000	ХПС	$2.81 \cdot 10^{-6}$	9,3

### Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № FZNS-2023-0003, тема «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов, адаптивных для ядерных и радиационных технологий».

Работы по синтезу исходного сырья для керамических матриц выполнены в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0002.

Регистрационные номера тем в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 23-03-460-10.

### Литература

1. S.V. Yudintsev, S.V. Stefanovsky, M.Yu. Kalenova, B.S. Nikonov, M.S. Nikol'skii, A.M. Koshcheev and A.S. Shchepin Matrices for immobilization of the rare earth-actinide waste fraction, synthesized by cold crucible induction melting. Radiochemistry (2015) **57**, 321.
2. A.I. Orlova, M.I. Ojovan. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization. Materials (2019) **12**, 2638.
3. O.O. Shichalin, S.B. Yarusova, A.I. Ivanets, E.K. Papynov, A.A. Belov, S.A. Azon, I.Yu. Buravlev, A.E. Panasenko, P.A. Zadorozhny, V.Yu. Mayorov, D.Kh. Shlyk, V.A. Nepomnyushchaya, O.V. Kapustina, A.E. Ivanova, A.A. Buravleva, E.B. Merkulov, P.S. Gordienko Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for <sup>60</sup>Co immobilization. Journal of Alloys and Compounds (2022) **912**, 165233.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА С ПРИМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

*Фарберова Е.А.<sup>1</sup>, Першин Е.А.<sup>1</sup>, Лимонов Н.В.<sup>2</sup>, Ходяшев Н.Б.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,

614990, г. Пермь, Пермский край, Комсомольский проспект, д. 29

<sup>2</sup> АО «Сорбент», 614042, г. Пермь, Пермский край, ул. Гальперина, д. 6

[elenafarb@gmail.com](mailto:elenafarb@gmail.com)

Современное производство активированных углей находится в поисках различных видов сырья, альтернативных каменному углю. В качестве перспективного сырья возможно использовать твердые продукты глубокой термической переработки нефтяных остатков – нефтяные коксы. Структура нефтяных коксов состоит из упорядоченных в двумерной плоскости ароматических колец, связанных между собой боковыми углеводородными цепочками [1, 2]. Исследования по получению активированных углей из нефтяного кокса показывают невозможность получения высококачественного сорбента по традиционной технологии, включающей карбонизацию в инертной среде и активацию в окислительной атмосфере [3]. В связи с этим требуется введение дополнительных стадий модифицирования нефтяного кокса.

Одним из методов модифицирования является использование различных химических реагентов – растворов щелочей, кислот. В данной работе в качестве модифицирующего агента выбран раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией 1-17% масс. Взаимодействие ортофосфорной кислоты с углеродсодержащими веществами заключается в образовании фосфатных и полифосфатных мостиков, которые разрываются при термической обработке, тем самым способствуя развитию пористой структуры получаемого активированного угля [4]. Обработка образца нефтяного кокса растворами ортофосфорной кислоты проводилась до их

карбонизации в инертной атмосфере. В результате проведенных исследований показано, что при получении активированного угля на основе нефтяного кокса, предварительно обработанного раствором ортофосфорной кислоты с концентрацией 5% масс., наблюдается увеличение площади удельной поверхности по методу БЭТ и объема сорбционного пространства на 26% и 38% соответственно по сравнению с активированным углем, полученным на основе необработанного нефтяного кокса. Использование растворов кислоты меньшей концентрации не приводит к существенному формированию пористой структуры, а использование растворов большей концентрации приводит к существенному снижению выхода ключевого продукта.

### **Литература**

1. *Красюков А.Ф.* – Нефтяной кокс / М.: Химия, 1966. – 264 с.
2. *Сюняев З.И.* – Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / М.: Химия, 1973. – 296 с.
3. *Е.А. Фарберова, Е.А. Першин, А.С. Максимов, Н.Б. Ходяшев, С.А. Смирнов, К.Г. Кузьминых.* Известия вузов. Химия и химическая технология. 2023. Т. 66. №6. с. 102-110.
4. *Y. Li, X. Zhang, R. Yang, G. Li, C. Hu.* RSC Advances. 2015. No 5(41). P. 32626-32636.

