



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

**К 125-ЛЕТИЮ
РОССИЙСКОГО ФИЗИКО-ХИМИКА
Л.В. РАДУШКЕВИЧА**



СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА

**22 – 25 АПРЕЛЯ 2025
г. МОСКВА, ИФХЭ РАН**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

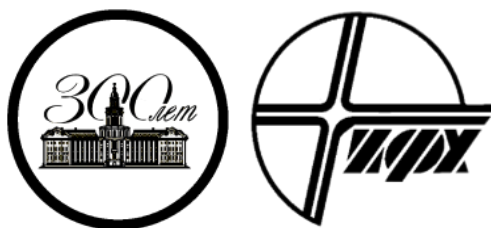
Российская академия наук

Отделение химии и наук о материалах

Научный совет РАН по физической химии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук**



**XXI ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**

**«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбции,
СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

**К 125-ЛЕТИЮ
РОССИЙСКОГО ФИЗИКО-ХИМИКА
Л.В. РАДУШКЕВИЧА**

СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА

22 – 25 АПРЕЛЯ 2025

г. МОСКВА, ИФХЭ РАН

УДК 54
ББК 24.5
Ф503

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

Ф503 Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии
поверхности нанопористых материалов: XXI всероссийский симпозиум с
международным участием, посвященный 125-летию российского физико-
химика Л.В. Радушкевича, 22 – 25 апреля, 2025, Москва, Россия. *Сборник
трудов симпозиума.* — М.: ИФХЭ РАН, 2025. – 267 с.

ISBN 978-5-00202-834-4

В сборнике представлены материалы XXI Всероссийского симпозиума с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», посвященного памяти российского физико-химика, доктора химических наук, профессора Л.В. Радушкевича – выдающегося учёного, внёсшего огромный вклад в создание основ теории адсорбции и разработку новых материалов, которые нашли широкое применение в различных областях науки и техники.

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

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

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

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

Научное издание

Ответственные за выпуск: доктор физико-математических наук А.А. Фомкин,
кандидат химических наук Г.А. Петухова, кандидат физико-математических
наук Е.В. Хозина, Т.А. Кулькова

ISBN 978-5-00202-834-4

© Авторы научных статей, 2025

© ИФХЭ РАН, 2025

К 125 – летию
российского физико-химика
Леонида Викторовича
РАДУШКЕВИЧА



1900 – 1972

Крупный российский физико-химик, доктор химических наук, профессор, Леонид Викторович Радушкевич родился 7 декабря 1900 года в Москве. В 1929 году окончил отделение физики физико-математического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. В течение многих лет преподавал в Военной академии химической защиты. В Институте физической химии РАН Л.В. Радушкевич, соратник академика М.М. Дубинина, работал в Лаборатории сорбционных процессов с апреля 1948 года до своей кончины 9 ноября 1972 года. Л.В. Радушкевич – соавтор общеизвестной и широко применяемой на практике во всем мире адсорбционной Теории объемного заполнения микропор и уравнения адсорбции Дубинина-Радушкевича, опубликованного в 1947 г. в Докладах АН СССР. В 1997 в США в рамках Международной конференции по углероду (Carbon'97) было проведено специальное заседание, посвященное 50-летию уравнения Дубинина-Радушкевича. Основные научные интересы Л.В. Радушкевича лежали в области изучения капиллярной конденсации в дисперсных системах, теории кинетики и динамики адсорбции, выявления механизмов процессов фильтрации аэрозолей и разработки методов исследования аэрозольных фильтров, а также исследования структуры адсорбентов методом электронной микроскопии. В частности, 1952 году им впервые в мире опубликованы электронно-микроскопические снимки углеродных нанотрубок (совместно с В.М. Лукьяновичем в Журнале физической химии, 1952, т. 26, №1, с. 88).

Л.В. Радушкевич – соавтор более 100 научных публикаций в ведущих отечественных научных журналах. Он автор учебников «Курс статистической физики» (1960 г.) и «Курс термодинамики» (1971 г.) для студентов и научных работников. Л.В. Радушкевич участник Великой отечественной войны, полковник запаса, награжден орденом Красной звезды, медалью «За победу над Германией».

Созданная им научная школа продолжает развиваться, и его многочисленные ученики и последователи не только в России, но и во всем мире продолжают дело, которому Л.В. Радушкевич посвятил всю свою прекрасную жизнь.

*Доктор физико-математических наук А.А. Фомкин,
кандидат химических наук Г.А. Петухова,
кандидат химических наук К.О. Мурдмаа
(ИФХЭ РАН, Москва)*

АДСОРБЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Фомкин А.А.

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

Одним из важнейших применений адсорбции и адсорбентов является задачи разделения смесей веществ, осушка, очистка, разделение веществ находящихся в газообразном или жидком состоянии [1]. Теоретические подходы к решению задач разделения веществ, в основном использующие феноменологические подходы, сосредоточены на расчетах адсорбции компонентов бинарных смесей или сводятся к ним, а также коэффициентов разделения [2-5]

$$SF = (x_1/y_1) / (x_2/y_2),$$

где y_1 и y_2 – соответственно мольные доли лучше и хуже адсорбирующегося компонента в равновесной (газовой) фазе; x_1 и x_2 – мольные доли этих компонентов в адсорбате. Особенностью применения адсорбционных процессов в газовой отрасли является необходимость использования адсорбентов, эффективных для подготовки природного газа требуемого качества. Основным компонентом природного газа является метан, но кроме того, как правило, в нем содержатся углеводороды C_{2+} и другие примеси [6]. Поэтому для его использования требуется дополнительная очистка. Для выделения этана из природного газа часто используются микропористые углеродные адсорбенты [1]. При этом адсорбция на таких адсорбентах существенно зависит как от характеристик их пористой структуры, так и химического состояния поверхности [7]. Они, как правило, обладают более или менее широким распределением пор по размерам, что приводит только к частичному использованию объема пор в процессе адсорбционного разделения. Эффективность разделения может быть повышена при использовании кристаллических микропористых металлоорганических каркасных структуры (МОКС, MOF) благодаря наличию в них монопористой кристаллической структуры с высоким содержанием углерода и специфических центров адсорбции на ионах металлов [8]. В связи с этим для разделения обедненных газовых смесей «метан-этан» в работе сравнили свойства двух адсорбентов:

1) Высокоактивного микропористого углеродного адсорбента (АУ) ACW [9] с объемом микропор $W_0 = 1.44 \text{ см}^3/\text{г}$ и удельной поверхностью по БЭТ $S_{\text{БЭТ}} = 2520 \text{ м}^2/\text{г}$ и 2) МОКС *LaBTC* с удельным объемом микропор $W_0 = 0.38 \text{ см}^3/\text{г}$ и удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}} = 810 \text{ м}^2/\text{г}$ [10].

Расчет бинарной адсорбции системы «метан/этан» на микропористых адсорбентах ACW и МОКС *LaBTC* проводили с использованием Теории идеального адсорбционного раствора (IAST) [3] и методики [5] по изотермам индивидуальных газов. Данный подход предполагает идеальное и независимое поведение компонентов смеси как в газовой, так и в адсорбционной фазах. Поэтому условием адсорбционного равновесия является равенство поверхностного давления смеси гипотетическим значениям поверхностного давления каждого из компонентов смеси, распределенных на поверхности адсорбента в отсутствие других компонентов адсорбционного раствора. На рис.1,2 представлены результаты расчета коэффициента разделения SF газовых смесей «метан-этан» с составами от (CH₄ -98мол%/C₂H₆ -2мол%) до (CH₄ -90мол%/C₂H₆ -10мол%) на адсорбентах соответственно ACW и МОКС *LaBTC* в зависимости от давления при температуре 303К. Как следует из рис.1,2 в изотермических условиях коэффициент разделения SF существенно зависит от давления и падает с его ростом, однако слабо зависит от концентрации этана в смеси «метан-этан».

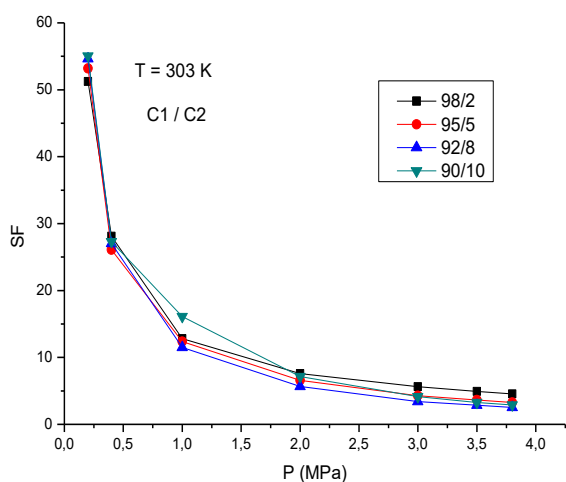


Рисунок 1. Зависимость коэффициента разделения SF на адсорбенте ACW от давления при 303К.

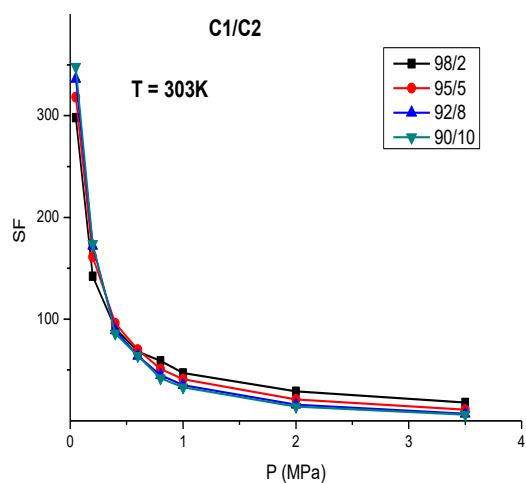


Рисунок 2. Зависимость коэффициента разделения SF на адсорбенте *LaBTC* от давления при температуре 303К.

При давлении 1 МПа фактор SF для LaBTC примерно в 5 раз превышает этот показатель для адсорбента ACW. Применение МОКС LaBTC для разделения смеси «метан-этан» и выделения C_2H_6 более предпочтительно по сравнению с адсорбентом ACW.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена по Государственному заданию на 2025-2027гг Минобрнауки РФ. Тема № 125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ».

Литература

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. Химия. 1976
2. Markham E.C., Benton A.F. //J. Am. Chem. Soc., 1931, №2, p.497-507
3. Myers A. L., Prausnitz J. M. // A. J. Ch. E. Journal. 1965. V. 11. P.121.
4. Беринг Б.П., Серпинский В.В., Суринова С.И. // Изв. АН СССР, ОХН, 1965, №5. 769-776
5. Кельцев Н.В., Шумяцкий Ю.И.// ЖФХ. 1970.т. 44.вып. 5. 1327 -1328.
6. Соколова В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. [Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением](#). М.: Недра, 1972.
7. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М. ВАНЗ, 1972.
8. Tsivadze A. Yu., Aksyutin O. E., Ishkov A. G., Knyazeva M. K., Solovtsova O. V., Men'shchikov I. E., Fomkin A. A., Shkolin A. V., Khozina E. V., Grachev V. A. // Russ. Chem. Rev. 2019, 88, (9) 923
9. Прибылов А.А., Фомкин А.А. Ткачев А.Г. и др.// Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2020. Т. 56, № 1. С. 3–7

ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ Д-Р ДЛЯ ОПИСАНИЯ КРИОГЕННОЙ АДСОРБЦИИ

Куприянов М.Ю., Мирошкин А.С., Ян Л.

*Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана,
105005 Москва, Россия
Ylrxr333@yandex.ru*

Получение экспериментальных статических ёмкостей на криогенных температурных уровнях ниже 77 К является сложной задачей. Целью данной работы является изучение и сравнение экспериментально полученных и теоретически расчётных данных адсорбции неона с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича (Уравнения Д-Р) при температуре равной 27 К.

Чтобы пересчитать изотермы по неону из изотерм по азоту нужно определить коэффициент аффинности. Существует множество разных методов расчета коэффициента аффинности. Они определяются через отношения параворов [1-4], констант уравнения Ван-дер-Ваальса [3], поляризуемости и молярных объемов молекул газа к стандартному [3, 4]. Рассчитанные величины лежат в интервале от 0.228 до 0.547. Чаще всего рекомендуется метод расчета коэффициентов через отношения параворов газов [1–4]. Далее рассмотрим только варианты с $\beta_{Ph} = 0.398$, $\beta_{мин} = 0.228$ и $\beta_{макс} = 0.547$. Применяя β_{Ph} , $\beta_{мин}$ и $\beta_{макс}$, с помощью удельного объёма микропор, полученного из экспериментальных данных при 77 К были смоделированы изотермы по неону при 27 К. Все перечисленные коэффициенты аффинности дают сильную погрешность при пересчёте. Путём вычисления отношения экспериментально полученных характеристических энергий были получены новые коэффициенты для каждого исследуемого адсорбента. В среднем данный параметр для неона относительно азота составляет $\beta_{cp} = 0.285$.

С применением среднего значения $\beta_{cp} = 0.285$, на основе $W_{0(N_2)}$ и характеристической энергией адсорбции по азоту при 77 К E_0 изотермы по неону для исследуемых угольных адсорбентов. Относительная погрешность моделирования в диапазоне от 5 до 20000 Па составляет меньше 15 %.

Литература

1. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость (Учебное пособие). М.: Изд. ВАХЗ, 1972. 127 с.
2. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.:Химия, 1984. 592 с.
3. *Борзенко Е.И., Зайцев А.В., Игнатов Ю.Я.* Установки и системы низкотемпературной техники. Адсорбционные технологии криогенной техники: Моногр. СПб., 2015. 176 с.
4. *Wood G.O.* // Carbon. 2001. Vol. 39, No. 3, P. 343-356. DOI 10.1016/S0008-6223(00)00128-7.

РАЗРАБОТКА ПРИБОРОВ АДсорбЦИОННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 - НАНОПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ В ОИЯИ: КРАТКИЙ ОБЗОР

Дорошкевич А.С.¹⁻³, Мезенцева Ж.В.^{1,3}, Оксенгендлер Б.Л.³⁻⁴, Диденко Е.А.^{1,2},
Гременок В.Ф.⁵, Кириллов А.К.¹, Василенко Т.А.⁷, Nurbol Appazov⁸,
Николета Корнеи⁹, Mardare Diana⁹, Mita Carmen⁹, Mirzayev M.N.^{1,10}

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия,
doroh@jinr.ru;

² Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия, dea.21@uni-dubna.ru;

³ Институт Материаловедения АН РУз, Ташкент, Узбекистан,
sultan.suleimanov@gmail.com;

⁴ Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия,
oksengendlerbl@yandex.ru;

⁵ ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
Минск, Республика Беларусь, gremenok@physics.by;

⁶ Карагандинский индустриальный университет, Караганда, Казахстан,
altyn_neo@mail.ru;

⁷ Санкт-Петербургский Горнодобывающий Университет, Санкт-Петербург-
Петербург, Россия, tvasilenko@mail.ru;

⁸ Laboratory of Engineering, Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda,
Kazakhstan, nurasar.82@mail.ru;

⁹ Faculty of Physics, “Alexandru IoanCuza” University of Iasi, Iasi, Romania,
cmita@uaic.ro;

¹⁰ Institute of Radiation Problems, Azerbaijan National Academy of Sciences,
Baku, Azerbaijan, matlabmirzayev@gmail.com

Нанопорошковая система на основе ZrO_2 представляет интерес для практических функциональных применений ввиду свойственных ей размерных эффектов адсорбционной природы. Согласно [1], адсорбция приводит к перезарядке поверхности, что проявляется в повышении проводимости приповерхностного слоя наночастиц и общей проводимости системы [2], появлению у нанопорошковой системы относительно высокой электрической емкости и возможности зарядового обмена с внешней средой [3]. Таким образом, простейшим электронным прибором на основе наноразмерной системы $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ может считаться наноионный конденсатор [4]. Его конструкция допускает масштабирование в наноразмерный диапазон и эксплуатацию непосредственно внутри живых организмов.

Согласно [5], величина поля между объемом и поверхностью наночастиц (поверхностный потенциал) зависит от размера частиц d в диапазоне $-1 \leq d / 2L_{\text{eff}} \leq -2.2$, вследствие перекрытия ОПЗ от противоположных поверхностей. Последнее обстоятельство открывает перспективы создания приборов гомогенной электроники с функцией выпрямления переменного тока [6]. Такие структуры могут найти свое применение в биосовместимых электронных технологиях, а так же, в высокотемпературной электронике при замене водного электролита твердотельным аналогом. Существенным достоинством таких систем будет отсутствие в составе иновалентной примеси и, как следствие, – проблемы диффузионной неустойчивости функционального перехода.

Среди ключевых задач текущих исследований следует отметить задачи, направленные на:

- установление механизмов формирования каналов проводимости и их размерности;
- связи потоков транспорта заряда и массы;
- поиск путей каналирования адсорбционно-индуцированных носителей заряда в межэлектродном пространстве и повышения удельной плотности производимой электроэнергии адсорбционными гидроэлектрическими преобразователями;
- поиск оптимальной электропроводящей твердотельной дисперсионной среды для наноионных конденсаторов и диодов / транзисторов.

Финансирование и благодарности

Авторы выражают благодарность за обсуждение и ценные замечания профессору Назмитдинову Р.Г. (Объединенный институт ядерных исследований, Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Россия).

Acknowledgments. The investigation was performed in the scope of the Serbia-JINR cooperation Projects and Belarus-JINR cooperation Projects.

Литература

1. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: ИФМЛ, 1960. 216 с.
2. Artem Shylo, Aleksandr Doroshkevich, Andriy Lyubchyk, Yuri Bacherikov, Maria Balasoiu, Tetyana Konstantinova. Electrophysical properties of hydrated porous dispersed system based on zirconia nanopowders // Applied Nanoscience (Опубликовано онлайн 04.04.2020) <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01471-2>.
3. A.S. Doroshkevich, E.B. Askerov, A.I. lyubchyk, A.V. Shylo, T.Yu. Zelenyak, A.I. Logunov, V.A. Glazunova, V.V. Burkhovetskiy, A.H. Islamov, A.A. Nabiev, V.A. Turchenko, V. Almasan, D. Lazar, M. Balasoiu, V.S. Doroshkevich, A.I. Madadzada, A.I. Beskrovny, V.I. Bodnarchuk, Yu.Yu. Bacherikov, B.I. Oksengendler Direct transformation of the energy of adsorption of water molecules in electricity on the surface of zirconia nanoparticles // Applied Nanoscience. 9(8), 1603-1609 DOI: 10.1007/s13204-019-00979-6.
4. Роспатент №2019135580 (070225) «Твердотельный конденсатор-ионистор с диэлектрическим слоем из нанопорошка диэлектрика» Авторы Дорошкевич А.С., Шило А.В., Зеленьяк Т.Ю., Константинова Т.Е., Любчик А.В., Татарина А.А., Гридина Е.А., Дорошкевич Н.В. Владелец патента: ОИЯИ. Заявка № 2019135580; приоритет изобретения 5.11.2019; Дата регистрации в Гос.реестре изобретений РФ 13.09.2020, срок действия исключительного права-2039.
5. Yuriy Yu. Bacherikov & Peter M. Lytvyn, Olga B. Okhrimenko & Anton G. Zhuk & Roman V. Kurichka & Aleksandr S. Doroshkevich Surface potential of meso-dimensional ZnS:Mn particles, obtained using SHS method. // JNanopartRes. (2018) 20:316 <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4413-1>.
6. Doroshkevich A., Zakharova A., Oksengendler B., Lyubchyk A., Tatarinova A., Kirillov A., Vasilenko T., Gorban O., Bodnarchuk V., Nikiforova N., Zakharova E., Balasoiu M., Mardare D., Mita C., Stanculescu A., Mirzayev M., Nabyev A., Popov E., Khiem L.H., Donkov A., Konstantinova T. The Rectifying Contact of Hydrated Multi-Dimensional YSZ Nanoparticles for Advanced Electronics. // Applied Materials Today Preprints 2022, 2022060075. DOI: 10.20944/preprints202206.0075.v1.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТРИЧНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ - ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ С ПОРИСТЫМ СЛОЕМ ЭТАНОЛАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВХ, ПРИВИТЫХ К АКТИВНОМУ УГЛЮ

*Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Петухова Г.А., Новиков А.К.
Аверин А.А., Титова В.Н., Явич А.А.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский проспект д. 31, корп.4;
fridman42@mail.ru*

Потребность в электродах из гибридных материалов с электропроводящим слоем на основе полимеров на полимерной подложке постоянно возрастает [1-3]. В этом плане определенный интерес представляют материалы с пористым электропроводящим слоем привитых к микрочастицам активного угля макромолекулярных циклических этаноламиновых производных ПВХ, на подложке из ПВХ с заданной геометрией, далее **I**, и матричные электролиты на их основе в виде продуктов сорбции солей, кислот или гидроксидов [4-5], далее **II**. Они могут использоваться как электрохимические мостики, диффузионные и биполярные электроды. Вместе с тем, до настоящего времени не исследованы структура материалов **I** и **II** и механизм действия **II**. Настоящие исследования проводили на примере материала **I** с сорбированными аквакомплексами сульфата натрия. **I** был получен путем включения микрочастиц активного угля, диспергированного в растворе ПВХ в органических растворителях, в структуру поверхности пластин из ПВХ в форме буквы П с последующими прививкой ПВХ к поверхности микрочастиц и их превращения в этаноламиновые производные, а материал **II** – в результате выдержки **I** в 1,5 моль/л растворе сульфата натрия.