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА

*Фарберова Е.А.<sup>1</sup>, Лимонов Н.В.<sup>2</sup>, Цуканова А.Н.<sup>2</sup>, Тиньгаева Е.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»,

614990, г. Пермь, Пермский край, Комсомольский проспект, д. 29

<sup>2</sup> АО «Сорбент», 614042, г. Пермь, Пермский край, ул. Гальперина, д. 6,  
[elenafarb@gmail.com](mailto:elenafarb@gmail.com)

Углеродные сорбенты в течение многих десятилетий находят применение для решения широкого спектра задач по обеспечению химической и биологической безопасности окружающей среды, инфраструктуры и человека. Применение высокоэффективных сорбентов является безусловно важным, в связи с чем технологии их получения непрерывно совершенствуются и параметры их осуществления требуют научного обоснования. В большинстве случаев сорбционные технологии основаны на использовании эффективных углеродных хемосорбентов, технология получения которых требует наличия углеродной матрицы с развитой пористой структурой и активной химической добавки, обуславливающей свойства химического поглотителя. В качестве активных хемосорбционных добавок могут использоваться различные органические и неорганические соединения, позволяющие связывать токсичные вещества. К таким хемосорбентам относится химический поглотитель аммиака и сероводорода, применяемый в химической отрасли и сельском хозяйстве, который получают методом импрегнирования гранулированного активированного угля (ГАУ) раствором сульфата меди (II) [1, 2]. Вынужденная смена сырьевых компонентов в производстве основы хемосорбента – ГАУ и необходимость использования горячего (80-90о С) высококонцентрированного пропиточного раствора не обеспечивает стабильность технологического процесса и необходимое качество готового продукта.

Целью настоящего исследования является физико-химическое обоснование основных параметров процесса получения углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода и разработка усовершенствованной технологии получения стабильно качественного хемосорбента.

В ходе выполнения исследований установлены факторы, влияющие на поглотительную способность хемосорбента: природа сырьевых компонентов получения носителя ГАУ, его пористая структура, параметры технологического процесса: метод получения пропиточного раствора, способ пропитки и условия термообработки пропитанного полупродукта. Результаты исследований показали, что применение каменноугольной смолы в качестве связующего и увеличение ее доли в составе композиционного связующего при производстве активированных углей приводит к снижению смачиваемости поверхности гранул угля пропиточным раствором, при этом наблюдается увеличение суммарного объема пор по воде, но снижается доля микропор, что в свою очередь, влечёт уменьшение поглощающей способности хемосорбента.

Увеличение объема микропор в активном угле способствует нанесению активной добавки сернистой меди на угольную основу в виде кристаллитов малого размера (0,15-6,78 мкм), что способствует повышению динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду. Оптимальное количество активной формы сернистой меди в составе поглотителя, обеспечивающее наиболее высокий уровень динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду, составляет 13-16 % масс.

Определены рекомендуемые параметры пористой структуры основы химпоглотителя: площадь поверхности по БЭТ – не менее  $993 \pm 55$  м<sup>2</sup>/г; объем микропор – не менее  $0,47 \pm 0,02$  см<sup>3</sup>/г; объем мезопор – не более  $0,05 \pm 0,01$  см<sup>3</sup>/г; объем макропор – не более  $0,30 \pm 0,02$  см<sup>3</sup>/г.

Исследована возможность получения пропиточного раствора сульфата меди (II) с использованием ультразвукового излучения. Применение такого пропиточного раствора позволяет равномерно наносить активную добавку на поверхность гранул активированного угля. Изучен процесс кристаллизации

сульфата меди (II) из водных растворов с концентрацией 350 г/дм<sup>3</sup>, полученных разными методами (с использованием УЗ излучения и растворением соли в горячей воде).

Показано, что кристаллизация сульфата меди (II) начинается при охлаждении растворов до температуры 40-50°C при любом методе приготовления раствора. При охлаждении до 25°C раствора, приготовленного под воздействием ультразвука, происходит образование кристаллов соли меньшего размера. Уменьшение размеров частиц и увеличение их количества при кристаллизации из УЗ-раствора можно объяснить повышением скорости формирования центров кристаллизации и диспергированием растущих кристаллов. Использование для пропитки раствора с УЗ-обработкой увеличивает массовое содержание активной формы серноокислой меди в хемосорбенте, что приводит к увеличению его динамической активности по аммиаку более чем в 1,5 раза. Активная химическая добавка в составе поглотителя находится в виде гидросолей и имеет две кристаллические формы:  $\text{Cu}_3^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_4$  и  $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ . Сорбционные свойства поглотителя связаны с формированием кристаллической фазы активной добавки, а именно с формой, размерами и её составом

На основании анализа существующего производства химических поглотителей и полученных результатов исследований разработана усовершенствованная технологическая схема промышленного производства химического поглотителя аммиака и сероводорода.

## Литература

1. *Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Р. Кобелева, А.Г. Старостин, К.В. Глушанков.* Бутлеровские сообщения. 2017. Т.50. №6. С.41.
2. *Е.А. Фарберова, А.Н. Цуканова, С.А. Смирнов, К.Г. Кузьминых, Н.Б. Ходяшев, Е.А. Тиньгаева.* Известия вузов. Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. № 6. С. 27.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Акименко С.С.</i>	73
<i>Акулинин Е.И.</i>	18
<i>Акунец А.А.</i>	200
<i>Алехина М.Б.</i>	80, 146
<i>Архилин М.А.</i>	230, 233
<i>Афинеевский А.В.</i>	92
<i>Бабайцев А.В.</i>	190
<i>Бадмаева С.В.</i>	98
<i>Баймуратова Р.К.</i>	212
<i>Баймуханова А.Е.</i>	130
<i>Балыбина В.А.</i>	119, 125
<i>Барашкова А.С.</i>	69
<i>Бардаханов С.П.</i>	32
<i>Бардышев И.И.</i>	127
<i>Барыльченко О.Ю.</i>	222
<i>Бельчинская Л.И.</i>	187
<i>Белов А.А.</i>	250
<i>Беляев В.А.</i>	18
<i>Бесли Е.Н.</i>	106
<i>Богданович Н.И.</i>	157, 230, 233
<i>Богдановская В.А.</i>	56
<i>Бойкова Т.Е.</i>	157
<i>Бондаренко Л.С.</i>	150, 212
<i>Борисенко Н.Г.</i>	200
<i>Буланова С.Б.</i>	250
<i>Булычев Н.А.</i>	190
<i>Буравлев И.Ю.</i>	250
<i>Бурова А.Ю.</i>	190
<i>Вахрушев Н.Е.</i>	48
<i>Везенцев А.И.</i>	50, 243
<i>Волкова О.Н.</i>	36
<i>Воробьева М.Ю.</i>	45, 130

<i>Гаврилов В.Ю.</i>	34
<i>Гайдамавичюте В.В.</i>	209
<i>Гаркушина И.С.</i>	53, 95
<i>Горбунов В.А.</i>	73
<i>Гордиенко П.С.</i>	113, 250
<i>Графов О.Ю.</i>	56
<i>Грнев И.В.</i>	34
<i>Гринченко А.Е.</i>	22, 63, 102
<i>Громов А.И.</i>	200
<i>Дадаханов Ж.А.</i>	130
<i>Данилов Е.А.</i>	36
<i>Дворецкий Д.С.</i>	18
<i>Дворецкий С.И.</i>	18
<i>Джардималиева Г.И.</i>	150, 212
<i>Дзеранов А.А.</i>	150, 212
<i>Дикая А.С.</i>	89, 250
<i>Дмитриенкова А.Г.</i>	154
<i>Драньков А.Н.</i>	110, 113, 119, 122, 125, 250
<i>Дубинина Л.А.</i>	140
<i>Дударев В.И.</i>	196
<i>Ефимов Н.Н.</i>	181
<i>Жабин А.В.</i>	187
<i>Жужукин К.В.</i>	187
<i>Зайцев Д.С.</i>	216
<i>Зуев Б.К.</i>	45
<i>Иванец А.И.</i>	83, 86, 89, 250
<i>Иванов А.Г.</i>	146
<i>Иванов Н.П.</i>	110, 113, 116, 122, 250
<i>Каныгина О.Н.</i>	222
<i>Капустин С.Н.</i>	233
<i>Караиванов Д.В.</i>	130

<i>Каштанов А.Д.</i>	56
<i>Китикова Н.В.</i>	89
<i>Клушин В.Н.</i>	239
<i>Князева М.К.</i>	59, 102, 175
<i>Кобрин М.Р.</i>	56, 66, 190, 193
<i>Кокорина Н.Г.</i>	119, 125
<i>Кокунова В.А.</i>	157
<i>Кондриков Н.Б.</i>	246
<i>Копыш Е.А.</i>	83
<i>Котенев В.А.</i>	127, 185
<i>Крисова Д.С.</i>	36
<i>Круть У.А.</i>	50
<i>Кувшинов И.Р.</i>	200
<i>Кудряшов С.Ю.</i>	227
<i>Кузнецова Е.С.</i>	173
<i>Кузнецова Т.Ф.</i>	83
<i>Кузьмина Т.Г.</i>	178
<i>Курилкин А.А.</i>	239
<i>Куулар Ж.С.</i>	119, 125
<i>Кушнарева О.П.</i>	222
<i>Кыдралиева К.А.</i>	150, 212
<i>Лавренов А.В.</i>	79
<i>Ларин А.В.</i>	154
<i>Лебедева О.Е.</i>	236
<i>Лимонов Н.В.</i>	253, 255
<i>Логинова (Кокина) Е.С.</i>	157
<i>Майоров В.Ю.</i>	113
<i>Макаревич Н.А.</i>	14
<i>Мармаза П.А.</i>	110, 116, 122
<i>Мельник О.Е.</i>	102
<i>Мельникова Н.П.</i>	83
<i>Меньщиков И.Е.</i>	22, 39, 42, 63, 76, 165, 206, 209
<i>Меркушина А.Д.</i>	196
<i>Милютин В.В.</i>	125
<i>Минин В.В.</i>	181