Исследование электрохимических характеристик образца **I** проводили в ячейке из двух сосудов с 1,5 моль/л раствором сульфата натрия с платиновыми электродами, соединенными с источником тока и образцом **II** как мостиком. При задаваемом напряжении (U) измеряли ток в цепи (J) и потенциалы E_K и E_A на концах образца **I**. Установлено, что при $U = 0$ величины $E_K = E_A = -0,19$ В, то есть образец **II** – это отрицательно поляризованный диффузионный электрод. При увеличении U значения E_A становятся более отрицательным. При U около

0,05В в одном сосуде на аноде выделяется кислород, в другом, на катоде – водород, то есть образец **II** – это электрохимический мостик. При увеличении U значения E_A становятся более отрицательным, а E_K менее отрицательной, при $U = 0,8В$ $E_K = 0$. Когда $E_K > 0,8$ в одном сосуде на аноде выделяется кислород, а из части образца **II** – водород, а в другом - на катоде выделяется водород а из другой части образца **II** – кислород, то есть **II** – это биполярный электрод.

Методом КР – микроскопии было установлено, что в образце **I** поверхность слоя формируют взаимосвязанные щелевидные макропоры со стенками из агломератов микрочастиц угля оболочек макромолекулярных производных ПВХ. На их поверхности просматриваются конусообразные и щелевидные микро- и мезопоры. Изотерма адсорбции паров бензола в **I** по форме относятся к IV типу изотерм, когда до точки перегиба происходит полимолекулярная адсорбция, а далее - капиллярная конденсация. Петля гистерезиса по форме между типами В и С, характерна для щелевидных клиновидных пор с открытыми концами.

Методом КР – микроскопии было установлено, что поверхность слоя образца **II**, извлеченного из раствора сульфата натрия, покрыты пленкой из густой однородной массы. При обезвоживания пленка превращается в россыпь кристалликов сульфата натрия. Частоты колебаний сульфат иона в спектрах КР пленки, отличаются от частот в кристаллических сульфатах. Молярное содержание Na_2SO_4 и H_2O в образце **II** равно 0,424 и 2,72 ммол/г. Молекул воды недостаточно для образования насыщенных сфер Na^+ и SO_4^{2-} . Они объединены в аквакомплексы, в которых оболочка Na^+ состоит из атомов кислорода SO_4^{2-} и H_2O , оболочка SO_4^{2-} - из Na^+ и атомов водорода H_2O , причем SO_4^{2-} и H_2O – это мостиковые лиганды. Тогда отрицательную поляризацию образца **II** в растворе сульфата натрия можно объяснить образованием комплексов переноса заряда между полиароматическими структурами стенок пор угля и SO_4^{2-} из сорбированных аквакомплексов. В электрической цепи возникает эклектическое поле. В макропорах и порах в полимере из аквакомплексов формируются каналы ионной проводимости и образец **II** становится в цепи отрицательно поляризованным электрохимическим мостиком. Его превращение в биполярный электрод происходит следующим образом. В порах угля в участке образца **II** в растворе в сосуде с анодом повышается плотности SO_4^{2-} . Этот участок

становится более отрицательным, участок образца **II** в растворе в сосуде с катодом менее отрицательным. После смены знака заряда участка **образца I** при определенном напряжении его потенциал достигает величины, при которой становится возможна реакция $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$. Ионы 4H^+ по каналам проводимости переносятся в противоположный участок, в котором происходит реакция $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$.

Литература

1. Hwiyoon Noh., Hyunki Yeo., Bryan W. Boudouris, and Brian M. // [Energy Environ. Sci.](#), 2025, **18**, 1272-1281. DOI: [10.1039/D4EE04163A](#)
2. Jining Lin, K. Karuppasamy, Ranjith Bose, Dhanasekaran Vikraman, Saeed Alameri, T. Maiyalagan, HyunSeok Kim, Akram Alfantazi, Jan G. Korvink, Bharat Sharma // [Journal of Energy Storage Volume 96](#), 15 August 2024, 112605.
3. Zahra Roohi, Frej Mighri, Ze Zhang Materials, Electrolytes, and Characterizations *Materials* 2024, 17(16), 4126; <https://DOI.org/10.3390/ma17164126>.
4. А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, М.П. Шабанов Е.М. Морозова. Г.А. Петухова, А.М. Горбунов, А.К. Новиков, И.Я. Полякова, И.И. Бардышев, А.А. Аверин // Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах: Материалы Всероссийского симпозиума с международным участием – М: ИФХЭ РАН, 2018. – 10с. ISBN 978-5-4465-1842-5, Москва-Клязьма, Россия, 21-25 мая 2018.
5. Шабанов М.П., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Явич А.А., Титова В.Н., Новиков А.К., Полякова И.Я. // Физико – химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов. Материалы. Всероссийского интернет-симпозиума с международным участием 14–18 октября 2019 года, Москва, Россия Москва 2019 г.
6. Shabanov Maxim P., Tsivadze Aslan Yu, Fridman Alexander Ya, Averin Alexey A., Morozova Elena M. // *Chemical Science Review and Letters*, 2018, V. 6, № 21, P. 88-93.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание "Физико-химические основы создания новых перспективных материалов" 125012200626-9).

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ АГРОСОРБ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УРОЖАЯ КОРНЕПЛОДОВ В УСЛОВИЯХ ПОДМОСКОВЬЯ

**Мухин В.М.¹, Каменер О.Е.¹, Яшина Н.И.¹, Барышев М.Г.²,
Старцев В.И.², Абубикеров В.А.², Мальгин И.В.², Безукладнов А.Е.³**

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

² ФГБНУ ВНИИФ Минобрнауки России, 143050, Московская обл., р.п. Большие
Вяземы, ул. Институт, владение 5, vssort@mail.ru

³ АО «Городище», 142811, Московская обл., Ступинский р-н, дер. Городище,
ул. Молодежная, д.1, besukladnov@yandex.ru

Федеральная научно-техническая программа развития сельского хозяйства на 2017–2030 годы предусматривает обеспечение перехода к высокопродуктивному и экологически чистому агро- и аквахозяйству, разработку и внедрение систем рационального применения средств химической и биологической защиты сельскохозяйственных растений и животных, хранение и эффективную переработку сельскохозяйственной продукции, что также имеет значительные перспективы развития сквозных технологий. В соответствии с положениями Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации, к числу наиболее значимых рисков в сфере продовольственной безопасности относятся технологические риски.

Постоянное наращивание интенсивности производства неизбежно влияет на экологическую безопасность аграрного комплекса и качество продукции агропромышленного комплекса. Основой производства сельскохозяйственной продукции является почва, которая подвергается сильному угнетению в результате интенсивного применения пестицидов и, в частности, гербицидов.

Академиком Спиридоновым Ю.Я. был предложен прогрессивный способ осеннего внесения гербицидов в севообороте, который, наряду с высокой эффективностью работы по сорной растительности, значительно уменьшал химическую нагрузку на почву и на агробиоценоз в целом.

Однако, остатки гербицидов, даже если они находились в почве в количествах, не идентифицируемых принятыми методами контроля, оказывали угнетающее действие на высеваемые в севооборотах культуры, особенно сильно

угнетали развитие растений овощных культур и накапливались в продуктовых органах (корнеплоды свеклы, моркови и др.). В этой связи был разработан достаточно дешевый, но эффективный способ детоксикации почвы с помощью специально подготовленных углеродных адсорбентов [1].

Суть метода углеадсорбционной детоксикации почв состоит во внесении в почву с использованием сельскохозяйственной техники активных углей с объемом микропор $0,2-0,3 \text{ см}^3/\text{г}$ дозами $50-200 \text{ кг/га}$. Выбор конкретных приемов внесения этих материалов в почву в рамках данного метода осуществляется с учетом токсикологических показателей почв и агроклиматических особенностей зоны возделывания культуры. Обычно это внесение в зону семенной борозды одновременно с высевом семян или предпосевное внесение разбрасывателем минеральных удобрений с последующей заделкой на глубину $5-10 \text{ см}$ и последующим посевом семян сельхозкультур на обработанный участок через $3-5$ дней [2].

В АО «ЭНПО «Неорганика» разработали новый тип почвоулучшателя Агросорб-1 марки А применительно к почвам Московской области. Его отличительной особенностью является мелкая полидисперсная фракция зерен активного угля (АУ) менее $1,0 \text{ мм}$.

Новый метод углеадсорбционной детоксикации почв в 2024 году прошел производственные испытания в природно-климатических условиях Московской области в двух локациях: 1 – в районе деревни Кондреево и 2 – в районе деревни Тарбушево Ступинского района на поле АО «Городище». Применяли поверхностное нанесение на почву (распыление) пылевидного активного угля Агросорб-1 марки А разбрасывателем удобрений Y50+ ECONOV SULKY с заделкой адсорбента на глубину $\approx 10 \text{ см}$ культиватором КСО – 7,9 посев моркови (сорт Каскад, поле у деревни Кондреево. Гербициды Зенкор Ультра, КС – $0,8 \text{ л/га}$ и Римус, ВДГ – $0,05 \text{ кг/га}$) и посев свеклы (сорт Боро, деревня Тарбушево. Гербициды Гозагрод, КС – $3,0 \text{ л/га}$ и Римус – $0,05 \text{ кг/га}$) на обработанные участки (1 га) через 5 суток.

Результаты производственных испытаний по исследованию применения активного угля Агросорб-1 марки А для рекультивации почв Подмосковья от остатков гербицидов и повышения урожайности сельхозкультур приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние препарата активного угля Агросорб-1 марки А на урожайность овощных культур на фоне применения гербицидов, 2024 г.

№	Вариант	доза АУ, кг/га	Урожайность культуры, ц/га					Прибавка урожайности, ц/га к контролю	Прибавка урожайности, % к контролю
			по повторностям				средняя		
			1	2	3	4			
1	морковь	-	405,1	470,3	358,9	435,6	417,5		
2		100	470,9	475,4	375,6	455,8	444,4	26,9	6,4
	НСР ₁₀						64,5		
1	свекла	-	225,8	219,4	256,7	227,8	231,0		
2		100	325,4	350,1	285,0	305,8	316,3	85,3	37,1
	НСР ₁₀						31,4		

Примечание: НСР₁₀ – минимальная разница в повторностях.

Результаты производственных испытаний по применению почвоулучшателя – активного угля Агросорб-1 марки А в дозе 100 кг/га для рекультивации почв от остатков гербицидов и повышения урожайности сельскохозяйственных культур показали, что возможно повышение урожайности моркови на 26,9 ц/га или на 6,4 %, столовой свеклы на 85,3 ц/га или на 37,1 % по сравнению с контролем (без внесения АУ) за счет снятия токсического действия гербицидов на рост и развитие растений.

Литература

1. В.М. Мухин, В.Н. Клушин Производство и применение углеродных адсорбентов, LAR LAMBERT Akademic Publishing RU. 2018. – 352 с.
2. Ю.Я. Спиридонов, В.М. Мухин, Г.К. Васильева, Н.Д. Чкаников, С.В. Старцев Восстановление почв, загрязненных промышленными отходами и пестицидами, ФГБНУ ВНИИФ, Большие Вяземы. 2023. – 234 с.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА НА КРЕМНЕЗЕМАХ С ОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Алехина М.Б.¹, Иванов А.Г.², Волков В.Л.¹, Бородин С.А.¹

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

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

Класс полиорганосилоксанов является одним из нескольких представителей кремнийорганических полимеров. Силсесквиоксаны имеют жесткий неорганический каркас и органические группы на периферии, образующие орнано-неорганические гибридные структуры, обладающие малым весом, хорошей гидрофобностью и простотой модификации. Таким образом, их можно считать идеальными строительными компонентами для получения некоторых целевых гибридных материалов с определенными функциями, например, для катализа, адсорбции и т. д. [1].

Для выделения аргона из воздуха при комнатной температуре адсорбционным методом необходим адсорбент, селективный к аргону. В отличие от азота и кислорода аргон сорбируется на поверхности твердых тел, в том числе кремнезема, за счет неспецифических, в основном дисперсионных сил.

Как было показано в работах [2,3], уменьшение концентрации доступных для адсорбции силанольных групп вследствие замены на органический радикал, а также возможное увеличение расстояния между адсорбирующимися молекулами и поверхностью кремнезема компенсируется более сильными дисперсионными взаимодействиями с привитыми органическими группами; при этом, чем больше концентрация привитых групп, тем выше вклад в удерживание дисперсионных взаимодействий с поверхностью образца.

Получены кремнеземные адсорбенты с органосилсесквиоксановыми фрагментами, имеющие в своем составе один из органических радикалов с функциональными группами или без них, В качестве базовой методики была

выбрана схема «золь-гель» процесса, направленной сополиконденсации смеси реагентов. Полученные материалы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии. Получены изотермы адсорбции паров воды на органосиланах при 20 °С.

Кинетические кривые адсорбции азота, кислорода и аргона на всех образцах органосиланов были измерены с помощью волюмометрической установки при 25 °С и атмосферном давлении. Перед измерениями проводили предварительную подготовку образцов: прогрев при 200 °С в токе азота.

На рис. 1 представлены кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона на образце органосилана с диэтиламинотетильными группами. Как видно из рисунка, скорость адсорбции аргона на этом образце превысила скорость адсорбции кислорода.

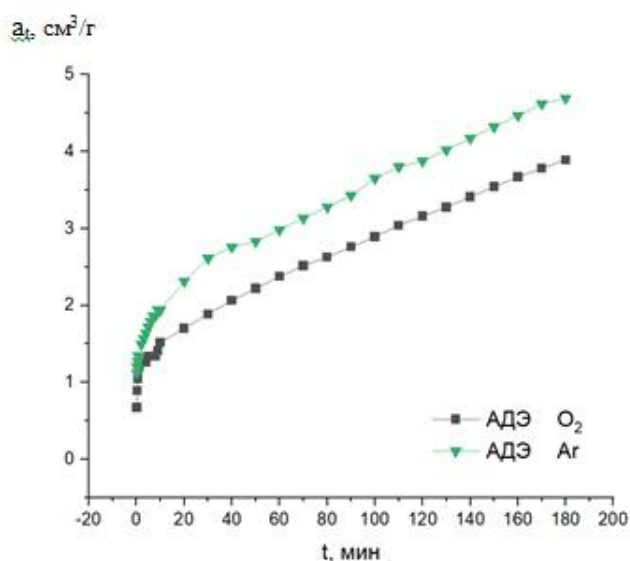


Рисунок 1. Кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона на образце органосилана с диэтиламинотетильными группами при 25 °С

Все полученные кинетические кривые были проанализированы при помощи моделей внутридиффузионной кинетики физической адсорбции, химической кинетики (псевдопервого порядка Лагергрена, псевдовторого порядка Хо и Маккей) и модели Еловича. После обработки экспериментальных данных и соответствующих расчетов был сделан вывод, что адсорбция аргона лимитируется внутренней диффузией и с высоким уровнем достоверности ($R^2=0,99$) описывается моделью квазигомогенного пористого тела. Кинетические

кривые адсорбции азота на полиорганосилоксанах были линейны в координатах уравнения модели псевдвторого порядка ($R^2=0,99$). Адсорбция азота на полиорганосиланах определяется взаимодействием с локальными активными центрами поверхности, которыми являются силанольные группы кремнезема. Вид кинетических кривых адсорбции кислорода на полиорганосилоксанах менялся в зависимости от типа функциональной группы, они не были линейны в координатах уравнений всех рассмотренных моделей. В скорость сорбции кислорода на полиорганосиланах вносят вклад как внутри-диффузионное лимитирование, так и скорость локализованной физической адсорбции.

Обработка кинетических кривых адсорбции азота, кислорода и аргона по уравнению Еловича показала, что экспериментальные данные по адсорбции азота на органосиланах описываются уравнением Еловича со значениями коэффициента детерминации 0,97-0,98. Адсорбцию кислорода и аргона эта модель не описывает.

По полученным данным лучший результат разделения смеси аргон-кислород показал образец, в состав которого вошла диэтиламинометильная функциональная группа. Среди исследованных образцов органосиланов этот образец обладал самым большим объемом мезопор ($0,99 \text{ см}^3/\text{г}$) с преимущественными диаметрами 10-20 нм. Как показали исследования по адсорбции паров воды, образец обладал гидрофобностью.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, темы 2.15.4.М и 2.15.6.АТП «Поиск селективных по аргону адсорбентов на основе полиорганосилоксанов (силсесквиоксанов) для разделения воздуха методом КЦА». Регистрационный номер 24-03-460-22.

Литература

1. H. Liu. Silsesquioxanes-based functional materials for multipurpose.// Abstracts book XVI Andrianov conference «Organosilicon compounds: synthesis, properties, applications», June 2-6, 2024, Moscow, Russia. P. 5.
2. Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я., Ткаченко О.П., Кустов Л.М. Физико-химические свойства поверхности разновидностей кремнезема // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 217-226.
3. Тегина О.Я. Влияние строения привитого слоя и структурных параметров носителей на адсорбционные свойства полифторалкилкремнеземов: автореф. дис... канд. хим. наук: 2015. МГУ имени М.В. Ломоносова". - 25 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СУЛЬФАНИЛАМИДОМ

Пьянова Л.Г., Седанова А.В., Делягина М.С., Лавренов А.В.

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск – 40, 644040 Россия
medugli@ihcp.ru*

Сульфаниламид (СФА) – действующее вещество синтетических противомикробных препаратов широкого спектра действия для лечения бактериальных инфекций человека и животных. Эффективен в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, некоторых грибов и простейших. Сульфаниламид проявляет противораковую, антибактериальную, противовоспалительную, мочегонную и противосудорожную активность [1]. В настоящее время выпускается в форме порошков наружного применения и мазей [2].

Основными факторами, ограничивающими применение сульфаниламида, является его ограниченная растворимость в воде и проявление резистентности у некоторых видов бактерий. Одним из возможных путей решения данной проблемы является использование метода сольватации (добавление некоторого количества сорастворителя к основному растворителю для увеличения растворимости СФА) или синтез водорастворимых производных сульфаниламида [3]. Другое решение заключается в получении композиционных материалов, где активное вещество (сульфаниламид) наносится на носитель. В качестве носителя могут применяться углеродные материалы, которые удаляют сульфаниламиды из природных и сточных вод [4].

Исследована адсорбция сульфаниламида в статических и динамических условиях на углеродном сорбенте. Показана возможность десорбции сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в различных условиях. Изучены физико-химические свойства углеродного сорбента после адсорбции сульфаниламида в статических условиях: текстурные характеристики,

качественный и количественный состав поверхностных функциональных групп, рН точки нулевого заряда.

Впервые исследована адсорбция сульфаниламида из водного раствора на углеродном мезопористом сорбенте в широком диапазоне концентраций в статических и динамических условиях. Количество адсорбированного сульфаниламида в статических условиях составило 126.7 мг/г, полная динамическая обменная емкость углеродного сорбента по сульфаниламиду - 237.0 мг/г. Изучена возможность десорбции сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в различных условиях. Установлено, что с поверхности в кислой среде мигрирует порядка 13 % сульфаниламида, повышение температуры способствует процессу десорбции модификатора.

Оценка адсорбционной способности исследуемых образцов в отношении красителей различной природы показала высокую адсорбционную способность исходного сорбента по отношению к красителю метиленовому голубому, углеродного сорбента с сульфаниламидом - к метиловому оранжевому. Это объясняется сложными механизмами адсорбции красителей на поверхности углеродных материалов благодаря электростатическим, донорно-акцепторным взаимодействиям, водородным связям между функциональными группами сорбента и красителя.

Финансирование и благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

Литература

1. A. Oving, J. Bhattacharyya, Biophys. Rev. (2021) volume 13, No 2, page 259-272.
2. A. D. Woolf, Academic Press (2022) page 139-148.
3. О. А. Акпаралиева, З. А. Кызы, Ч. А. Гапарова, Б. К. Эрназарова, Вестник Жалал-Абадского государственного университета (2022) № 1 (50) стр. 179-184.
4. B. K. Biswal, R. Balasubramanian, J. Clean. Prod. (2022) volume 349, page 131421-131436.

ВЛИЯНИЕ МНОГОСТАДИЙНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ФУРФУРОЛОВОГО УГЛЯ НА РОСТ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

***Леонова М.К.^{1,2}, Фролов Г.А.¹, Петухова Г.А.²,
Киселев В.Г.³, Кузнецова Е.С.²***

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
119049, Москва, Россия;*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук,*

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;

³ *Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени
Маршала Советского Союза С. К. Тимошенко, 156013 Кострома, Россия;
leonovamasha19@gmail.com*

Современное сырье для активных углей представлено различными природными материалами, в основном древесиной деревьев или скорлупой орехов. Процессы карбонизации и активации подобного сырья связаны с ограничениями их температурно-временных режимов проведения. Поэтому для изучения влияния многостадийной карбонизации нами было использовано синтетически-искусственное сырье: фурфурол, эпоксидная смола и серная кислота. Получаемая исходная композиция до стадии поликонденсации представлена вязко-текучей жидкостью, которую можно на горизонтальной поверхности сформировать в виде отвердевшего пласта конкретной толщины. Композиция, в соотношении фурфурол 91.1%, смола 1.8% и серная кислота (H₂SO₄) 7.1% после отверждения, сушки и измельчения до размера зерен от 1 до 3 мм, была подвергнута многостадийной карбонизации в специальной печи под воздействием паров воды. При температурах:

- 1 образец: нагрев в печи до 350°C в течение 25 минут, далее выдерживание при этой температуре 30 минут и последующий нагрев до 450°C в течение 12 минут;

- 2 образец: нагрев в печи до 350°C в течение 25 минут, далее выдерживание при этой температуре 30 минут, 12 минут доведение до 450°C, 30 минут выдерживание при этой температуре и на последней стадии нагрев в течение 36 минут до температуры 750°C;

- 3 образец: нагрев в печи до 350°C в течение 25 минут, далее выдерживание при этой температуре 30 минут, 12 минут доведение до 450°C, 30 минут выдерживание при этой температуре, нагрев в течение 36 минут до температуры 750°C и выдерживание при этой температуре 30 минут.

В результате исследования микропористой структуры различными методами: на ртутной установке по парам бензола, по бензолу согласно ОСТа В-6-16-28-1652-2002, по азоту на анализаторе удельной поверхности и размера пор Gemini были установлено следующее:

- 1) В случае карбонизации синтетических фурфуроловых активных углей, микропористая структура начинает формироваться уже на начальной стадии карбонизации. Объем микропор для первого образца составил по данным адсорбции паров бензола $w_0=0.152 \text{ см}^3/\text{г}$ и в течение последующей карбонизации произошел его рост на 16% (образец №3).
- 2) Объемы микропор, определенные для всех трех образцов по адсорбции парам бензола в рамках Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) и по бензолу согласно ОСТа В-6-16-28-1652-2002 практически полностью совпадали. Относительная ошибка составляет не более 5%.
- 3) Средняя суммарная ошибка в сторону увеличения по азоту на анализаторе удельной поверхности и размера пор (США, Gemini) при расчете по уравнению Дубинина-Радushкевича (ДР) составляет приблизительно 30%, по методу Horvath-Kawazoe в сторону увеличения составляет 15%.
- 4) Удельная поверхность по методу БЭТ для первого образца составила по бензолу на ртутной установке 287 м²/г, для третьего образца она повысилась на 13% и составила 324 м²/г [1]. В случае использования паров азота на установке Gemini наблюдается рост аналогичных значений в среднем на 24-28%.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание "Физико-химические основы создания новых перспективных материалов" 125012200626-9).

Литература

1. Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров, Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных (2015) 132 с. 42.

КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ ГАЗИФИКАЦИИ В УПРАВЛЯЕМОМ СИНТЕЗЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Бервено А.В.¹, Бервено В.П.²

¹ *Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ угля и углехимии
СО РАН, 650000, Кемерово, Россия, ООО «Сорбенты Кузбасса»,
sorbkuz@mail.ru*

² *ООО «Сорбенты Кузбасса», 65003, Кемерово, Россия, carbnanof@bk.ru*

На существующем уровне разработки процессов формирования пор в активированных углях (АУ) исходили в основном из результатов выявленной статистической связи между свойствами синтезированных материалов, исходного сырья и параметрами его переработки [1-4].

Наработка данных для выявления существенных связей и закономерностей требует большого объёма экспериментов. При этом перенос установленных оптимальных параметров процессов на другое оборудование при масштабировании редко оказывается успешным за короткое время.

Мы проверили эффективность использования установленных нами кинетических закономерностей и физико-химических основ превращений углеродных материалов в пористые с заданными свойствами при отработке процессов превращения ископаемых углей – бурого (БЗ Балахтинского разреза), длиннопламенного (Д, Кирбинского разреза), газового (Г₆, шахта Сибирская), антрацита (А, Сибантрацит).

Из установленных закономерностей использовали факт преимущественного получения микропор – на первой стадии окислительной газификации, – их попарного объединения на второй – по кинетике реакций нулевого порядка, и дальнейшего их укрупнения – по кинетике реакций первого порядка. Такая последовательность обеспечивается за счёт различия реакционной способности одинаковых молекул аренов в ассоциатах, в зависимости от их положения в нём. Поэтому избирательно выгорают сначала центральные молекулы в трёхмолекулярных ассоциатах исходных углей, потом вторые, затем третьи – стенки между образовавшимися микропорами, с образованием мезопор, - на третьей стадии.

Выявленные нами изменения скорости газификации являются абсолютными критериями перехода границ ступеней формирования пор следующей ширины.

Разнородность текстуры и состава исходных материалов, особо – концентрации кислорода и типа функциональных групп с ним предопределяют некоторые различия в массовых соотношениях ступеней превращения системы пор в исходных материалах.

Задачей эксперимента является обеспечение корректных кинетических условий проведения газификации, позволяющих выявить эти области и управлять синтезом для получения заданных свойств АУ. И использовать их при масштабировании.

Мы использовали для анализа кинетики процесса окислительной газификации циркуляционную колпаковую печь с электрообогревом, с контролем изменения массы материала. Температуру газификации выбирали из условия обеспечения кинетического контроля процесса, и исключения диффузионного. Угли бурый БЗ, газовый Г6 активировали при температуре 800 - 850 °С, антрацит при 900 °С в парах воды. Циркуляционным вентилятором внутри печи обеспечивали интенсивную продувку загрузки. Отслеживали скорость изменения массы, и при её изменении определяли области перехода выгорания первой ко второй, и к третьей молекуле в трёхмолекулярных ассоциатах исходной углеродной матрицы карбонизата.

По кинетическим линиям видим (рисунок), что скорости окислительной газификации карбонизатов на первой и второй значительно различаются. У карбонизата дроблённого газового угля (Г6, шахта Сибирская, пласт Надбайкаимский) на первой ступени – около 7,7% в час, на второй – 5,2 и 5,8 % в час. У карбонизата дроблённого бурого угля (БЗ, Балахтинский разрез) соответственно -4,2 и 3,7 % в час. У карбонизата дроблённого длиннопламенного угля (Д, Кирбинский разрез) соответственно -13,8 и 7,5 % в час. У карбонизата гранулированного антрацита (Сибантацит) – 4,6 и 3,8 % в час.

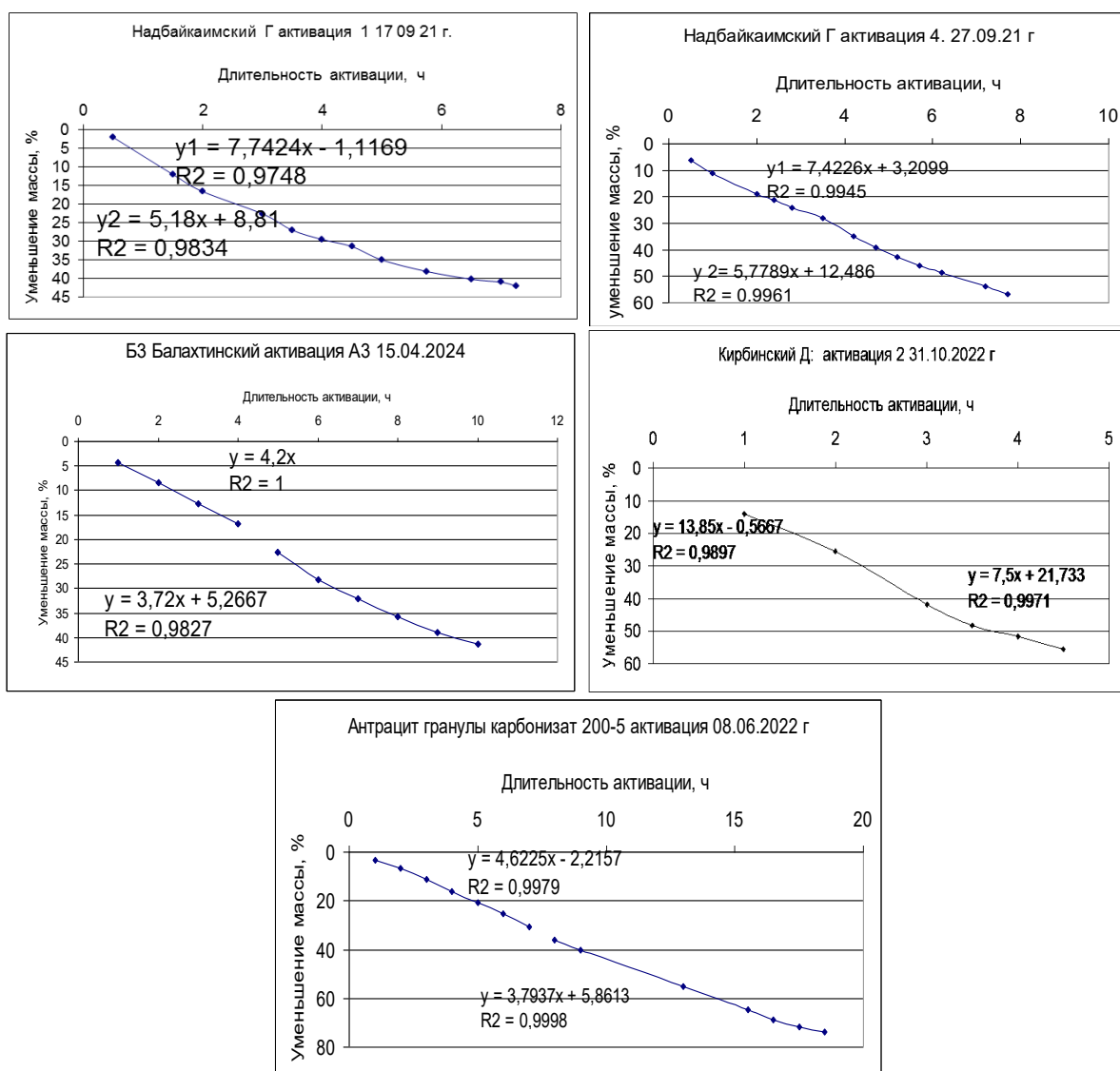


Рис. 1. Кинетика изменения массы углей бурого БЗ (800 °С), длиннопламенного Д, газового Г6 (850°С), антрацита (900 °С) при газификации в парах воды

Останавливая процесс на заданной степени превращения, ориентируясь на излом кинетической кривой, на изменение скорости газификации, мы получали активированные угли с оптимальными характеристиками (Таблица).

В условиях непрерывно контролируемого синтеза из антрацита наработан АУ для гидрометаллургии, а также углеродные молекулярные сита для выделения

водорода из синтез-газа, коксового газа, других газов из смесей. Из бурого угля – получен АУ для ТАИФ-НК, для замены импортной углеродной добавки. Из длиннопламенного угля получили АУ для водоочистки сбросных вод разреза «Кирбинский» - превышающий по свойствам промышленный порошковый

древесный АУ ОУ-А, но дробленый, и второй – близкий по свойствам промышленному гранулированному АГ-3. Из газового угля Г6 получили АУ, по свойствам превышающий промышленный КАД йодный почти в 2 раза, и второй – превышающий по свойствам гранулированный промышленный АГ-3.

Таблица 1. Характеристики промышленных и наработанных АУ

Показатели, единицы измерения	Промышленные. АУ			А	Б3	Д			Г6	
	КАД йодн	АГ-3	ОУ-А	СК-АГ-3 п. 200	Б3	АУ-1 Кирб	АУ-4 Кирб	АУ-5 Кирб	АНБ-1	АНБ-2
Внешний вид	Дроб.	Гран	Порош	Гран	Дробленый					
Адсорбционн. активность по метиленовому синему, мг/г	11,3	150	225	227	47,1	237,4	129,9	116,6	41,5	192,5
Ад. активность по йоду, мг/г	55	89	55	108	58	103,4	96	99,4	98	103,8
Объем пор по воде, см ³ /г	0,75	0,67	1,7	0,74	0,46	1,41	0,8	0,95	0,88	1,18
Прочность по истиранию, %	60	75		91	82,6	51,6	70,8	69,3	55,7	50,1
Насыпная плотность, г/см ³	0,38-0,45	0,494	До 0,24	0,462	0,558	0,275	0,37	0,351	0,435	0,334

Литература

1. В.Ф. Олонцев, Е.А. Фарберова, К.С. Белоусов, Е.А. Тиньгаева. Оптимальное управление производством активного угля во вращающихся печах. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета «Химическая технология и биотехнология», 2015, №3, стр. 51 – 59.
2. В.В. Бурляев, Е.В. Бурляева, А.И. Николаев, Б.В. Пешнев. Функциональное моделирование управления синтезом углеродных сорбентов. ТОХТ, Тонкие химические технологии, т. 15, №1 (2019), стр. 39 – 46
3. Ли С., Син Т., Ван Й., Лу П., Конг В., Ли С., Су С. и Вэй С. Регулирование структуры пор и электрохимические характеристики активированного угля для суперконденсаторов. Front. Energy Res. 9:680761. doi: 10.3389/fenrg.2021.680761
4. Р.Ф. Тигам Тан, Д.Р. Тшуйфон Тшуйфон, С.Г. Фотсоп, А.К. Тамо, С.Г. Анаго. Стратегия оптимизации синтеза и характеристики активированных углей, полученных путём химической активации кофейной шелухи. Mater. Adv. 2022, №3, 8361-8374.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ИОНАМИ ХРОМА(VI)

Дударев В.И., Скиба К.Д., Васильева Е.К.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83
vdudarev@mail.ru*

Углеродные пористые материалы, проявляющие сорбционную способность к ионам тяжелых металлов, являются уникальными техногенными продуктами для решения целого ряда экологических и производственных проблем, связанных с интоксикацией водных ресурсов [1-2]. Наиболее распространенными и доступными являются активированные угли или углеродные сорбенты, для получения и производства которых используются разнообразные углеродсодержащие виды сырья, в том числе отходы производственной и промышленной деятельности предприятий [3-4]. В свою очередь, ионы хрома (VI) как поллютанты водных растворов, представляют серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья человека. Они обладают высокой коррозионной активностью и окислительной агрессивностью, что является значимой проблемой для их удаления из растворов. Адсорбционные технологии с применением термостойких и кислотостойких углеродных сорбентов являются эффективными в таких случаях [5-6].

Исследования адсорбционной активности хрома (VI) с углеродной поверхностью разных по природе материалов показали, что способность ионов хрома (VI) образовывать комплексные соединения, активно участвовать в реакциях ионного и окислительно-восстановительного типа приводит к неоднозначным выводам о химизме и механизме сорбционных процессов [7-8]. Применение комплекса физико-химических исследований для адекватной оценки результатов сорбционных процессов позволило установить, что при сорбции ионов хрома (VI) углеродными материалами можно с достаточной вероятностью утверждать о наличии ступенчатого протекания процесса. На каждом этапе сорбции можно выявить определяющие факторы положительно воздействующие на результат сорбции и использовать их при практической

реализации. В целом механизм сорбции складывается из трёх последовательных стадий. Электростатическое взаимодействие поверхности сорбента и иона металла, которое определяется внешней диффузией ионов металла к поверхности гранул адсорбента. Внутренней диффузией ионов металла в поры адсорбента (гелевой кинетикой). На заключительной стадии сорбции происходит закрепление ионов хрома (VI) за счет взаимодействия π -электронов полисопряженной системы углеродного адсорбента и d -орбиталей ионов хрома (частный случай донорно-акцепторного взаимодействия, рис.1). Параллельно возможна химическая реакция ионного обмена на углеродной поверхности с участием аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и функциональных групп, закрепленных на углеродной поверхности с выделением гидроксильных групп.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Координационным Планом НИР Научного Совета РАН по физической химии. Шифр 24-03-460-05.