<i>Михайлова А.В.</i>	178
<i>Михайлова А.В.</i>	181
<i>Михаленко И.И.</i>	48
<i>Моргун Н.П.</i>	246
<i>Мурдмаа К.О.</i>	162, 170
<i>Мухин В.М.</i>	29, 239
<i>Нгуен Динь Тьен</i>	165
<i>Нгуен Хоай Тьяу</i>	165
<i>Нехлюдова Е.А.</i>	113, 250
<i>Никитин К.А.</i>	92
<i>Никифоров И.С.</i>	25
<i>Нистратов А.В.</i>	239
<i>Новиков А.К.</i>	56, 190, 193
<i>Новикова Л.А.</i>	187
<i>Орыщенко А.С.</i>	56
<i>Осипенко А.А.</i>	53, 95
<i>Папынов Е.К.</i>	113, 250
<i>Пастухов А.В.</i>	200
<i>Першин Е.А.</i>	253
<i>Петухова Г.А.</i>	56, 140, 190, 193
<i>Печёнка Д.В.</i>	86
<i>Писарев С.М.</i>	110, 116, 122
<i>Подзорова Л.И.</i>	48
<i>Покровский Ю.Г.</i>	56
<i>Попов И.В.</i>	106
<i>Прибылов А.А.</i>	162, 170
<i>Прозоров Д.А.</i>	92
<i>Прозорович В.Г.</i>	86
<i>Пыцкий И.С.</i>	56, 173
<i>Пьянова Л.Г.</i>	79
<i>Раенко Д.Д.</i>	106
<i>Расторгуев В.Л.</i>	110, 116, 122
<i>Ревенко В.В.</i>	100

<i>Резина А.А.</i>	133
<i>Решетова Е.Н.</i>	69
<i>Романенко Ю.Е.</i>	92
<i>Рузимурадов О.</i>	86
<i>Рыбарчук О.В.</i>	196
<i>Савельева Н.Ю.</i>	119, 125
<i>Саман Д.</i>	150
<i>Самонин В.В.</i>	25
<i>Сапаров Л. К.</i>	80
<i>Сафаев Р.В.</i>	59
<i>Седанова А.В.</i>	79
<i>Сенин В.Г.</i>	178
<i>Серомлянова К.А.</i>	175
<i>Симакина Я.И.</i>	178, 181
<i>Симонов В.Н.</i>	225
<i>Смальченко Д.Е.</i>	236
<i>Смирнов Д.В.</i>	92
<i>Смирнов Е.П.</i>	92
<i>Смольская П.М.</i>	83
<i>Соловцова О.В.</i>	42, 225
<i>Спиридонова Е.А.</i>	25
<i>Стриженов Е.М.</i>	76
<i>Твардовский А.В.</i>	216
<i>Тиньгаева Е.А.</i>	255
<i>Титов Е.Н.</i>	236
<i>Титова В.Н.</i>	193
<i>Томина Е.В.</i>	187
<i>Тропская Н.С.</i>	150, 212
<i>Труфанов Д.А.</i>	243
<i>Тюрин Д.Н.</i>	185
<i>Уголкова Е.А.</i>	181
<i>Усачев В.Б.</i>	18
<i>Устинов Е.А.</i>	73
<i>Фарберова Е.А.</i>	253, 255