Литература

1. Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015, № 1(81). С. 16-23.
2. Elham Aserman-Bashiz, Abbas Rezaee, Gholamreza Moussavi. // Journal of Water Process Engineering. Volume 44, December 2021, 102-113.
3. Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев В.И. и др. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: Изд-во ИРГТУ, 2000. 243 с.
4. Синтез, свойства и применение углеродных адсорбентов. М.: Граница, 2021. 312 с.
5. Дударев В.И., Житов А.В., Петухова Г.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 6. С.571-576.
6. Рыбарчук О.В., Дударев В.И., Дударева Г.Н. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021, Т. 11. № 1. С. 133-139.
7. Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др. Физическая химия адсорбционных явлений. М.:Граница, 2011. 301 с.
8. Рыбарчук О.В., Драгунский А.В., Дударев В.И., Петухова Г.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С.241-246.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПОР ПО РАЗМЕРАМ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ

Иванов А.Д.^{1,2}, Гренев И.В.^{1,2}

¹ Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, РФ

² Новосибирский государственный университет, НГУ, 630090, Новосибирск, РФ
greneviv@catalysis.ru

Адсорбционные методы широко используются для исследования текстуры и пористости адсорбентов и катализаторов. Анализируя изотермы адсорбции различными методами, можно определить ключевые характеристики материалов, такие как удельная поверхность, объем пор и их распределение по размерам. В литературе большую популярность обрел подход анализа изотерм адсорбции путем разложения экспериментальной изотермы на набор базисных (локальных) изотерм с заданной формой пор и химическим составом ее стенок при варьировании размеров каналов, которые, как правило, рассчитываются либо с использованием теории функционала плотности (DFT), либо с использованием методов Монте-Карло. В результате такого разложения возможно построить распределение пор по размерам материала как для мезо-, так и для микропор.

Задача разложения экспериментальных изотерм адсорбции на набор локальных расчетных изотерм относится к классу математических некорректных задач, что требует применения методов регуляризации. С одной стороны, регуляризация позволяет сгладить распределение пор по размерам и убрать возможные “артефакты” и выбросы, с другой стороны, сильное сглаживание может привести к снижению разрешения метода. Причем в зависимости от метода регуляризации и способа определения ее веса будет зависеть конечный вид функции распределения пор по размерам.

В данной работе мы предложили альтернативный метод, основанный на машинном обучении, который позволяет анализировать изотермы адсорбции и определять функцию распределения пор по размерам без необходимости

подбора оптимальной регуляризации для каждой новой экспериментальной изотермы.

Для разработки моделей машинного обучения необходим большой набор данных. В своей работе мы опробовали несколько подходов для формирования наборов обучающих данных: пар изотерма адсорбции – распределения пор по размерам. Первый подход заключается в параметризации распределения пор по размерам набором аналитических функций и генерации различных изотерм адсорбции путем решения прямой задачи. Второй подход использует распределения пор по размерам, полученные из экспериментальных изотерм адсорбции с использованием классического метода решения обратной задачи без регуляризации. Третий подход, аналогично второму, использует реальные распределения пор по размерам, однако, для их получения из экспериментальных изотерм адсорбции использовалась регуляризация с оптимальным подбором параметров. В работе предложен способ оценки предсказательной силы всех трех моделей, обученных с помощью разных подходов. Для ряда материалов с известной геометрией пористого пространства результаты расчета распределений пор по размерам из экспериментальных адсорбционных данных с помощью классических методов сопоставлены с результатами, которые получены с использованием обученных моделей. В работе показана принципиальная возможность применения методов машинного обучения для построения распределений пор по размерам.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

ОПТИМИЗАЦИЯ ЦЕОЛИТНЫХ АДсорбЕНТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВСГ МЕТОДОМ КЦА

Грнев И.В.^{1,2}, Леонова А.А.¹, Аюпов А.Б.¹

¹ *Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, РФ*

² *Новосибирский государственный университет, НГУ, 630090, Новосибирск, РФ*
greneviv@catalysis.ru

В настоящее время одним из основных способов получения водорода в промышленных условиях является процесс конверсии природного газа с последующей осушкой водородсодержащий газа (ВСГ) и извлечением водорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА). В промышленных условиях для процесса КЦА используются послойные засыпки адсорбентов, где каждый слой сорбентов отвечает за удаление конкретных примесных компонент. Так, в качестве первого нижнего защитного слоя используют оксид алюминия или силикагель для удаления воды из газовой смеси, далее следует слой активированного угля, который поглощает в основном CO_2 , а в последнем верхнем слое используют цеолитные сорбенты для улавливания CH_4 и CO . По этой причине чистота продуктового водорода во многом определяется адсорбционными свойствами цеолитных сорбентов. В настоящее время для задачи очистки ВСГ используют коммерческие цеолиты типа 4А, 5А и 13Х, и в зависимости от состава ВСГ, используются различные соотношения между слоями активированного угля и цеолита. Возможность изменения катионного состава цеолитов в широких пределах позволяет варьировать адсорбционную емкость и селективность, используя одну засыпку (соотношение между слоями) для разделения смесей с различным соотношением компонентов. Однако, варьируя катионный состав цеолитных материалов возможно настраивать их сорбционную емкость и селективность под конкретный проектный состав газовой смеси, что позволяет существенно увеличить эффективность послойного пакета сорбентов.

В литературе большую популярность получили инструменты и модели, позволяющие предсказывать адсорбционные свойства материалов на основе их структуры. Это открывает широкие возможности по проведению *in silico*

скрининга пористых материалов для подбора оптимальных сорбентов для процессов газоразделения. В данной работе была показана возможность настройки адсорбционных свойств цеолитов топологии FAU для разделения ВСГ различного состава методом КЦА путем вариации катионного состава цеолита. С помощью метода Монте-Карло моделирования NVT ансамбля для щелочных катионов были сгенерированы структуры элементарных ячеек бикатионных форм цеолитов типа FAU. Далее были рассчитаны изотермы адсорбции H_2 , CO и CH_4 при комнатной температуре на модельных бикатионных формах цеолита методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле. Показано, что величины адсорбции CO и CH_4 изменяются в рядах $Li^+ - Na^+ - K^+ - Rb^+ - Cs^+$ форм цеолитов FAU антибатно. Чем меньше размер катиона, тем больше зарядовая плотность и, соответственно, сильнее электростатическое взаимодействие с молекулами газов, обладающими собственными мультипольными моментами. С другой стороны, метан, не обладающий заметным собственным мультипольным моментом, достаточно легко поляризуется и удерживается в адсорбированном состоянии за счёт дисперсионных и индукционных взаимодействий с атомами структуры цеолита и катионами.

Для экспериментальной проверки обнаруженных закономерностей в работе были получены несколько K-Na форм цеолитов X и исследованы их адсорбционные свойства. Продемонстрировано, что модификация цеолита NaX катионами K увеличивает адсорбционную селективность CH_4/CO , причем необходимой селективности, определяемой из состава ВСГ, можно добиться путем варьирования степени обмена на K. Таким образом, методы *in silico* скрининга могут быть крайне полезны для подбора эффективных адсорбентов для процесса КЦА, так как позволяют существенно сузить область поиска.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-71-10096

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БОРА МОДИФИЦИРОВАННОГО V_2O_5

Рябина А. В., Шевченко В. Г., Красильников В.Н.

*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
ГСП-145, 620219 Первомайская 91, г. Екатеринбург, Россия
anna-ryabina@yandex.ru*

Интерес к бору в последние годы определяется, во-первых, его химическими свойствами. Аморфный бор медленно окисляется на воздухе даже при комнатной температуре, воспламеняется при нагревании выше 800° , при этом пленка B_2O_3 , образующаяся при сгорании бора на крупных кристаллах, препятствует полному сгоранию даже при значительно более высоких температурах [1]. При этом поиск модификатора, его оптимальной концентрации для покрытия частиц с целью улучшения и максимального использования энергетических характеристик чистого бора является актуальной задачей.

В данной работе изучена адсорбция азота на поверхности порошков бора (порошок аморфного бора), ксерогеля пентоксида ванадия и бора модифицированного ксерогелем пентоксида ванадия (V) в концентрации 2% масс.

Исследован дисперсный состав порошков, форма частиц, удельная поверхность и другие адсорбционно-структурные свойства образцов. Удельная поверхность вычислялась по методу БЭТ, пористость методом БДДТ [2].

Удельная поверхность образца бора по нашим расчетам составила $7,8 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность V_2O_5 составила $2,6 \text{ м}^2/\text{г}$, для состава $B+2\%V_2O_5$ $6,53 \text{ м}^2/\text{г}$. Гранулометрический анализ показал, что образец бора имеет средний размер частиц $1,52 \text{ мкм}$, при покрытии гидрогелем средний размер частиц увеличивается до $3,98 \text{ мкм}$. Оба образца имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам, с некоторым уширением в сторону больших размеров. Микрофотографии образцов показали, что в процессе покрытия бора гелем V_2O_5 , содержащим воду, образующийся ксерогель ванадия способствует некоторому склеиванию особо мелких частиц бора, в то же время максимально покрывает

его частицы. Чистый бор представляет собой как мелкий порошок, так и конгломераты из частиц разной формы и размера.

Средний размер пор продукта взаимодействия ксерогеля ванадия (со средним размером пор 28 нм) с бором (средний размер пор 44 нм) составил 41 нм. Вероятно, игольчато-слоистая структура ксерогеля V_2O_5 покрывая частицы бора, который также имеет смешанную морфологическую структуру, не нарушает геометрию частиц, а лишь укрупняет их. Адсорбционная активность чистого бора и продукта его взаимодействия с ксерогелем ванадия в концентрации 2% масс. осталась практически неизменной. Это может объясняться практически неизменной удельной поверхностью, как чистого бора, так и модифицированного, а также концентрацией нанесенного модификатора, размером исходных частиц и наличием продуктов взаимодействия с окружающей средой в порошке бора.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена по госбюджетной теме № 124020600007-8.

Литература

1. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор его соединения и сплавы. Под общей редакцией проф., д-ра техн. наук Г.В. Самсонова. Издательство Академии наук Украинской ССР, Киев – 1960.
2. Грег С., Синг К. // Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. - пер. с англ. 2-е изд. - М: Мир, 1984. – 306 с.

ELECTRICAL IMPEDANCE ANALYSIS OF A ZrO₂-BASED NANOPOWDER SYSTEM FOR E-NOSE TECHNOLOGY

Perez M.A.C.^{1,2}, **Mezentseva Zh.V.**³, **Doroshkevich A.S.**³,
Boris Oksengendler³, **Sultan Suleymanov**³

¹ Joint Institute for Nuclear Research,
141980, Dubna, Joliot Curie St. No. 6, Russian Federation

² Voronezh State University,
394018, Voronezh, Universitetskaya pl., No. 1, Russian Federation

³ The Institute of Material Sciences SPA "Physics - Sun" AS RUz (IMS-Uz) 2 B,
100084, Chingiz Aytmatov str. Tashkent, Uzbekistan
anthonycpm@jinr.ru

One of the areas of growing interest for both nanotechnology and biotechnology is biological gas detection, where monitoring of physical, chemical and biological parameters is crucial to optimize biological processes. This is why nanopowder system emerges as a promising material for electrochemical sensors, especially in biological gas detection. [1].

Powder nanomaterials are good moisture adsorbers, therefore they can be used to recognize gases dissolved in it. Adsorbates, through physical and chemical interaction with the surface, induce reactions accompanied by interphase electron exchange and complex changes in the electrical properties of nanoparticles.

Previous studies have determined that ZrO₂, especially in its yttrium-stabilized form (YSZ), exhibits high ionic conductivity and high thermal stability (above 300°C), making it suitable for application in electrochemical devices, such as sensors [2].

The objective of this study was to experimentally verify the applicability of YSZ-based nanopowder systems for studying human exhaled air.

Methodology

Using impedance spectroscopy, the main parameters of the equivalent electrical circuit of nanopowder sensors [3-5] were studied under conditions of moisture adsorption from distilled water and from the lungs of different people.

Results

The ability of the sensors to be calibrated (repeatability of the shape of the impedance spectra during moisture adsorption, 1) and the ability to distinguish the composition of exhalation from the lungs of different people (2) were established. A

conclusion was made on the possibility of using YSZ materials to develop an "E-nose" type system.

Acknowledgments

MSCA RISE H2020 - Project Acronym: E-NOSE, Project Number: 101182748 - GAP-101182748 .

Literature

1. A.S. Doroshkevich, A.I. Lyubchyk, B.L. Oksengendler, T.Y. Zelenyak, N.O. Appazov, A.K. Kirillov, T.A. Vasilenko, A.A. Tatarinova, O.O. Gorban, V.I. Bodnarchuk, et al. Electric Energy Storage Effect in Hydrated ZrO₂-Nanostructured System, *Nanomaterials* 2022, 12, 1783.
2. Makinose Y., Yamada T., Kubota Y. Ionic Conductivity of Electrolytes Composed of Oleate-Capped Yttria-Stabilized Zirconia Nanoparticles. *ACS Omega*. 2023 Dec 7;8(51):48728-48734. doi: 10.1021/acsomega.3c05368. PMID: 38162743; PMCID: PMC10753559.
3. O. S. Doroshkevych, A. V. Shylo, O. V. Saprukina, I. A. Danilenko, T. E. Konstantinova, L. A. Ahkozov Impedance Spectroscopy of Concentrated Zirconia Nanopowder Dispersed Systems Experimental Technique // *World Journal of Condensed Matter Physics*. - 2012. - №2. – C.1-9. doi:10.4236/wjcmp.2012.21001
4. Artem Shylo, Aleksandr Doroshkevich, Andriy Lyubchyk, Yuri Bacherikov, Maria Balasoiu, Tetyana Konstantinova. Electrophysical properties of hydrated porous dispersed system based on zirconia nanopowders // *Applied Nanoscience* 10(3) <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01471-2>.
5. A.S. Doroshkevich, A.I. Logunov, A.V. Shilo, et al. COMPREHENSIVE STUDY OF VGD-DENSE NANOSTRUCTURED SYSTEM BASED ON ZrO₂ IN THE ASPECT OF SENSOR APPLICATIONS // *HP* 2017, T 27, № 3, Pp.18-31. (<https://elibrary.ru/contents.asp?id=34537559>)

РАВНОВЕСНАЯ СТРУКТУРА АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ: МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

Горбунов В.А., Ульянкина А.И., Акименко С.С., Мышлявцев А.В.

*Омский государственный технический университет,
644050, г. Омск, Россия*

Сегодня традиционные методы изготовления и эксплуатации полупроводниковых устройств приближаются к атомистическому масштабу, достигая фундаментальных физических пределов технологии «сверху-вниз». Это стимулирует развитие альтернативных методов и материалов для создания устройств молекулярных масштабов [1]. Изготовление таких устройств с использованием полупроводниковых поверхностей в качестве подложки имеет несколько преимуществ. Наиболее важным из них является возможность ковалентного присоединения органических молекул к поверхности кремния. Это прямой путь к включению молекулярной функциональности в традиционную полупроводниковую технологию [2–4]. Электронные свойства органической пленки во многом зависят от ее качества и морфологии, которые определяется балансом между взаимодействиями молекула-поверхность и молекула-молекула на начальной стадии роста органической пленки [5,6]. В частности, в органических полевых транзисторах первые несколько монослоев тонкой органической пленки играют важную роль в переносе заряда [5].

Поверхность Si(001) является одной из наиболее исследованных поверхностей в современном материаловедении [2,8]. Эта поверхность идеально подходит для органической функционализации благодаря своей высокой реакционной способности, обусловленной реконструкцией поверхности с образованием рядов димеров Si=Si. Наиболее изученным классом адсорбатов на этой поверхности являются ненасыщенные углеводороды, которые прикрепляются к поверхности кремния с помощью σ -связей Si-C [2,7,8]. Поскольку при хемосорбции таких молекул на поверхности Si(001) σ -связь в молекуле не разрывается, её определяют как молекулярную. В случае би- и полифункциональных молекул, после адсорбции у молекулы может сохраниться

способность присоединять другие молекулы или функциональные группы [7-11]. Учитывая несколько возможных способов хемосорбции би- и полифункциональных молекул на поверхности Si(001), становится важным контролировать не только тип адсорбционного комплекса, но и структуру адсорбционного слоя целиком [1,4,8]. Контроль можно осуществлять либо через химическую модификацию структуры органической молекулы, запрещая или способствуя образованию тех или иных адсорбционных комплексов, либо за счет настройки внешних параметров таких как давление и температура.

В последние два десятилетия теоретические методы физики конденсированного состояния существенно развились, что позволило нам в этой работе сформулировать и исследовать серию детализированных моделей адсорбционных слоев 1,4-циклогексадиена и пентацена на Si(001), учитывающих многие важные факторы. В виду локализованного характера хемосорбции ненасыщенных углеводородов на поверхности Si(001)-2×1 было удобно использовать модель решеточного газа. Параметры адсорбционных комплексов в этих решеточных моделях и энергии межмолекулярных взаимодействий определены с помощью методов теории функционала электронной плотности. Решение решеточных модели выполнено методами трансфер-матрицы и тензорной ренормализационной группы (TRG). 1D модели решены численно точно, а 2D модели приближенно. Таким образом, в этой работе мы используем уникальное сочетание методов квантовой-химии и TRG для идентификация упорядоченных фаз равновесных адсорбционных слоев 1,4-циклогексадиена и пентацена на поверхности Si(001). Отметим, что метод TRG ранее применялся только для анализа фазового поведения обобщенных или абстрактных моделей конденсированных фаз.

В этой работе метод TRG впервые применен для исследования химически специфичных модели адсорбционного слоя. Нами установлены равновесные структуры монослоев 1,4-циклогексадиена и пентацена на поверхности Si(001)-2×1, выполнена оценки влияния внешнего давления (и плотности слоя) и межмолекулярных взаимодействий на структурные и термодинамические характеристики адсорбционного слоя.

Финансирование и благодарности

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

Литература

5. S. R. Schofield, A. V. Teplyakov, T. S. Rahman, J. Phys. Condens. Matter (2022), **34**, 210401.
6. S. F. Bent, Surf. Sci. (2002), **500**, 879.
7. A. V. Teplyakov and S. F. Bent, J. Vac. Sci. Technol. A (2013), **31**, 050810.
8. F. Gao and A. V. Teplyakov, Appl. Surf. Sci. (2017), **399**, 375.
9. A. Dodabalapur, L. Torsi, H.E. Katz, Science (1995), **268**, 270.
10. A. Khasbaatar, Z. Xu, J.-H. Lee, G. Campillo-Alvarado, C. Hwang, B.N. Onusaitis, Y. Diao, Chem. Rev. (2023), **123**, 8395.
11. H.S. Kato, M. Wakatsuchi, M. Kawai, J. Yoshinobu, The Journal of Physical Chemistry C (2007), **111**, 2557.
12. T.R. Leftwich, A.V. Teplyakov, Surface Science Reports (2008), **63**, 1.
13. H.-Y. Ji, R.-Y. Wang, B.-B. Zhang, Y. Ma, X.-N. Song, C. Wang, Molecular Physics (2022), **120**, e2011973.
14. L. Pecher, R. Tonner, Theor Chem Acc (2018), **137**, 48.
15. W.K.H. Ng, J.W. Liu, Z.-F. Liu, Phys. Chem. Chem. Phys. (2015), **17**, 16876.
16. M. Levin, C.P. Nave, Phys. Rev. Lett. (2007), **99**, 120601.
17. J.F. Yu, Z.Y. Xie, Y. Meurice, Y. Liu, A. Denblyker, H. Zou, M.P. Qin, J. Chen, T. Xiang, Phys. Rev. E (2014), **89**, 013308.
18. S.S. Akimenko, V.A. Gorbunov, A.V. Myshlyavtsev, P.V. Stishenko, Phys. Rev. E (2019), **100**, 022108.
19. A.I. Uliankina, V.A. Gorbunov, S.S. Akimenko, A.V. Myshlyavtsev, J. Phys. Chem. C (2024), **128**, 17658.
20. V.A. Gorbunov, A.I. Uliankina, S.S. Akimenko, A.V. Myshlyavtsev, Phys. Rev. B (2024), **110**, 045416.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ В ПРОЦЕССАХ ДИНАМИЧЕСКОГО СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ

Завалюева А.С., Карнов С.И., Селеменев В.Ф.

Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия
a-kh-01@yandex.ru

Развитие подходов к пробоподготовке связано с поиском эффективных сорбентов. Упорядоченность мезопористых кремнеземов дает возможность варьировать их селективность по отношению к разным группам аналитов за счет контроля структуры. В ряде случаев это позволяет отказаться от необходимости модификации поверхности сорбентов функциональными группами. Варьирование типа структуры кремнезема сопровождается существенным изменением распределения и удельной плотности сорбционных центров на поверхности, их сольватации, и, как следствие, сорбционных свойств в целом [1].

Цель работы состояла в изучении сорбционных свойств упорядоченных кремнеземов (аналогов МСМ-41, SBA-15 и KIT-6) в процессах динамического концентрирования флавоноидов из ацетонитрильных растворов.

В работе рассматривается эффективность сорбционного концентрирования флавоноидов (кверцетина, дигидрокверцетина, рутина и нарингина) с учетом размера пор, типа структуры, количества и природы сорбционных центров. Показано, что добавки потенциального аналита на стадии синтеза позволяют повысить селективность кремнеземов к полифенольным веществам.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Литература

1. D. Wang, X. Chen, J. Feng, M. Sun Recent advances of ordered mesoporous silica materials for solid-phase extraction, J. Chromatogr. A., **1675**, 463157. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463157>

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Папулова Э.Л., Морохова Е.С., Надтока Т.Е.,
Павлова Н.С., Румянцев Р.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Россия
rn86@ya.ru*

Оксиды железа широко применяются в каталитических системах благодаря их высокой активности, термической стабильности и доступности. Они играют ключевую роль в процессах окисления, гидрирования и разложения вредных соединений, что делает их востребованными в химической, нефтехимической и экологической промышленности. Однако традиционные методы получения этих материалов часто требуют значительных затрат и оказывают негативное воздействие на окружающую среду [1].

В данной работе рассматривается возможность синтеза оксидов железа из железосодержащего сырья различной природы, включая отходы производства органических красителей (железооксидный шлам) и металлические порошки, в том числе порошки чугуна. Данное сырье оптимально по своему составу для использования в качестве исходного материала при получении оксидов железа и катализаторов, что открывает перспективы его рациональной переработки.

Особое внимание уделяется выбору методов синтеза, позволяющих формировать материалы с высокой удельной поверхностью, развитой пористой структурой и улучшенными каталитическими свойствами. В частности, в работе предлагается использовать подходы механохимической активации и ультразвуковой обработки (УЗО), которые могут значительно повлиять на морфологию, дисперсность и реакционную способность получаемых оксидов железа [2].

Таким образом, исследование направлено на разработку эффективных методов переработки железосодержащих отходов и создание перспективных каталитических систем, что имеет как научную, так и практическую значимость в контексте ресурсосбережения и экологической безопасности.

Для улучшения физико-химических характеристик образцов предлагается производить предварительное растворение железосодержащего сырья в 25%-й щавелевой кислоте или 30 % перекиси водорода под действием ультразвуковой обработки при частоте 22,4 МГц в течении 60 минут. Механохимическая обработка проводилась в роliko-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия). Диаметр размольной камеры составляет 98 мм, а общий объем камеры 0,302 л. Частота колебаний составляла 930 мин⁻¹, амплитуда – 10 мм. Суммарная масса мелющих тел (ролик и кольцо) 1194 г. Масса загружаемого материала – 50 г. Мелющие тела и рабочие органы мельницы изготовлены из стали ШХ-15.

Для исследования фазового состава и физико-химических свойств образцов применялись методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии и энергодисперсионного анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Наилучшие результаты были достигнуты путем смешивания железокислородного шлама с 25 % щавелевой кислотой в течение 1 часа. После обработки полученный порошок прокалили при температуре 425°C

Доля атомов железа в железосодержащих фазах в исследуемых образцах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Доля атомов железа в железосодержащих фазах в исследуемых образцах

Фаза	Образец	
	Исходный шлам	Шлам после УЗО в растворе щавелевой кислоты
α -Fe	2	0
α -Fe ₂ O ₃	0	1
Fe ₃ O ₄ (A/B)	47/17	7/5
γ -Fe ₂ O ₃	3	77
Кластеры нестехиометрического состава	22	6
Парамагнитная фаза	7	4
FeO	2	0

В образце шлама обработанного щавелевой кислотой под действием УЗО количество магнетита Fe₃O₄ составляет чуть более 10 %, а основную долю образца

77–78 % составляет фаза с параметрами, соответствующими оксиду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом в образцах также наблюдается небольшое количество кластеров нестехиометрического состава 7–8 % и парамагнитной фазы 3–4 % (таблица 1).

Характеристики исходных оксидов и оксидов после обработки приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что наилучшими характеристиками обладают образцы, полученные путем ультразвуковой обработки раствором щавелевой кислоты.

Таблица 2 – Удельная поверхность и размер кристаллитов железосодержащего шлама до и после обработки

Наименование образца	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{окр}}, \text{ \AA}$
Исходный шлам	12.3 ± 0.1	260
Шлам после МА в течении 5 минут	16.8 ± 0.4	240
Шлам после МА в течении 15 мин.	21.1 ± 0.1	211
Шлам после МА в течении 30 мин.	17.4 ± 0.1	201
Шлам после МА в течении 45 ми.	20.0 ± 0.2	191
Шлам после МА в течении 60 мин.	21.3 ± 0.5	164
Шлам после УЗО раствором щавелевой кислоты прокаленный при 425°C в течении 6 часов	52.5 ± 0.3	139

Полученные оксиды планируется использовать в качестве основных компонентов катализаторов среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром, переработки биомассы и газов полученных путем ее переработки.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075- 15-2024-481.

Литература

1. Состояние и перспективы развития катализаторной подотрасли и разработок по катализу в России / В. Н. Пармон, А. С. Носков, Н. П. Анфимова, В. П. Шмачкова // Катализ в промышленности. – 2006. – № 1. – С. 6-20.
2. Механохимическое окисление порошка металлического железа / А. А. Ильин, В. Ю. Курочкин, А. П. Ильин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 3. – С. 33-36.

АДСОРБЦИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА НА ВЫСОКОАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕ В ОБЛАСТИ СРЕДНИХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

***Фомкин А.А.¹, Иванец А.И.², Кузнецова Т.Ф.²,
Прибылов А.А.¹, Копыш Е.А.²***

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4;*

² *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси;
220012 Минск, ул. Сурганова, 9/1;
fomkinaa@mail.ru; tatyana.fk@gmail.com*

Природный газ широко используется в энергетических установках из-за высокой энергоотдачи, экономической эффективности, технологичности и низкой экологической нагрузки на окружающую среду, особенно в крупных городах. Поэтому применение природного газа в промышленности и быту непрерывно расширяется. Однако в обычных условиях, при давлениях 1-2 ати, в отличие от бензина, дизельного топлива, пропан-бутановой смеси, сжиженного природного газа (СПГ) при 111К, природный газ метан обладает малой плотностью. Поэтому, для повышения эффективности использования природного газа, его плотность увеличивают за счет увеличения давления. В частности, компримированный природный газ (КППГ), в системах трубной транспортировки, находится при давлениях, достигающих до 20 МПа. Энергетическое направление применения адсорбированного природного газа метана (АППГ) является перспективным в особенности в области создания альтернативных методов газификации населения, применения газа как автомобильного топлива и создания систем хранения газа для промышленных предприятий. Отличительными особенностями этого метода являются - высокая удельная объемная емкость по газу, пожаро- и взрывобезопасность, а также эксплуатационная энергоэффективность. Существенное увеличение емкости систем хранения по ПГ можно добиться за счет использования специальных микропористых адсорбентов с оптимальными структурно-энергетическими и физико-химическими характеристиками. Оценки показывают, что для технологии АППГ наиболее перспективными являются микропористые

углеродные адсорбенты. В работе использован новый микропористый углеродный адсорбент КАУСОРБ-ВА (АО «СОРБЕНТ», Россия) с характеристиками по ТОЗМ: удельный объем микропор, $W_0 = 0.68 \text{ см}^3/\text{г}$; стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу, $E_0 = 18.01 \text{ кДж/моль}$; ширина микропор, $X_0 = 1.34 \text{ нм}$; удельная поверхность адсорбента по БЭТ, $S_{\text{БЭТ}} = 1640 \text{ м}^2/\text{г}$; общий объем пор, $W_s = 0.73 \text{ см}^3/\text{г}$. Сравнение ширины пор X_0 адсорбента КАУСОРБ-ВА с результатами моделирования адсорбции метана в щелевидных микропорах углеродных сорбентов при $\sim 0.8 \div 1.2 \text{ нм}$, позволяет сделать вывод, что плотность метана в порах этого адсорбента имеет максимальное значение, что важно при аккумулировании метана.

В работе использовали метан (CH_4) чистотой 99.999 %. Адсорбцию определяли как полное содержание метана в микропорах в интервале давлений от 0.2 до 40 МПа при температурах 303, 313, 323, 333 К. Результаты измерений представлены на рис.1

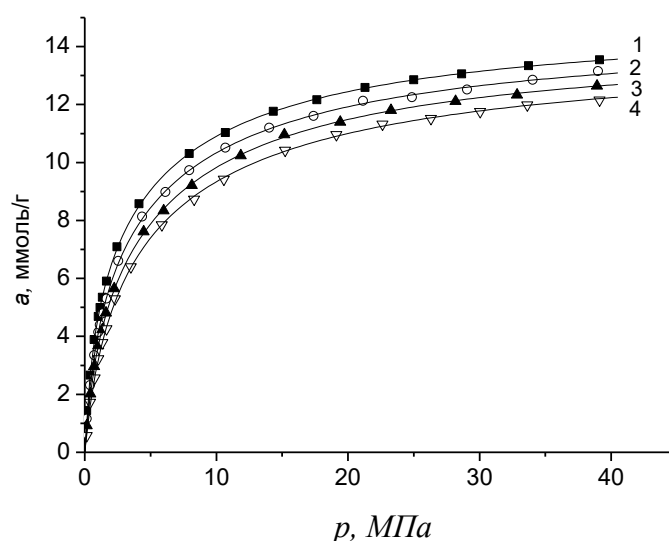


Рис. 1. Изотермы адсорбции метана на углеродном адсорбенте КАУСОРБ-ВА при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333 К. Значки – экспериментальные данные; линии – аппроксимация.

Из рис. 1 следует, что адсорбция метана быстро растет в начальной области до $\sim 10 \text{ МПа}$, а затем, при больших давлениях, проявляется тенденция к насыщению. При температуре 303 К и давлении 40 МПа адсорбция составляет $\sim 13.5 \text{ ммоль/г}$ (22.2% масс). Зависимости удельной объемной плотности

аккумулирования метана в системе хранения с адсорбентом КАУСОРБ-ВА представлены на рис. 2.

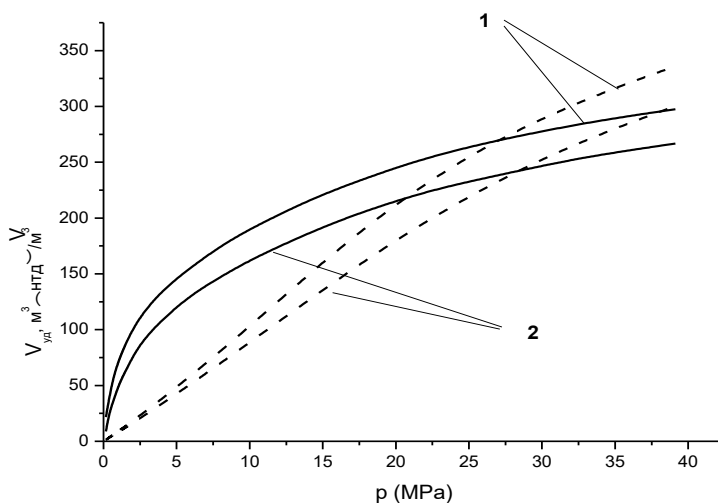


Рис. 2. Зависимость удельной объемной плотности аккумуляции метана в системе хранения с компактированным адсорбентом КАУСОРБ-ВА от давления при температурах, К: 1- 303; 2 – 333. Насыпная плотность $d_n = 0.6 \text{ кг/дм}^3$. Обозначения кривых: пунктирная линия – система без адсорбента; сплошные линии – система с адсорбентом.

Как следует из рис. 2, объемная плотность по метану системы с адсорбентом при 10-12 МПа и 303 К достигает $\sim 200 \text{ м}^3(\text{нм}^3)/\text{м}^3$, что соответствует объемной плотности по метану системы без адсорбента при 20 МПа, т.е. при давлении в два раза меньшем. В системе наземного хранения адсорбированного природного газа (АПГ) среднего давления, при 2.5 МПа, количество хранящегося газа 6 раз превышает количество газа в системе без адсорбента. Такие характеристики системы АПГ открывают возможности разработки новых эффективных систем наземного хранения и транспортировки природного газа, а также применения для аккумуляции ПГ в топливных системах автомобилей.

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась в соответствии с Государственным заданием Минобрнауки РФ. Тема № 125012200583-5.

Работа выполнялась в соответствии с заданием 2.1.02 НИР 2 (№ г.р. 20210111 от 10.02.2021) Государственной программы научных исследований РБ на 2021-2025 годы.

ГАЗОАДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, СОДЕРЖАЩЕГО ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ В КАРКАСЕ

*Кузнецова Т.Ф.¹, Иванец А.И.¹, Фомкин А.А.², Копыш Е.А.¹,
Алмашин Л.³, Прозорович В.Г.¹, Прибылов А.А.²*

¹ *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси;
220012 Минск, ул. Сурганова, 9/1; tatyana.fk@gmail.com*

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4; fomkinaa@mail.ru*

³ *Институт энергетической и экологической безопасности,
Центр энергетических исследований HUN-REN;
Венгрия, 1121 Будапешт, ул. Konkoly Thege Miklós, 29-33*

Синтез пористого кремнезема с высокой удельной поверхностью и наноструктурной морфологией на основе мезопористого молекулярного сита МСМ-41 осуществлен комбинированным методом жидкокристаллической репликации аморфного SiO₂ и его модифицирования переходным металлом с внутренней застройкой d-орбитали, не характерной для кремния. Такие материалы востребованы не только в электронных и оптических приложениях, зависящих от электроноакцепторных свойств оксидов металлов, но и при создании высокотехнологичных наукоемких производств, использующих газофазные процессы. Среди них технология хранения и сепарации газов методом PSA, получение водорода методом риформинга метана, в том числе для электромобилей на топливных элементах FCEV, создание адсорбционных тепловых машин и др. Цель изоморфного замещения кремния гетероатомом состоит в адаптации размера пор и в создании центров «якорного» закрепления реактивных молекул на кремнеземной поверхности.

В работе исследованы упорядоченные мезопористые кремнеземы, модифицированные *in situ* переходным металлом на примере никеля(II) при различном молярном соотношении Ni(II)/Si и различных значениях pH. В качестве темплатного агента использована четвертичная пиридиниевая соль. Характеристики молекулярной и надмолекулярной структуры изучены с помощью низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов.

Таблица 1. Удельная поверхность образцов, по BET; общий объем пор, по Гурвичу, объем мезопор, по ВДН; средние диаметры пор и мезопор (4V/A)

Sample	Ni/Si	pH	$A_{\text{BET}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{sp Des}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{sp Des}}, \text{нм}$	$V_{\text{ВДН Des}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ВДН Des}}, \text{нм}$
1	0/100	3	1171	0.79	2.7	0.47	4.2
2	0/100	5	1081	0.81	3.0	0.58	4.7
3	0/100	8	971	0.72	3.0	0.47	5.7
4	5/95	3	1074	0.66	2.5	0.32	5.5
5	5/95	5	912	0.65	2.8	0.41	5.0
6	5/95	8	984	0.73	3.0	0.47	6.3
7	10/90	3	926	0.62	2.7	0.34	6.9
8	10/90	5	1032	0.71	2.8	0.49	4.1
9	10/90	8	999	0.70	2.8	0.44	4.7
10	15/85	3	876	0.65	3.0	0.39	6.7

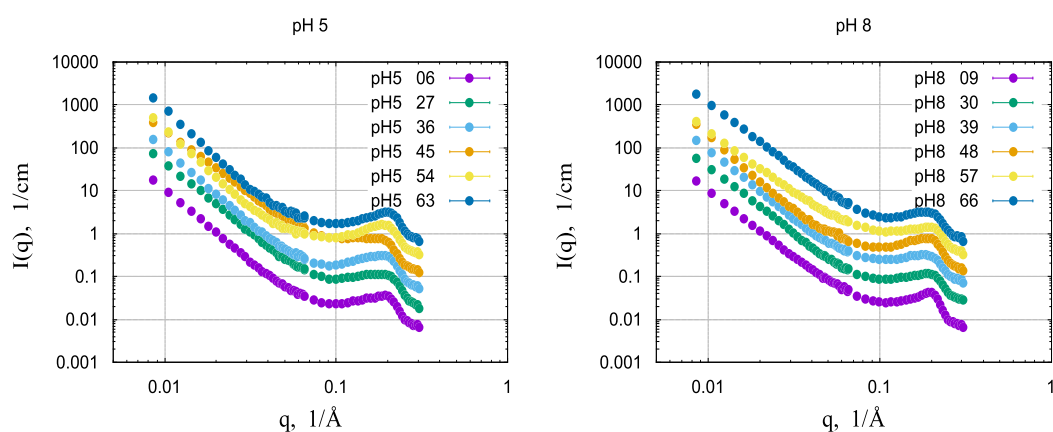


Рисунок 1. Данные малоуглового рассеяния нейтронов на упорядоченном мезопористом кремнеземе Ni(II)@MCM-41

Все материалы имеют упорядоченную мезопористую структуру, что подтверждается дифракционным пиком 001 двумерной гексагональной структуры типичных материалов MCM-41. С изменением условий синтеза форма и ширина пика на рис. 1 изменяются, как правило, они становятся шире, что указывает на слабое уменьшение гексагонального порядка. Увеличение интенсивности рассеяния в направлении малых углов на логарифмическом графике является признаком умеренной полидисперсности частиц. Это согласуется с результатами СЭМ, которые показывают полидисперсные сферические частицы неправильной формы с размерами менее 500 нм (рис. 2).