<i>Федорец А.Н.</i>	113
<i>Федотовских Е.А.</i>	59
<i>Фидченко М.М.</i>	80
<i>Филатова Е.Г.</i>	136
<i>Философов Д.В.</i>	45, 130
<i>Фомичев А.В.</i>	22
<i>Фомкин А.А.</i>	3, 10, 22, 39, 42, 59, 63, 102, 165, 175, 209, 216
<i>Фридман А.Я.</i>	56, 66, 190, 193
<i>Хайрутдинова Д.Р.</i>	56, 190
<i>Ханхасаева С.Ц.</i>	98
<i>Хоанг Лонг</i>	165
<i>Хогоева Л.В.</i>	203
<i>Ходосова Н.А.</i>	187
<i>Ходяшев Н.Б.</i>	253
<i>Хозина Е.В.</i>	42
<i>Хохлачев С.П.</i>	25
<i>Царев И.А.</i>	83
<i>Цветнов М.А.</i>	246
<i>Цивадзе А.Ю.</i>	56, 66, 190, 193
<i>Цуканова А.Н.</i>	255
<i>Чан Мань Хай</i>	165
<i>Чебунин В.А.</i>	136
<i>Чернышова К.Ф.</i>	133
<i>Чугаев С.С.</i>	76, 206
<i>Чугреев А.Л.</i>	106
<i>Чугунов А.Д.</i>	136
<i>Шайдорова Г.М.</i>	50
<i>Шахназарова А.Б.</i>	36
<i>Шашкова И.Л.</i>	89
<i>Шевченко А.О.</i>	140
<i>Шелякин И.Д.</i>	206
<i>Шичалин О.О.</i>	113, 122, 250
<i>Школин А.В.</i>	22, 39, 42, 63, 76, 102, 165, 206, 209, 216

<i>Шкуратов А.Л.</i>	113
<i>Шлык Д.Х.</i>	113
<i>Юркевич С.А.</i>	200
<i>Юшин Н.С.</i>	130
<i>Явич А.А.</i>	193
<i>Яковлев В.Ю.</i>	39
<i>Яковлева А.А.</i>	203
<i>Ярусова С.Б.</i>	113, 250
<i>Chu Thi Hao</i>	142
<i>Doan Quang Ha</i>	142
<i>Dudarev V.I.</i>	198
<i>Hoang Luong</i>	142, 165
<i>Merkushina A.D.</i>	198
<i>Nguyen Dinh Chien</i>	165
<i>Nguyen Hoai Chau</i>	165
<i>Nguyen Tan Thanh</i>	142
<i>Rybarchuk O.V.</i>	198
<i>Tran Dinh Chien</i>	142
<i>Tran Manh Hai</i>	142, 165

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1	<u>Фомкин А.А.</u> К 150 – ЛЕТИЮ РОССИЙСКОГО ФИЗИКО-ХИМИКА НИКОЛАЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА ШИЛОВА	3
2	<u>Фомкин А.А.</u> ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ	10
3	<u>Макаревич Н.А.</u> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ	14
4	<u>Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А.</u> К ВОПРОСУ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	18
5	<u>Меньшиков И.Е., Фомичев А.В., Школин А.В., Фомкин А.А., Гринченко А.Е.</u> АДСОРБЦИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА В НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ	22
6	<u>Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Хохлачев С.П., Никифоров И.С.</u> ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ВОДЫ	25
7	<u>Мухин В.М.</u> АКТИВНЫЕ УГЛИ ИЗ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ	29
8	<u>Бардаханов С.П.</u> ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОПОРИСТЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	32
9	<u>Гренев И.В., Гаврилов В.Ю.</u> ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Al к Si НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ MFI	34
10	<u>Шахназарова А.Б., Данилов Е.А., Волкова О.Н., Кривова Д.С.</u> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ МАТРИЦЫ И МИКРОПОРИСТОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ПОРИСТОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЙЛОКОВ	36

11	<u>Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е.</u> АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ	39
12	<u>Соловцова О.В., Хозина Е.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.</u> ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА	42
13	<u>Воробьёва М.Ю., Зуев Б.К., Философов Д.В.</u> ОКСИТЕРМОГРАФИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ИЗУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	45
14	<u>Михаленко И.И., Вахрушев Н.Е., Подзорова Л.И.</u> КСЕРОГЕЛИ $Al_2O_3-ZrO_2$ ДЛЯ БЫСТРОЙ СОРБЦИИ АНИОНОВ	48
15	<u>Шайдорова Г.М., Везенцев А.И., Круть У.А.</u> АДСОРБЦИОННАЯ КОРМОВАЯ ДОБАВКА ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРОЙ <i>BACILLUS SUBTILLIS</i>	50
16	<u>Гаркушина И.С., Осипенко А.А.</u> ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ АНТИБИОТИКА КАНАМИЦИНА В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА НА СТРУКТУРУ ИМПРИНТИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ	53
17	<u>Цивадзе А. Ю., Фридман А.Я., Богдановская В.А., Петухова Г.А., Новиков А.К., Кобрин М.Р., Графов О.Ю., Пыцкий И.С., Хайрутдинова Д.Р., Орыщенко А.С., Покровский Ю.Г., Каиштанов А.Д.</u> ПОРИСТЫЙ ТКАНЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ БОРГИДРИДА НАТРИЯ	56
18	<u>Сафаев Р.В., Федотовских Е.А., Князева М.К., Фомкин А.А.</u> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПРЕДСКАЗАНИЯ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА МОФ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЕГО СТРУКТУРНО- ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	59
19	<u>Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.</u> ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА	63