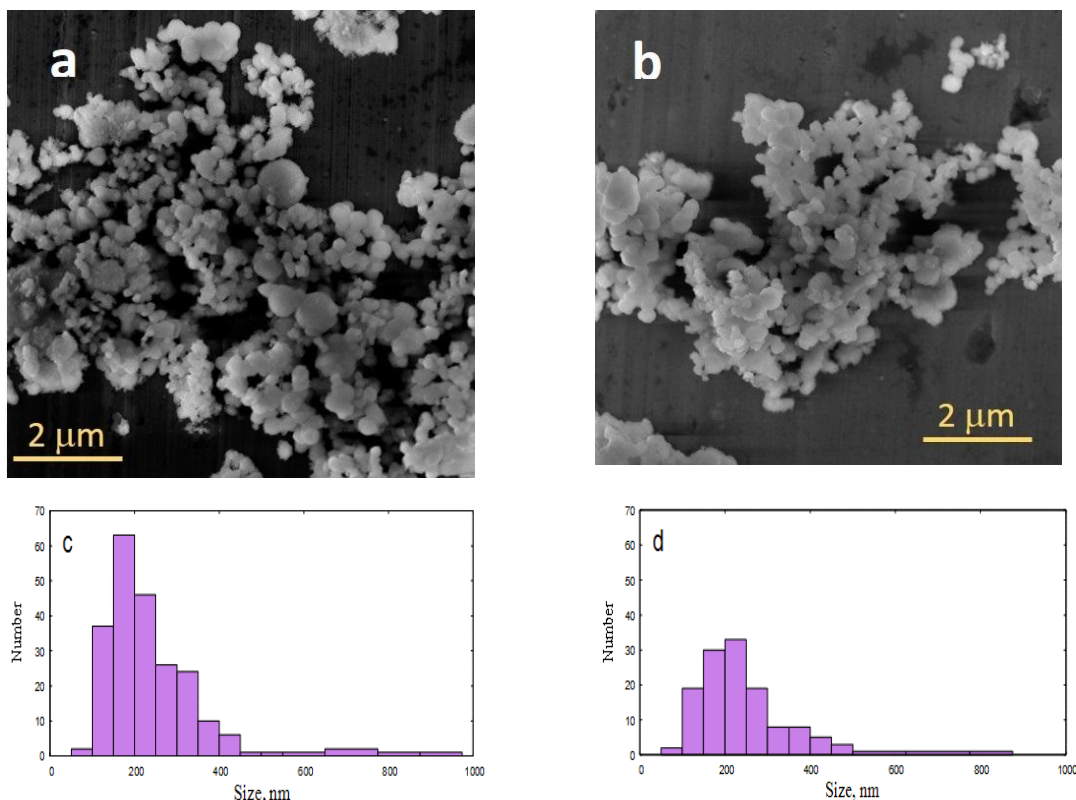


Рисунок 2. СЭМ-изображения исследуемых ксерогелей и рассчитанные распределения частиц по размерам: (a,c) pH8, Ni(II)/Si = 10/90; (b,d) pH8, Ni(II)/Si = 50/50

Во всех образцах выявлена типичная морфология компактных частиц оксида кремния(IV) типа MCM-41. На изображениях образцов с различным содержанием Ni(II) присутствуют две характерные морфологии: сферические частицы с гладкой поверхностью и типичным размером 200-400 нм и группы гораздо более мелких частиц, образующих агрегаты субмикронного размера.

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась в соответствии с заданием 2.1.02 НИР 2 (№ г.р. 20210111 от 10.02.2021) Государственной программы научных исследований РБ на 2021-2025 годы. Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 2.15.6. СМ.

Работа выполнялась в соответствии с Государственным заданием Минобрнауки РФ. Тема № 125012200583-5.

МОДИФИКАЦИЯ ОКСИДОВ ЛИТИЯ-ТИТАНА ИОНАМИ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ МНОГОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ

Иванец А.И., Бичева Е.С., Кузнецова Т.Ф.

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

Литий относится к важнейшим энергетическим металлам XXI века, благодаря широкому применению при создании накопителей энергии. В последние годы спрос на литий-ионные батареи значительно вырос вследствие роста выпуска электромобилей с литий-ионными батареями [1]. Литий получают из двух основных источников: методами гидрометаллургии из литиевых руд (сподумен, лепидолит и др.) и селективным извлечением из литийсодержащих природных вод, таких как геотермальные воды и соленые озера. Последние представляют особую ценность, так как в них содержится более 60 % мировых запасов лития, что превосходит промышленную ценность литиевых руд [2].

Это обуславливает актуальность разработки новых материалов для адсорбционного извлечения ионов Li^+ из водных сред. Наиболее перспективным считается применение литий-ионных сит на основе оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Данные материалы характеризуются простотой получения, селективностью к ионам Li^+ [3].

В настоящей работе изучены физико-химические свойства оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, модифицированных ионами Zr^{4+} , а также их адсорбционные свойства в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов лития.

Синтез допированных ионами Zr^{4+} образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15$) и $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$) осуществляли твердофазным методом с использованием в качестве прекурсоров Li_2CO_3 , TiO_2 (анатаз) и ZrO_2 . Полученную однородную смесь спрессовывали в цилиндрические таблетки высотой 10 мм и диаметром 19 мм при давлении 12 Н/см^2 , после чего термообрабатывали в электропечи В180 (Nabertherm, Германия) при температуре 700°C в течение 5 ч на воздухе.

Перевод в Н-форму проводили обработкой образцов $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ 0,1 М НСl при 70 °С в течение 48 ч, при постоянном перемешивании (200 об/мин) в шейкер-инкубаторе ES-20/60 (BioSan, Литва). Адсорбционные свойства полученных образцов изучали в статических условиях при $V/m = 250 \text{ см}^3/\text{г}$ с использованием модельного раствора лития ($C(\text{Li}^+) = 1,0 \text{ г/л}$, $\text{pH} = 12,0$). Исходную ($C_0(\text{Li})$, мг/л) и равновесные ($C_{\text{eq}}(\text{Li})$, мг/л) концентрации ионов Li^+ определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на атомно-эмиссионном спектрометре SpectrAA 220 FS (Varian, Австралия). Эффективность адсорбентов $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x=0,1$) и $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,02$) в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ изучена адсорбционные свойства в пяти адсорбционных циклах.

Установлено, что образец $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x=0,1$) в первом и втором цикле адсорбционного эксперимента имеет близкие значения 64,1 и 62,9 мг/г, соответственно. Далее, наблюдается потеря емкости в пределах 4-6 мг/г в каждом последующем цикле. Для образца $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,02$) в первом цикле кислотной регенерации значение адсорбционной емкости составило 50,0 мг/г с последующим плавным снижением емкости в диапазоне 43,5-38,4 мг/г. Важно отметить, что несмотря на более низкую адсорбционную емкость Zr-допированных оксидов по сравнению с исходными образцами, после пяти циклов адсорбции-десорбции ионов лития допированные образцы характеризуются более высокой адсорбционной емкостью (рис. 1а).

Анализ pH маточных растворов после сорбции ионов лития хорошо коррелирует с изменением адсорбционной емкости оксидов лития-титана и подтверждает ионообменный механизм. Так, для образца $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x=0,1$) наблюдается увеличение pH маточных растворов в последующих циклах сорбции ионов лития от 8,1 до 9,4, что обусловлено обменом между ионами Li^+ и H^+ . Схожие зависимости изменения pH маточных растворов от количества сорбционных циклов установлено для образца $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,02$) (рис 1б).

Показано, что полученные образцы $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x=0,1$) и $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,02$), имеют низкую степень выщелачивания ионов Ti^{4+} и Zr^{4+} в пяти циклах кислотной регенерации, что свидетельствует о стабильности кристаллической

структуры Zr-допированных оксидов лития-титана. Так, образец $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x=0,1$) в первых трех циклах имеет потери Ti^{4+} от 0,23 до 0,48 %, а в четвертом и пятом – 1,04 и 1,12 %. Степень выщелачивания Zr^{4+} находятся в близком диапазоне 0,12-1,51 %. Для образца $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,02$) выщелачивание Ti^{4+} в первом и втором цикле составило 0,17 и 0,23 %, в последующих циклах возрастает до 1,7 %. Несколько более высокая степень выщелачивания в первых двух циклах наблюдалась для ионов Zr^{4+} – 0,49-0,55 %, в последующих циклах показано монотонное увеличение до 1,31-1,74 % (рис. 1в).

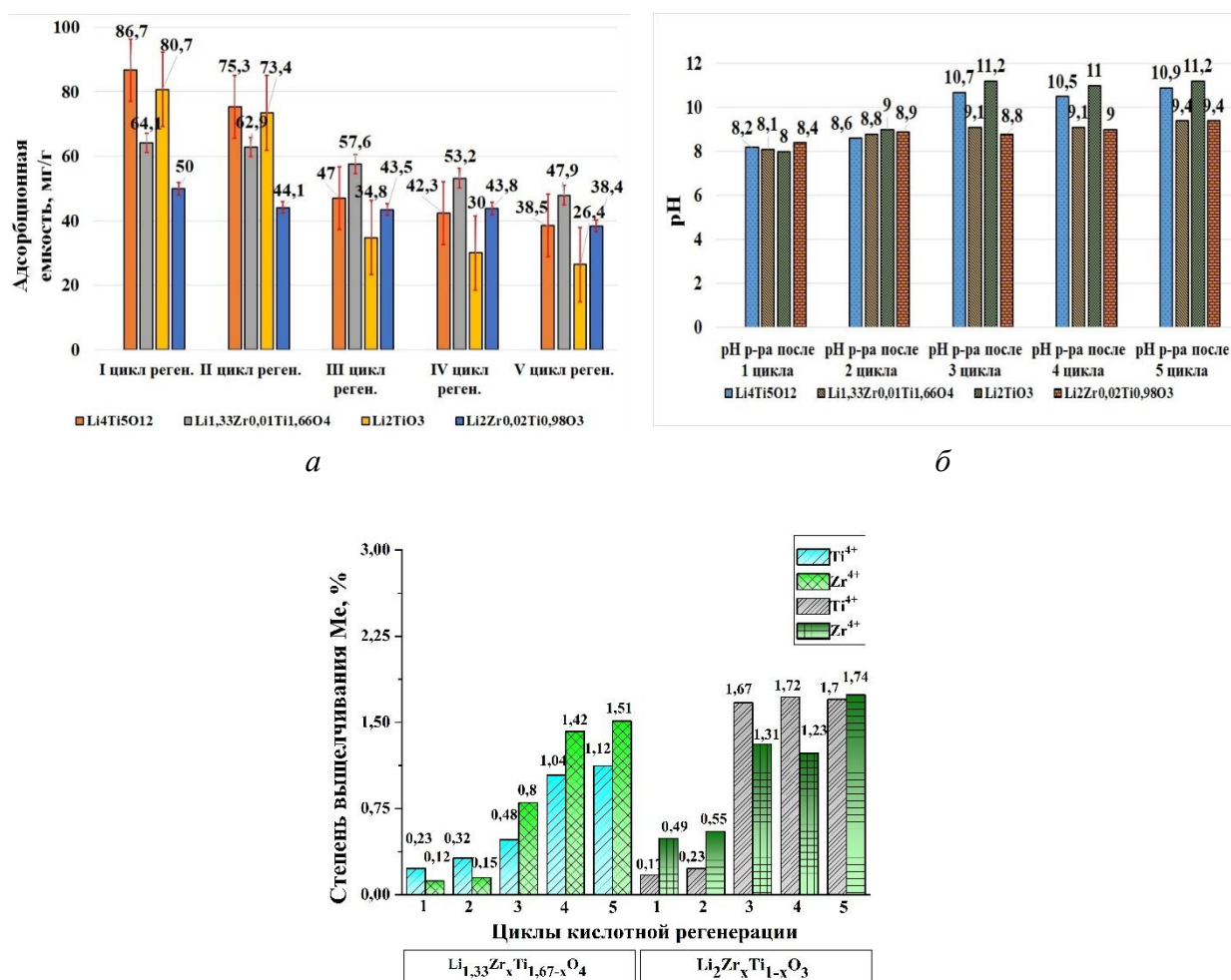


Рис. 1. Адсорбционная емкость (а), pH раствора после сорбции (б) и степень выщелачивания ионов Ti^{4+} и Zr^{4+} (в) для образцов оксидов $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x=0,1$) и $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,02$).

Так, образцы $\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x=0,1$) и $\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,02$) имеют высокие показатели адсорбционной емкости – до 64,1 и 50,0 мг/г в первом цикле кислотной регенерации и до 47,9 и 38,4 мг/г в пятом цикле соответственно. Общие потери емкости для обоих образцов не превышают ~13,5 мг/г, а степень выщелачивания целевых металлов остается на уровне 0,23-1,12 % для Ti^{4+} и 0,12-1,51 % для Zr^{4+} ($\text{Li}_{1,33}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ ($x=0,1$)), а также 0,17-1,7 % для Ti^{4+} и 0,49-1,74 % для Zr^{4+} ($\text{Li}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,02$)).

Таким образом, модификация оксидов лития-титана ионами циркония позволила повысить стабильность кристаллической структуры адсорбентов, что позволяет их применять для многоциклового адсорбции-десорбции ионов лития.

Литература

1. Morita, K. Efficient lithium extraction via electrodialysis using acid-processed lithium-adsorbing lithium lanthanum titanate / K. Morita, T. Matsumoto, T. Hoshino // – Desalination. – 2022. – V. 543. ID 116117.
2. Zhang, J. Recent advances in lithium extraction from salt lake brine using coupled and tandem technologies / J. Zhang, Z. Cheng, X. Qin, X. Gao, M. Wang, X. Xiang // – Desalination. – 2023. – V. 547. – 116225.
3. Ding, T. Lithium extraction from salt lakes with different hydrochemical types in the Tibet Plateau / T. Ding, M. Zheng, S. Peng, Y. Lin, X. Zhang, M. Li // – Geoscience Frontiers. – 2023. – V. 14, – Iss. 1. – ID 101485.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} Zr-СОДЕРЖАЩИМИ АДсорбЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СРЕДНИХ ФОСФАТОВ Ca-Mg

Иванец А.И., Дикая А.С., Шашкова И.Л., Китикова Н.В.

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

Радионуклиды ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co являются основными дозобразующими радионуклидами эксплуатационных жидких радиоактивных отходов атомных электростанций, что обуславливает актуальность разработки адсорбентов для их извлечения. Средние фосфаты Ca-Mg характеризуются высокой адсорбционной активностью к стронцию и кобальту. Введение Zr в состав адсорбента позволит добиться одностадийного извлечения трех радионуклидов одним материалом.

Цель работы – исследование закономерностей адсорбции ионов Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} Zr-содержащими адсорбентами на основе средних фосфатов Ca-Mg.

Адсорбенты Zr-2-2 и Zr-2-4 получали гетерогенным взаимодействием фосфатированного доломита $\text{Ca}_{2.65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0.3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и водного раствора нитрата цирконии $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ при молярном соотношении $\text{Zr}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 0,15 и 0,46. Исследование адсорбционных свойств образцов осуществляли в статических условиях из растворов с исходной концентрацией ионов металлов 50-6800 мг/л, V/m 250 мл/г и времени контакта 2-1440 мин.

Адсорбционная емкость (Ca, Mg)-Zr фосфатов к ионам Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} составляет до 200-314,8 мг/г из их 0,05 М растворов. Выявлено, что увеличение соотношения Zr/ФД при синтезе образцов сопровождается снижением их адсорбционной активности. Адсорбция ионов Cs^+ образцом Zr-2-2 наиболее достоверно описывается моделью мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Поглощение ионов Cs^+ Zr-2-4, а также Sr^{2+} и Co^{2+} адсорбентами Zr-2-2 и Zr-2-4 с высокой степенью достоверности описывается гибридной моделью Сипса, что свидетельствует о первоначальном мономолекулярном заполнении адсорбционных центров с большим сродством к извлекаемому иону, затем полимолекулярной адсорбции на менее активных центрах.

Кинетика адсорбции ионов Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} достоверно описывается моделью псевдо-второго порядка, что свидетельствует о значительном влиянии химических превращений на адсорбционный процесс. Адсорбционное равновесие достигается образцами в течение 3-6, 60-75, 120-180 мин по отношению к ионам Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} соответственно. При этом период полуадсорбции всех ионов составляет менее 2-5 мин, что свидетельствует о высокой скорости адсорбции при малой степени насыщения. Выявлено влияние пленочной диффузии на поглощение ионов Cs^+ адсорбентом Zr-2-2, в то время как на адсорбцию Cs^+ образцом Zr-2-4 оказывают влияние оба диффузионных процесса. При этом внутричастичная и пленочная диффузия не являются лимитирующими стадиями адсорбции.

Установлено, что адсорбция ионов Cs^+ протекает преимущественно в результате ионообменного взаимодействия с магний-аммоний фосфатом с образованием CsMgPO_4 , при этом для образца Zr-2-4 также наблюдается менее активное ионообменное поглощение фосфатом циркония. Для ионов Sr^{2+} и Co^{2+} выявлено параллельное протекание ионного обмена с MgNH_4PO_4 и гетерогенного химического взаимодействия с $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (только для Co^{2+}), с образованием низкорастворимых средних фосфатов стронция и кобальта. Средний фосфат кальция не проявляет адсорбционной активности к ионам Sr^{2+} в виду малой разницы в растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ПР 10^{-29}) и $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (ПР 10^{-31}).

Выявлено незначительное (до 5,0-16,0 %) снижение адсорбционной активности образцов по отношению к ионам Cs^+ в кислых средах, связанное с положительным зарядом поверхности адсорбентов при $\text{pH} < 7,5$ (Zr-2-4) - 8,1 (Zr-2-2). Влияние pH в большей степени выражено для образца Zr-2-4, что обусловлено сдвигом равновесия ионообменного взаимодействия с фосфатом циркония влево. Адсорбционная емкость образцов по отношению к ионам Sr^{2+} и Co^{2+} остается постоянной в диапазоне pH 3,0-9,0 (таблица).

Присутствие в качестве фонового электролита 0,1 М NaCl не оказывает влияние на эффективность извлечения ионов Sr^{2+} и Co^{2+} адсорбентами Zr-2-2 и

Zr-2-4, а также ионов Cs^+ образцом Zr-2-2 (таблица). Повышение концентрации ионов Na^+ до 1,0 М сопровождается незначительным (1,5-13,0 %) снижением адсорбционной активности (Ca, Mg)-Zr фосфатов. Значения адсорбционной емкости образца Zr-2-4 к ионам Cs^+ на фоне Na^+ уменьшается в 2,5-6,0 раз, что обусловлено конкуренцией между ионами при взаимодействия с фосфатом циркония. Введение ионов Ca^{2+} (0,01 М и 0,1 М CaCl_2) сопровождается снижением эффективности извлечения ионов Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} в 1,1-29,0 раз, в большей степени выраженном для Cs^+ . В присутствии ионов Ca^{2+} наблюдается трансформация MgNH_4PO_4 и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ в средний фосфат кальция, который не проявляет адсорбционной активности к ионам Cs^+ и Sr^{2+} . Снижение эффективности извлечения ионов Co^{2+} на фоне CaCl_2 связано со сдвигом равновесия гетерогенного химического взаимодействия ионов с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ влево. Важно отметить высокую селективность образца Zr-2-2 по отношению к ионам Cs^+ и Co^{2+} в морской воде (SW) с общим солесодержанием 35,0 г/л.

Таблица. Адсорбционно-селективные свойства (Ca, Mg)-Zr фосфатов

Образец	pH 3,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	0,1 М NaCl	1,0 М NaCl	0,01 М CaCl_2	0,1 М CaCl_2	SW 35 г/л
Адсорбционная емкость к ионам Cs^+ , мг/г									
Zr-2-2	208,6	214,6	219,1	215,0	208,4	191,0	114,3	7,2	201,5
Zr-2-4	52,0	59,2	62,1	56,6	25,7	10,8	16,5	4,3	15,7
Адсорбционная емкость к ионам Sr^{2+} , мг/г									
Zr-2-2	161,5	161,4	161,6	162,4	162,0	137,9	107,0	36,2	62,6
Zr-2-4	109,0	107,5	108,8	108,4	111,7	88,5	83,7	39,0	41,3
Адсорбционная емкость к ионам Co^{2+} , мг/г									
Zr-2-2	264,6	262,7	262,6	—	264,4	260,8	259,8	239,6	225,4
Zr-2-4	132,2	133,7	132,3	—	134,3	117,6	117,6	56,4	85,7

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности практического применения Zr-содержащих адсорбентов на основе средних Ca-Mg фосфатов для извлечения ионов Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} из водных сред в широком диапазоне pH и в присутствии ионов Na^+ , а также ионов Cs^+ и Co^{2+} в морской воде.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, Российская Федерация
Morgandvs37@gmail.com

В процессе получения различных веществ необходимо использовать как можно более чистые исходные реактивы. Использование соединений с различными примесями может привести к порче готового продукта и отрицательно повлиять на его характеристики. Очистка жидких и газообразных продуктов производится с применением разнообразных сорбентов.