20	<i>Кобрин М.Р., Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю.</i> ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТОНОСТЕЛИ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПРИВИТЫХ К АЭРОСТИЛУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОАЦЕТАТОВ	66
21	<i>Решетова Е.Н., Барашикова А.С.</i> ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АМИНОВ И ДИПЕПТИДОВ НА ПОВЕРХНОСТНО-ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ С ПРИВИТЫМИ АНТИБИОТИКАМИ ТЕЙКОПЛАНИНОМ И ВАНКОМИЦИНОМ	69
22	<i>Горбунов В.А., Акименко С.С., Устинов Е.А.</i> НОВЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ МОНОСЛОЕВ	73
23	<i>Чугаев С.С., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Стриженев Е.М.</i> ВЛИЯНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ЭТАНА И ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАБОТЫ АДСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ИЗ ТОРФА	76
24	<i>Пьянова Л.Г., Лавренов А.В., Седанова А.В.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА И ТРИБУТИРИНА	79
25	<i>Алехина М.Б., Сапаров Л. К., Фидченко М.М.</i> УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ	80
26	<i>Кузнецова Т.Ф., Копыш Е.А., Смольская П.М., Мельникова Н.П., Царев И.А., Иванец А.И.</i> СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ВИСМУТОСИЛИКАТОВ С ПОТЕНЦИАЛОМ В АДСОРБЦИИ РАДИОАКТИВНОГО ИОДА	83
27	<i>Иванец А.И., Печёнка Д.В., Прозорович В.Г., Рузимурадов О.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ ИОНОВ $Li^+$ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ $Li_{1.33}(Mg, Al)_xMn_{1.67-x}O_4$	86
28	<i>Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Дикая А.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСОРБЦИИ ЦЕЗИЯ ИЗ NZP КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ (Ca, Mg)-Zr ФОСФАТНЫХ АДСОРБЕНТОВ	89

29	<i><u>Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Смирнов Е.П., Никитин К.А., Романенко Ю.Е.</u></i> СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ XANES И EXAFS- СПЕКТРОСКОПИИ	92
30	<i><u>Гаркушина И.С.</u></i> «ПОРИСТАЯ» СТРУКТУРА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ	95
31	<i><u>Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В.</u></i> ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ	98
32	<i><u>Ревенко В.В.</u></i> ВПЕРЕД В ПРОШЛОЕ! МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ НА БАЗЕ ЗИКЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТРЕПЕЛОВ И ОПОК. ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ	100
33	<i><u>Мельник О.Е., Князева М.К., Школин А.В., Гринченко А.Е., Фомкин А.А.</u></i> АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА MOF Y-BTC	102
34	<i><u>Раенко Д.Д., Попов И.В., Чугреев А.Л., Бесли Е.Н.</u></i> МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	106
35	<i><u>Иванов Н.П., Мармаза П.А., Расторгуев В.Л., Писарев С.М., Драньков А.Н.</u></i> ИЗВЛЕЧЕНИЕ U(VI) ИЗ ЖИДКИХ СРЕД КОМПОЗИТНЫМИ МАГНИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА Zn-Al-СДГ И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	110
36	<i><u>Иванов Н.П., Нехлюдова Е.А., Ярусова С.Б., Шичалин О.О., Драньков А.Н., Майоров В.Ю., Федорец А.Н., Шкуратов А.Л., Шлык Д.Х., Папынов Е.К., Гордиенко П.С.</u></i> СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Cs(I) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Si/Al	113

37	<u>Писарев С.М., Расторгуев В.Л., Иванов Н.П., Мармаза П.А., Драньков А.Н.<sup>1</sup></u> ИЗВЛЕЧЕНИЕ U(VI) ИЗ ЖИДКИХ СРЕД КОМПОЗИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА ЦИНКА-АЛЮМИНИЯ И ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-НИКЕЛЯ	116
38	<u>Балыбина В.А., Драньков А.Н., Савельева Н.Ю., Кокорина Н.Г., Куулар Ж.С.</u> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ U(IV) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД	119
39	<u>Мармаза П.А., Иванов Н.П., Шичалин О.О., Писарев С.М., Расторгуев В.Л., Драньков А.Н.</u> ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К CS(I) И SR(II)	122
40	<u>Драньков А.Н., Балыбина В.А., Савельева Н.Ю., Кокорина Н.Г., Куулар Ж.С., Милютин В.В.</u> СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД	125
41	<u>Бардышев И.И., Котенев В.А.</u> ОБНАРУЖЕНИЕ УПЛОТНЕННОГО ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ПОЛИМЕР- МЕТАЛЛ» МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ	127
42	<u>Дадаханов Ж.А., Баймуханова А.Е., Воробьева М.Ю., Юшин Н.С., Караиванов Д.В., Философов Д.В.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНАЦИИ КАТИОНОБМЕННОГО И ЭКСТРАКЦИОННОГО СОРБЕНТОВ ДЛЯ РАДИОНУКЛИДНОГО ГЕНЕРАТОРА $^{140}\text{Ba} \rightarrow ^{140}\text{La}$	130
43	<u>Чернышова К.Ф., Ревина А.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ НЧ ЗОЛОТА И НЧ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ, В ОБРАТНО МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ КОНТАКТЕ С ПЛЕНКОЙ МФ-4СК	133