В качестве сорбентов используют разнообразные вещества, которые должны обладать определенным набором параметров для каждого класса соединений, которые подвергаются очистке. К основным таким параметрам относятся химический состав и текстурные свойства. Например, для очистки водных сред от углеводов используют сорбенты, в которых активным компонентом являются металлы, в частности оксид железа [1].

Известно, что оксид железа возможно получить в достаточно чистом виде путем переработки отходов металлургической промышленности. С целью получения такого продукта в работе была произведена переработка железосодержащих отходов.

Суть работы заключалась в предварительном прокаливании исходного сырья для удаления легколетучих компонентов. Прокаливание производили при температурах 300, 500 и 1000 °С. Далее полученные образцы выдерживались в соляной кислоте при комнатной температуре, затем на водяной бане. Затем следовал процесс переосаждения из получившегося маточного раствора. В качестве осадителя использовался 25 % раствор аммиака. Выпавший осадок сушили при 85 °С для удаления лишней влаги. Просушенный осадок помещали в муфельную печь где прокаливали при 500 °С в течении 4 часов.

Полученные образцы исследовались с помощью таких физико-химических методов как рентгенофазовый анализ, низкотемпературная

адсорбция/десорбция азота, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ. Рентгенофазовый анализ показал, что в образцах обработанных соляной кислотой содержится большое количество оксида железа (рисунок 1), однако на рентгенограммах присутствуют пики, отвечающие за примеси.

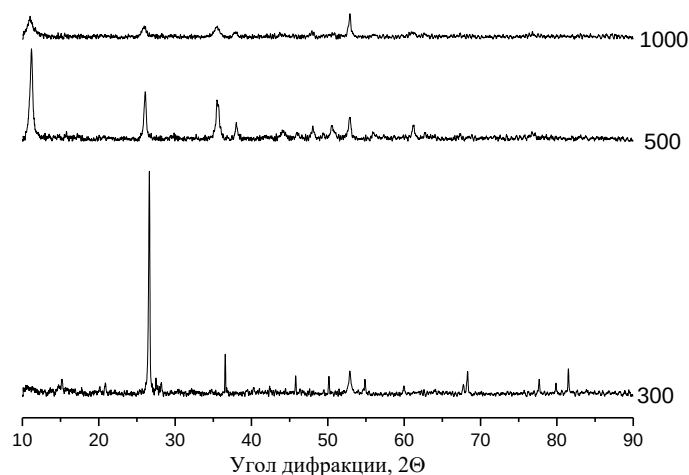


Рис. 1. Рентгенограммы образцов обработанных соляной кислотой и прокаленных при температурах указанных на рисунке

Количество примесей было определено энергодисперсионным анализом и составило до 10,13 %. После процесса переосаждения количество примесей сократилось в несколько раз и максимально составило 2,8 %. Величина площади удельной поверхности синтезированных образцов составила $15 \pm 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$. Микрофотографии показали, что поверхность образца является достаточно развитой и представлена агломератами сферических частиц. Полученные в работе образцы ввиду их достаточной чистоты и текстурных характеристик могут быть использованы в качестве сорбентов для очистки водных сред от различных загрязнителей в виде углеводов.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение No 075-15-2024-481.

Литература

1. Рубанов Ю. К., Токач Ю. Е., Иванов А. С., Аркатова И. И., Фундаментальные исследования (2014), №. 11, С. 1692.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА С ЗАДАНЫМ ФОРМ-ФАКТОРОМ

Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Смирнов Е.П., Афинеевский А.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Российская Федерация
nata_salnikova@list.ru*

С целью глубокой переработки природного газа используют целый ряд гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов и их оксидов [1-3]. При этом соединения серы (содержание которых в природном газе может достигать до 3000 ppm) являются сильнейшими каталитическими ядами и способны в короткие сроки снизить активность катализатора на 90%.

В настоящее время на российских катализаторных заводах цинковый поглотитель выпускают лишь в форме экстрадата, в то время как в технологических регламентах крупных заводов производства минеральных удобрений должен использоваться гранулят. Основной проблемой при производстве гранул из оксида цинка являются прочностные характеристики недостаточные для протекания процесса грануляции. Таким образом, задача создания технологии получения достаточно прочного гранулята цинкового поглотителя является актуальной задачей.

Методика синтеза гранулированного цинкового поглотителя заключалась в следующем: в роliko-кольцевую вибромельницу помещали исходный оксид цинка, с удельной поверхностью около 5 м²/г и карбонат аммония в соотношении 5:1. Время механообработки смеси составляло 5 минут, этого времени достаточно, чтобы полностью усреднить массу с получением аммиаката цинка. Разложение аммиаката цинка проводили при 200 °С до постоянной массы. Таким образом оксид цинка имел удельную поверхность порядка 47,5 м²/г. Синтезированный оксид цинка смешивали с навеской выбранной добавки (NaHCO₃) и проводили керамический синтез до полного усреднения массы. Далее проводили грануляцию с помощью тарельчатого лабораторного гранулятора, увлажняя массу до формуемой влажности [4]. Полученные гранулы сушили при 100 °С поднимая температуру со скоростью не более 1 °/мин,

выдерживали в течении 2 часов до постоянной массы, и прокаливали при 350 °С в течении 2 часов (скорость подъёма температуры 2 °/мин).

На рис. 1 представлены данные о распределении компонентов по объёму гранулы до и после процесса осернения.

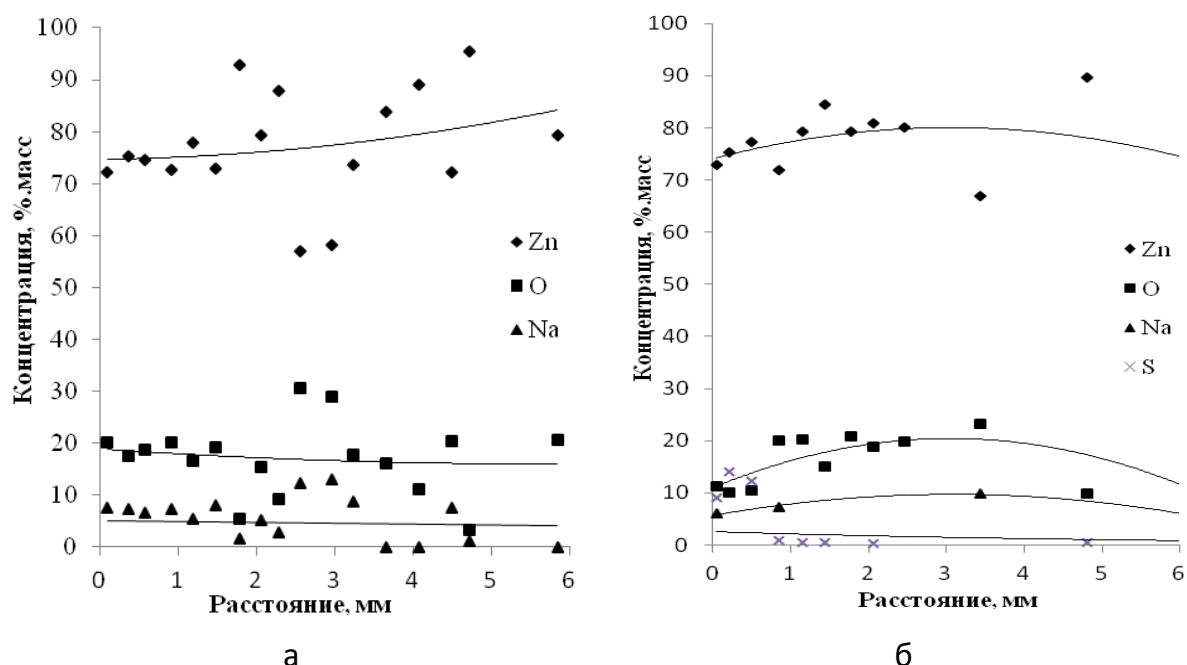


Рис. 1. Распределение компонентов по объёму: а - для исходной гранулы хемосорбента; б - для гранулы хемосорбента после процесса осернения

Гранулят ZnO с добавлением NaHCO_3 подвергали осернению путём взаимодействия хемосорбента с H_2S и CS_2 .

Было установлено, что при использовании сероуглерода скорость осернения выше, что, очевидно приводило и к большей степени осернения: $33 \pm 2\%$. Напротив, реакция с сероводородом протекала медленнее, а получаемые значения не превышали $26 \pm 1\%$.

В результате проведённого исследования было выявлено положительное влияние добавок солей щелочных металлов на прочностные характеристики гранул хемосорбента. Полученные данные показывают, что наиболее подходящей является добавка гидрокарбоната натрия в количестве 2% масс. В этом случае прочность исследуемых образцов гранулята достигает 144 Н.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025.

Литература

1. Пинаева Л.Г., Носков А.С. Современный уровень катализаторов и технологий для переработки природного газа в синтез-газ. Кат. в пром. 2021. Т. 21. №. 5. С. 308-330.
2. Куличков А.В., Сладковский Д.А., Кузичкин Н.В., Лисицын Н.В. Перспективные направления переработки природного газа. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2014. №. 23. С. 48-51.
3. Минюкова Т.П., Хасин А.А., Хасин А.В., Юрьева Т.М. Направленный синтез медьсодержащих катализаторов переработки синтез-газа. Новосибирск: Издательство Сибирского отделения РАН. 2019. 138 с.
4. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Некоторые закономерности механохимических взаимодействий в оксидных порошках. Стекло и керамика. 2014. №. 1. С. 11-16.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА НАНОПРОВОДОВ ИРИДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ

Сыромятников А.Г., Клавсюк А.Л., Салецкий А.М.

МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия
ag.syromyatnikov@physics.msu.ru

Развитие технологий создания металлических атомных проводов и изучение их свойств в последнее время стало одним из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных исследований [1]. Привлекательность атомных проводов связана с их уникальными свойствами. Поэтому изучение условий формирования, упорядочения и стабильности атомных проводов является сегодня одной из актуальных задач.

Существует множество способов получения атомных проводов. Однако, для промышленного производства электронных устройств наиболее подходящим способом создания металлических атомных проводов на различных поверхностях является их эпитаксиальный рост. Ранее было продемонстрировано, что таким образом можно получить упорядоченные и однородные по размерам атомные провода с высокой плотностью [1].

Впервые формирование нанопроводов иридия на поверхности Ge(001) было исследовано с использованием теории функционала плотности и кинетического метода Монте-Карло [2]. Было обнаружено, что адатомы иридия погружаются в поверхностный слой. В нем же и происходит их диффузия. Были описаны основные диффузионные события, определяющие формирование атомных проводов и их форму. Обнаружена анизотропия диффузии атома иридия в поверхностном слое Ge(001). Выявлено, что отталкивание между атомом иридия и димером иридия приводит к формированию нанопроводов, состоящих из димеров, расположенных через один атомный ряд. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Финансирование и благодарности

При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского

государственного университета им. М. В. Ломоносова (НИВЦ МГУ). Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-22-00051).

Литература

1. Сыромятников А.Г., Колесников С.В., Салецкий А.М., Клавсюк А.Л. "Формирование и свойства металлических атомных цепочек и проводов" *УФН* **191** 705–737 (2021)
2. А. Г. Сыромятников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк. Моделирование процесса формирования нанопроводов Ir на поверхности Ge(001). *Письма в ЖЭТФ* **120**, 273–278 (2024).

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ АЗОТА НА НАНО-УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ ВЕРХОВОГО ТОРФА ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ

Макаревич Н.А.^{1,2}, **Богданович Н.И.**², **Зубов И.Н.**³, **Третьяков С.И.**²

¹ Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь»,
220000, Минск, Беларусь nikma@tut.by

² Северный (Арктический) федеральный университет имени
М.В. Ломоносова (САФУ), 163002 Архангельск, Россия
n.bogdanovich@narfu.ru; s.tretiakov@narfu.ru

³ ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения
Арктики имени акад. Н.П. Лаверова УрО РАН (ФИЦКИАУрОРАН),
163002 Архангельск, Россия
zubov.ivan@fciarctic.ru

Модифицированные формы торфа как продукта второго поколения, не только как источника тепловой энергии имеют очень широкую область применения. На Европейском Севере РФ и в частности, в Архангельской области, широкое распространение имеют болота верхового типа, торфяная залежь которых характеризуется высокой степенью однородности по ботаническому составу, низкой степенью разложения и малой зольностью. В состав этой культуры входят компоненты целлюлозы (до 12%), лигнина (до 18%) и ценные, экстрагируемые органическими растворителями вещества – высшие производные (C₂₀-C₃₃) n-углеводородов (до 22%) асфальтены (до 5%). Эти вещества представляет исключительный интерес как для создания новых материалов, так и технологий нового поколения – «biorefinery». Стимулом для получения высоко активных углей АУ выступают современные технологические разработки эффективных устройств для накопления и дальнейшего использования электрической энергии – электрохимические суперконденсаторы ЭХСК

Процессы адсорбции и десорбции различных веществ из газовой и жидкой сред на АУ сопровождаются выделением и поглощением тепла, следовательно, требуется учет термодинамических изменений в таких конденсированных системах. Изучение термодинамических характеристик адсорбционных систем является важной и актуальной научной задачей [1].

Новые технологии требуют разработки современных кинетических и термодинамических подходов. Торф, древесина, плодовые, злаковые и пр. растительные культуры, как природные объекты возобновляемого сырья, имеют общее сходство в химическом составе (лигно-целлюлозные компоненты) и близкую биологическую природу. Поэтому к этим природным объектам и материалам, изготавливаемых на их основе, может быть применен единый термодинамический подход при рассмотрении их структурных и физико-химических свойств.

В настоящем сообщении рассмотрен алгоритм расчета основных термодинамических характеристик по единственной экспериментальной изотерме адсорбции азота на АУ [2], полученном из верхового торфа методом термохимической активации с NaOH и удельной поверхностью S_{sp} пор около 2350 м²/г и суммарным объемом пор 1.44 см³/г, в структуре которых преобладают микропоры (0.8-1.2 нм) 78%.

В качестве адсорбата выбран азот, поскольку именно этот газ в настоящее время используется как основной маркер при определении удельной поверхности и пористости адсорбентов практически во всех мировых низкотемпературных фирменных анализаторах, включая анализатор *ASAP 2020 MP* (*Micromeritics.USA*), на котором была изучена адсорбционная структура нанопористого адсорбента НАУ верхового торфа. Удивительно, но в литературных источниках данные по термодинамике низкотемпературной адсорбции азота на НАУ нами не обнаружены. Несомненно, данное исследование имеет теоретический и практический интерес.

Алгоритм расчета изостерической дифференциальной мольной теплоты адсорбции q и изостерической дифференциальной энтропии адсорбционной системы S [2], [3] проведен в модельных приближениях: Генри (Hn), Ленгмюр (L), Брунауэр-Эммет-Теллер (BET), Аранович (Ar) по уравнениям “чистых” изотерм дифференциальных изостерических теплот адсорбции q^c . Учтены принципиальные допущения, с которыми выведены изотермы адсорбции.

На примере идеальной (Hn), монослой (L) и двух полислойных (BET , Ar) моделей адсорбции по равновесным адсорбционным характеристикам a_m , C_{eq}

(конст. хим. равн.) и S_{sp} рассчитаны термодинамические характеристики q_{st} , S_{st} в системе адсорбат (N_2) – адсорбент (АУ) по единственной изотерме адсорбции (Рис.1).

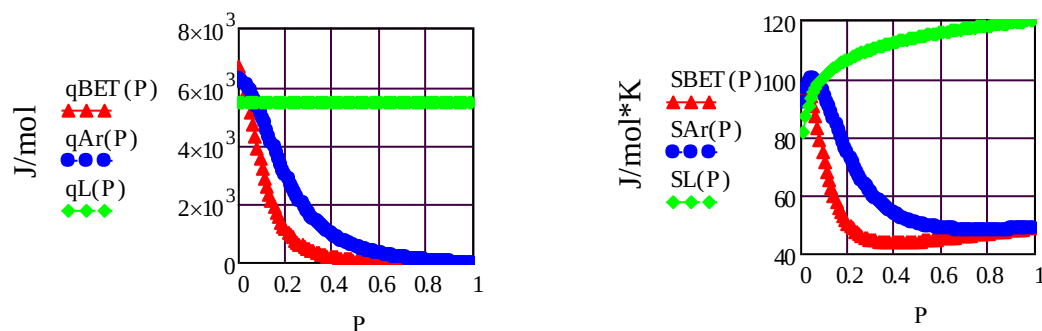


Рис.1. Изотермы изостерической дифференциальной теплоты адсорбции q и изостерической энтропии адсорбционной системы S в модельных приближениях L , BET , Ar .

В докладе обсуждаются особенности функциональных зависимостей q_{st} , S_{st} от давления (p , p/p_s), полученные по единственной изотерме адсорбции и показана возможность сравнения этих термодинамических характеристик с зависимостями q_{st} , S_{st} от адсорбции (a), получаемыми по традиционному алгоритму из двух или нескольких экспериментальных изотерм адсорбции [1].

Литература

1. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. Термодинамика адсорбции метана в микропористом углеродном адсорбенте на основе полимерной композиции // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021, т.57, №5, с. 469-476.
2. Макаревич Н.А. Дифференциальные теплоты адсорбции в моделях полислойной адсорбции//Журн. физ. химии. 1992, т.66. №5, с.1288-1295.
3. Макаревич Н.А. Межфазная граница «газ-жидкость-твёрдое тело»: монография-Архангельск: САФУ, 2018. - 411с.

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ И DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

***Серебров Е.И., Белов Д.В., Беляев С.Н.,
Сороколетова Н.А., Арсентьев С.С.***

*Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики
имени А.В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород, 607600
e.serebrov@ipfran.ru*

Медь и ее сплавы широко применяются в машиностроении, электронике и химической промышленности. Однако тонкая оксидная пленка на ее поверхности обеспечивает ограниченную защиту и медь может подвергаться коррозии под действием коррозионно-активных агентов. Для антикоррозионной защиты меди и ее сплавов широко применяются гетероциклические ингибиторы, содержащие атомы серы или азота. Одним из таких широко применяемых ингибиторов коррозии меди является 1,2,3-бензотриазол (БТА). Однако, механизм ингибирования коррозии и биокоррозии меди и ее сплавов до сих пор остается дискуссионным. Традиционными считаются два пути ингибирования коррозии – путем адсорбции и хемосорбции БТА по поверхности металла с образованием защитной пассивной пленки.

В ходе работы были получены пленки БТА на поверхности меди в кислой (БТА-H^+), щелочной (БТА-OH^-) и нейтральной ($\text{БТА-H}_2\text{O}$) средах. Как показали исследования, при обычных условиях и при нагревании на меди в нейтральных и щелочных растворах формируется плёнка поверхностно-ассоциированных соединений ($\text{Cu-БТА}_{\text{пов}}$). В щелочных средах на поверхности меди присутствуют оксидно-гидроксидные соединения, количество которых увеличивается с ростом температуры. При этом адсорбция молекулярной формы (БТА) и ионизированной формы (БТА^-) на участках металла, покрытых оксидами, происходит быстрее и более эффективно. Нами получены и проанализированы КР-спектры адсорбционных и поверхностно-ассоциированных комплексов меди и БТА. Для установления природы типа связывания гетероциклической молекулы с атомами поверхности меди в поверхностно-ассоциированных комплексах $\text{Cu-БТА}_{\text{пов}}$, мы провели расчет

электронных структур систем с применением теории функционала плотности (DFT). Кроме этого нами были получены КР-спектры оптимизированных молекул и был проведен сравнительный анализ экспериментальных и теоретических данных.