43	<i>Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Чебунин В.А.</i> КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) ГЕЙЛАНДИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ	136
44	<i>Петухова Г.А., Шевченко А.О., Дубинина Л.А.</i> ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРЬЯ	140
45	<i>Hoang Luong, Tran Manh Hai, Tran Dinh Chien, Doan Quang Ha, Nguyen Tan Thanh, Chu Thi Hao</i> DETERMINATION OF AMMONIUM ADSORPTION EFFICIENCY BY MODIFIED ECO-BIO-BLOCK	142
46	<i>Алехина М.Б., Иванов А.Г.</i> НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ КИСЛОРОД- АРГОН	146
47	<i>Дзеранов А.А., Бондаренко Л.С., Саман Д., Джардималиева Г.И., Тропская Н.С., Кыдралиева К.А.</i> ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПАРАЦЕТАМОЛА МАГНИТО- АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ПРИ МАГНИТО- МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ: МОДЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ	150
48	<i>Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.</i> МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ КРИВОЙ ЭЛЮИРОВАНИЯ ПРИ РАСЧЕТЕ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ НА СЛОЯХ АДСОРБЕНТА МАЛОЙ ДЛИНЫ	154
49	<i>Логина (Кокина) Е.С., Кокунова В.А., Бойкова Т.Е., Богданович Н.И.</i> ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ АКТИВИРОВАННЫМИ ГИДРОЛИЗНЫМИ УГЛЯМИ	157
50	<i>Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.</i> НАЧАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ АДСОРБТИВА	162

51	<i>Нгуен Динь Тьен (Nguyen Dinh Chien), Чан Мань Хай (Tran Manh Hai), Хоанг Лыонг (Hoang Luong), Нгуен Хоай Тьяу (Nguyen Hoai Chau), Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е.</i> РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА ВО ВЬЕТНАМЕ: ПЕРВЫЕ ОПЫТЫ ПО ХРАНЕНИЮ БИОГАЗА	165
52	<i>Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.</i> АДСОРБЦИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ	170
53	<i>Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.<sup>2</sup></i> ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБИЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В РЯДУ МЕТОДОВ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ	173
54	<i>Серомлянова К.А., Князева М.К., Фомкин А.А.</i> ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОРГИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	175
55	<i>Симакина Я.И., Михайлова А.В., Кузьмина Т.Г., Сенин В.Г.</i> ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СЛАБОСШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ И АНИОНАМ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА	178
56	<i>Симакина Я.И., Михайлова А.В., Уголкина Е.А., Ефимов Н.Н., Минин В.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ПАРАМАГНИТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Cu(II), Gd(III), Mn(II) и Fe(II, III)) СЛАБОСШИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ	181
57	<i>Тюрин Д.Н., Котенев В.А.</i> ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМ ОТОБРАЖЕНИЕМ СМЫСЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ДОКУМЕНТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	185
58	<i>Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Ходосова Н.А., Томина Е.В., Новикова Л.А., Жабин А.В.</i> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОРБЦИОННОГО ОТКЛИКА НОНТРОНИТА НА ОТЖИГ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНУЮ ОБРАБОТКУ	187

59	<i>Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю., Петухова Г.А., Новиков А.К., Кобрин М.Р., Хайрутдинова Д.Р., Булычев Н.А., Бурова А.Ю., Бабайцев А.В.</i> СОРБЕНТЫ СО СТЕНКАМИ ПОР ИЗ МИКРОФИБРИЛЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МАКРОМОЛЕУЛЯРНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОАЦЕТАТОВ С ПРИВИТЫМИ МИКРОЧАСТИЦАМИ АЭРОСИЛА	190
60	<i>Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Петухова Г.А., Новиков А.К., Кобрин М.Р., Титова В.Н., Явич А.А.</i> ГЕТЕРОФАЗНЫЕ СЭНДВИЧ-МАТЕРИАЛЫ ИЗ ТКАНЕЙ С ЭЛЕКТРОН-, ЭЛЕКТРОН-ИОН- И ИОНОПРОВОДЯЩИМИ ПОРИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ	193
61	<i>Дударев В.И., Рыбарчук О.В., Меркушина А.Д.</i> КИСЛОТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ АДСОРБЦИОННОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ РАСТВОРОВ	196
62	<i>Dudarev V.I., Rybarchuk O.V., Merkushina A.D.</i> ACID SEPARATION OF METAL IONS DURING ADSORPTION EXTRACTION FROM SOLUTIONS	198
63	<i>Пастухов А.В., Юркевич С.А., Акунец А.А., Кувшинов И.Р., Громов А.И., Борисенко Н.Г.</i> ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МАЛОПЛОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ АЛЬФА-МЕТИЛСТИРОЛА	200
64	<i>Яковлева А.А., Хогоева Л.В.</i> ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ВО ВРЕМЕНИ ЛАТЕКСНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ	203
65	<i>Шелякин И.Д., Чугаев С.С., Школин А.В., Меньщиков И.Е.</i> ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ПРИРОДНОГО ГАЗА С МОНОЛИТНЫМ НАНОПОРИСТЫМ УГЛЕРОДНЫМ АДСОРБЕНТОМ	206
66	<i>Гайдамавичюте В.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А.</i> ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АЦЕТОНА В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ	209

67	<i>Бондаренко Л.С., Дзеранов А.А., Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И., Тропская Н.С., Кыдралиева К.А.</i> СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО МОКП ПО ОТНОШЕНИЮ К АНТИБИОТИКУ ЛЕВОФЛОКСАЦИНУ	212
68	<i>Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А., Школин А.В.</i> АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ	216
69	<i>Кушнарёва О.П., Каныгина О.Н., Барыльченко О.Ю.</i> РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА ПРИРОДНОЙ ГЛИНОЙ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ	222
70	<i>Симонов В.Н., Соловцова О.В.</i> КВАРЦЕВЫЙ СЕНСОР ПАРОВ АЦЕТОНА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ УЮ-66	225
71	<i>Кудряшов С.Ю.</i> РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ АДАМАНТАНА И ЕГО ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ НА ГРАФИТЕ В ОБЛАСТИ ГЕНРИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО	227
72	<i>Архилин М.А., Богданович Н.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)	230
73	<i>Капустин С.Н., Архилин М.А., Богданович Н.И.</i> ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА	233
74	<i>Титов Е.Н., Смальченко Д.Е., Лебедева О.Е.</i> СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	236

75	<i>Нистратов А.В., Курилкин А.А., Клушин В.Н., Мухин В.М.</i> КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ	239
76	<i>Труфанов Д.А., Везенцев А.И.</i> СОРБЦИОННАЯ РАФИНАЦИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА КИСЛОТНООБРАБОТАННОЙ ГЛИНОЙ НИКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	243
77	<i>Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б.</i> АДСОРБЦИЯ - ДЕСОРБЦИЯ L-ГИСТИДИНА СЛОЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ МЕЖФАЗНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ. ПАРАМЕТРЫ МАССОПЕРЕНОСА	246
78	<i>Шичалин О.О., Дикая А.С., Ярусова С.Б., Иванов Н.П., Драньков А.Н., Иванец А.И., Буравлев И.Ю., Буланова С.Б., Белов А.А., Нехлюдова Е.А., Папынов Е.К., Гордиенко П.С.</i> СИЛИКАТЫ КАЛЬЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ КОБАЛЬТА-60	250
79	<i>Фарберова Е.А., Першин Е.А., Лимонов Н.В., Ходяшев Н.Б.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА С ПРИМЕНЕНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ	253
80	<i>Фарберова Е.А., Лимонов Н.В., Цуканова А.Н., Тиньгаева Е.А.</i> УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА	255
81	<b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ</b>	258
82	<b>ОГЛАВЛЕНИЕ</b>	265

*Научное издание*

**ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ  
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбции,  
СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ  
НАНОПористых МАТЕРИАЛОВ»**

**К 150-ЛЕТИЮ РОССИЙСКОГО  
ФИЗИКО-ХИМИКА Н.А. ШИЛОВА**

**СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА**

*Издано в авторской редакции и корректуре.  
Подготовка материалов: Т.А. Кулькова, Е.В. Хозина*

Формат 60x90/16. Бумага офсетная.  
Тираж 80 экз. Заказ № 1742.  
Подписано в печать 07.10.2023 г.

Отпечатано в ИФХЭ РАН  
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4  
<https://phyche.ac.ru>