Результаты DFT-расчётов демонстрируют, что из всего набора КР-спектров, полученных DFT-методом, лучшая сходимость с экспериментальными данными наблюдается для следующих систем (рис. 1, рис. 2, рис. 3, рис. 4, рис. 5):

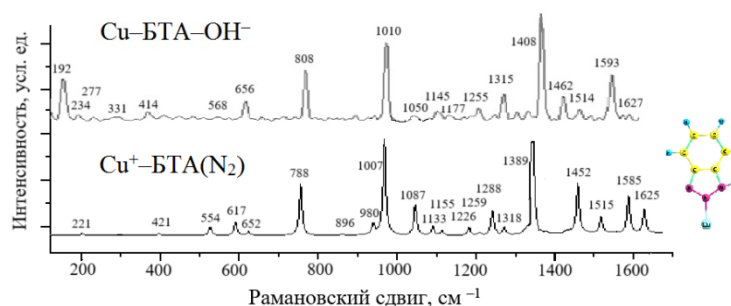


Рис. 1. Cu-BTA-OH^- – $\text{Cu}^+\text{-BTA(N}_2\text{)}$.

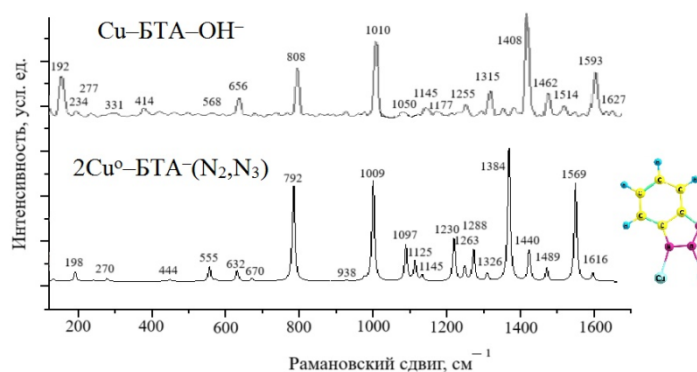


Рис. 2. Cu-BTA-OH^- – $2\text{Cu}^0\text{-BTA}^-(\text{N}_2, \text{N}_3)$.

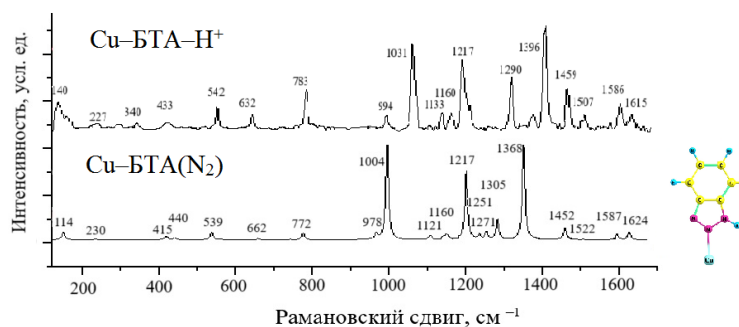


Рис. 3. Cu-BTA-H^+ (нагрев) – $\text{Cu}^0\text{-BTA(N}_2\text{)}$.

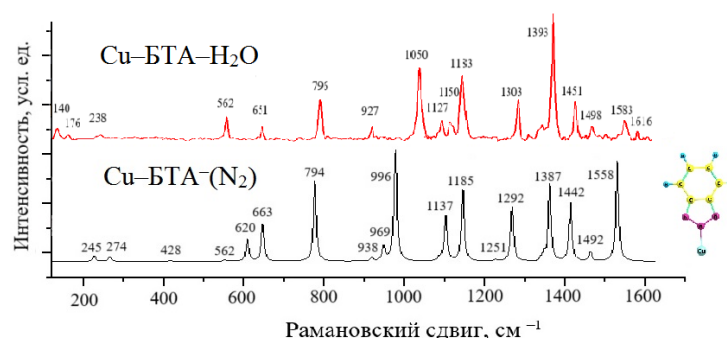


Рис. 4. Cu-BTA-H₂O (нагрев) – Cu⁰-BTA⁻(N₂).

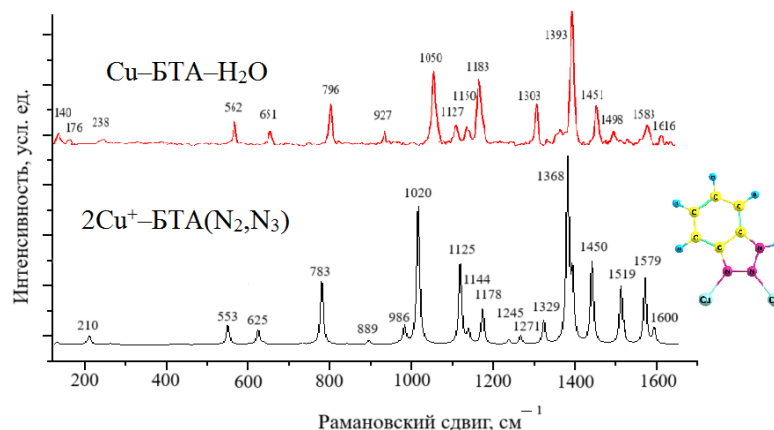


Рис. 5. Cu-BTA-H₂O (нагрев) – 2Cu⁺-BTA(N₂,N₃).

Как показали результаты сравнительного анализа, среди монокоординированных систем наиболее близкими являются Cu⁰-BTA(N₂), Cu⁺-BTA(N₂) и Cu⁰-BTA⁻(N₂). Эти комплексы экспериментально реализуются в системах Cu-BTA-H⁺, Cu-BTA-OH⁻ и Cu-BTA-H₂O при нагревании.

В работе показано, что адсорбция БТА на поверхности меди происходит в молекулярной и анионной формах. Впервые на основе DFT моделирования и анализа экспериментальных КР-спектров установлены геометрии адсорбционных и поверхностно-ассоциированных соединений Cu-БТА.

Литература

1. Belov D.V., Belyaev S.N., Arsenyev S.S., Sorokoletova N.A., Serebrov E.I., Radishchev D.B. A Study of Adsorption Forms of 1,2,3-Benzotriazole on the Surface of Copper by the Methods of Raman Spectroscopy and DFT Modeling // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2024. V. 60. №. 6. P. 89–120. <https://doi.org/10.1134/S2070205124702587>
2. Antonijevic M., Petrovic M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. № 3. P.1. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
3. Petrović M., Antonijević M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. № 10. P.1027. Period 2008–2014. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)05053-8)
4. Žerjav G., Milošev I. // Corros. Sci. 2015. V. 98. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.023>.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ ИЗ ВОЗДУХА ПОМЕЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ, МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ

Воробьёва М.Ю.^{1,2,3}, Зуев Б.К.^{1,3}, Философов Д.В.^{2,3}

¹ *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*

² *Международная межправительственная организация
Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ),*

141980, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри д.6, Россия

³ *Федеральное образовательное учреждение высшего образования Московской области Международный университет природы, общества и человека “Дубна”,
141982, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская д.19, Россия
vmu.chemist@mail.ru*

В помещениях, где проводятся сложные технологические операции или прецизионные измерения, необходим контроль органических веществ, которые могут адсорбироваться на поверхности и влиять на результат измерений и технические характеристики выпускаемой продукции. В настоящее время насчитывается более сотни различных методов анализа поверхности, которые отличаются между собой способами воздействия и регистрацией вторичного сигнала [1]. Как правило, эти методы локальны, большинство из них требуют сравнительно больших площадей для размещения аппаратуры и проведения анализа поверхности материалов в вакууме. Кроме того, не позволяют получать информацию об интегральной загрязненности исследуемого объекта, а значит, невозможно охарактеризовать всю поверхность.

Обозначенные проблемы ставят перед исследователями новые задачи по разработке и усовершенствованию аналитических методов определения органических соединений, адсорбированных на поверхности твёрдых тел.

Для решения этой проблемы в работе предлагается применение метода окситермографии. В основе метода лежит программируемый нагрев анализируемого образца в потоке чистого атмосферного воздуха, содержащего точно известное количество кислорода, с непрерывным фиксированием

динамики изменения химического состава газа на выходе высокотемпературного реактора с катализатором на выходе из реактора [2].

Реализация предлагаемого подхода осуществлялась в двух различных лабораториях. В качестве твёрдых материалов взяты прямоугольные металлические пластины платины и палладия размерами 10*20*0.23 мм. Оценивалось также фоновое содержание прободержателя – кварцевой лодочки. Апробация проходила следующим образом. Первоначально проводится очистка поверхности анализируемого образца от остаточных адсорбированных органических соединений. Далее образец в открытой чашке Петри в течение определённого времени (от 10 минут и до 34 суток) находится на воздухе исследовательской среды. По истечению установленного времени подается в высокотемпературный реактор, через который прокачивается смесь газа с заранее заданным парциальным давлением кислорода (в данном случае – чистый атмосферный воздух от генератора чистого воздуха). При вводе образца в выбранную высокотемпературную зону реактора в потоке кислорода происходит окисление органических соединений, содержащихся на поверхности образца.

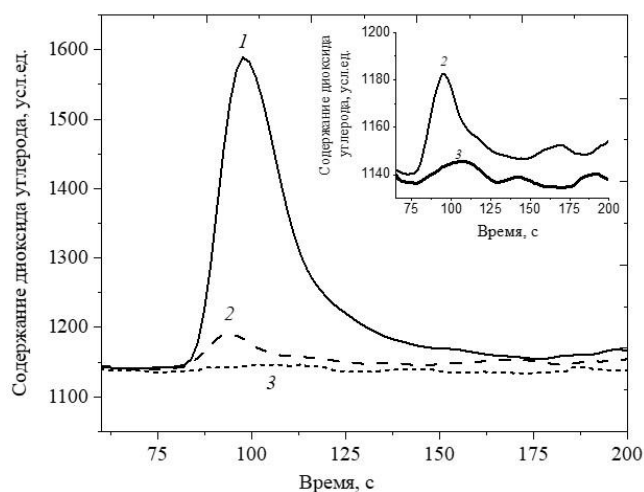


Рис.1. Кинетические кривые образования диоксида углерода при окислении органических соединений с поверхности платины: 1 — пассивная адсорбция в течение 7 сут, 2 — пассивная адсорбция в течение 3 ч, 3 — пассивная адсорбция в течение 10 мин.

Аналитическим сигналом служит величина положительного пика выделившегося диоксида углерода в результате протекающих реакций

окисления (Рис.1). Результаты анализа получаются в виде кинетических кривых (окситермограммы) - зависимости образования диоксида углерода от времени температурно-программируемого процесса. По величине пика выделения диоксида углерода, используя градуировочную зависимость, судят о количестве органического вещества.

Таблица 1. Содержание (мкг/см^2) адсорбированного углерода на поверхности твёрдых тел в аудитории Университета “Дубна” и Объединенного института ядерных исследований (*курсив*), полученное методом окситермографии

Образец	Время адсорбции									
	10 мин	1 ч	3 ч	1 день	2 сут	3 сут	5 сут	7 сут	14 сут	34 дня
Кварц	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Платина	< ПО	19 ± 2	20 ± 2	55 ± 8	79 ± 9	100 ± 9		272 ± 14	516 ± 16	517 ± 17
	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО		14 ± 1	35 ± 3	78 ± 8
Палладий	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	9 ± 1	13 ± 2	28 ± 3	80 ± 7
	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО		< ПО	< ПО	24 ± 3

*ПО – предел обнаружения.

Выявлено, что количество адсорбированного вещества зависит от состояния и структуры поверхности. Показано, что метод позволяет условно оценить степень чистоты помещения. Количество органических соединений, которое возможно определить на 1 см^2 поверхности твердых материалов данным методом составляет порядка 60-70 монослоёв.

Литература

1. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. С. 564.
2. Зуев Б.К. Способ окситермографии. Патент РФ № 2411509. Заявка № 2010101137 от 15.01.2010, опубл. 10.02.2011.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ Al_2O_3 НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ

*Покровская Е.А., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.,
Смирнов Е.П., Шахов Д.С.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Шереметевский проспект, д. 7, Иваново, Россия*

lispokr@yandex.ru

В качестве активного компонента каталитических систем для восстановления D-глюкозы газообразным водородом часто используются никелевые [1-3] или рутениевые катализаторы [4,5]. Однако экспериментальные данные показывают, что наиболее активным металлом при восстановлении молекул, содержащих карбонильную группу, является медь [6]. Кроме того, известно, что текстурные параметры каталитических систем оказывают значительное влияние на адсорбционные свойства катализатора, а, следовательно, и на его активность и селективность [7]. Поиск новых методов синтеза каталитических систем является актуальной задачей. Цель настоящей работы – изучение синтеза эффективных медных катализаторов (нанесённых на α - и γ - Al_2O_3 с использованием медно-аммиачно-карбонатных растворов) для гидрирования D-глюкозы.

В таблице 1 приведён состав исследованных в работе каталитических систем.

Таблица 1. Исследуемые каталитические системы

Образец	Концентрация МАКР, г(Cu)/л	Носитель	Элементы, масс.%		
			Cu	Al	O
#1	103,39	-	20,11	-	79,89
#2	51,69	γ - Al_2O_3	17,65	41,22	41,13
#3	34,46	γ - Al_2O_3	5,93	49,85	44,22
#4	25,85	γ - Al_2O_3	5,82	49,06	45,12
#5	51,69	α - Al_2O_3	5,52	49,46	45,31
#6	34,46	α - Al_2O_3	3,19	50,80	46,01
#7	25,85	α - Al_2O_3	3,10	50,86	46,04

Для полученных каталитических систем (таблица 1) исследованы основные текстурные свойства и активности. Основное внимание уделено образцам #1, #4 и #5, поскольку в ходе экспериментов они продемонстрировали наиболее высокие наблюдаемые скорости реакции восстановления D-глюкозы.

Установлено, что кристаллическая структура подложки оксида алюминия оказывает существенное влияние на температуру разложения нанесённой соли меди. Основной карбонат меди, нанесённый на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, разлагается аналогично чистой соли. При использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и доведении образца до постоянной массы после термической обработки при 700 °С – рефлексов, отвечающих за оксид меди на рентгенограммах, не обнаруживалось, а сам катализатор не менял характерной бирюзовой окраски. Из анализа морфологии можно заключить, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ взаимодействует гораздо сильнее с оксидом меди, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Анализ изотерм адсорбции показывает, что в образцах #4 и #5 присутствуют в основном мезопоры, причём распределение пор по диаметру смещено к границе 2 нм, тогда как в скелетной меди максимум распределения пор смещён к границе с макропорами. На всех изотермах присутствует резкий рост величины адсорбции при низких концентрациях азота, что говорит о наличии относительно небольшого числа микропор в образце. Объём пор с радиусом меньше 94,6 нм для образцов #1, #4 и #5 составили соответственно 0,018, 0,30 и 0,077 см³/г.

С помощью экспериментальных данных установлено, что наиболее предпочтительная температура восстановления меди – 310 °С. Можно предположить, что до 310 °С растёт степень восстановления меди, но ещё не начинается процесс её активной агломерации в восстановительной среде.

За активность катализатора в реакции восстановления D-глюкозы принимали среднюю скорость реакции, так как порядок реакции во всех случаях был близок к нулевому (таблица 2). Основные параметры наблюдаемой активности каталитических систем, исследуемых в работе, приведены в таблице 2.

Из всех рассмотренных образцов наилучшую активность показал образец #4, который, тем не менее, незначительно превосходит катализатор #1 (без

носителя) в абсолютных величинах, то есть без учёта массы металла. Все остальные катализаторы с носителем в абсолютных величинах менее активны, чем образец #1. Однако при учёте массы нанесённого металла ожидаемо почти все полученные нанесённые катализаторы превосходят массивный. При этом образец #4 всё равно оказывается самым активным.

Таблица 2. Основные параметры активности каталитических систем при восстановлении d-глюкозы (30 °C, 0,1 МПа)

Образец	$r, \text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{кат})$	$r, \text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}(\text{Cu})$	Порядок реакции	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	ОКР, нм
#1	0,61±0,07	3,0±0,3	0,1±0,1	82,1±1,1	2,2±0,5
#2	0,34±0,04	1,9±0,2	0,1±0,1	206,0±2,0	2,9±0,6
#3	0,43±0,05	7,3±0,8	0,0±0,1	226,4±2,9	3,0±0,6
#4	0,70±0,08	11,9±1,3	0,1±0,1	243,2±4,0	5,9±1,2
#5	0,62±0,07	11,3±1,2	0,0±0,1	33,4 ± 0.2	7,5±1,6
#6	0,37±0,04	11,8±1,3	0,0±0,1	55,1 ± 0.2	7,3±1,5
#7	0,31±0,03	10,2±1,1	0,0±0,1	57,5 ± 0.2	7,3±1,5

Финансирование и благодарности

Литература

1. Wang B., Cai W., Liu H., Zhang R., Jia W., Zhang J., Peng L. // Energy & Fuels. 2024. **V. 38**. № 9. P. 7941.
2. Elliot D.C., Peterson K.L., Muzatko D.S., Alderson E.V., Hart T.R. // Appl. Biochem. Biotechnol. 2004. **V. 115**. P. 807.
3. Ahmed M.J., Khadom A.A., Kadhum A.A.H. // Eur. J. Sci. Res. 2009. **V. 30**. № 2. P. 294
4. Esposito S., Silvestri B., Russo V., Bonelli B., Deorsola F. A., Vergara A., Aronne A., Di Serio M. // ACS Catalysis. 2019. **V. 9**. №. 4. P. 3426.
5. Aho A., Roggan S., Simakova O., Salmi T., Murzin D. // Catalysis Today. 2015. **V. 241**. P. 195.
6. Ranu B.C., Dey R., Chatterjee T., Ahammed S. // ChemSusChem. 2012. **V. 5**. № 1. P. 22.
7. Чоркендорф И., Наймантсведрайт. Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2010. 599 с.

ВОЛОКНИСТЫЕ БАКТЕРИЦИДНЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ

Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Старкова Г.А.

*ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»,
614990, г. Пермь, Пермский край, Комсомольский проспект, 29
elenafarb@gmail.com*

Работа посвящена исследованию по созданию волокнистого углеродного сорбента, модифицированного наночастицами меди и серебра, который может быть использован в процессах обеззараживания воды, воздуха и в медицине. В качестве носителя использована активная угольная ткань (АУТ). Частицы нанодисперсного серебра и меди применяются в качестве эффективных противогрибковых, антимикробных и дезинфицирующих препаратов. Серебро и медь могут использоваться в очень малых концентрациях без потери антимикробных свойств и с минимальным токсическим воздействием на организм. Исследования, проведенные ранее, показали, что чувствительность патогенных и непатогенных микроорганизмов к воздействию ионов серебра неравноценна. Согласно одной из общепринятых гипотез, механизм действия нанодисперсного серебра на микробную клетку заключается в том, что его ионы поглощаются клеточной оболочкой. Клетка продолжает быть жизнеспособной, но при этом нарушается ее деление [1].

Частицы нанодисперсной меди, как и нанодисперсного серебра, обладают ярко выраженным бактериостатическим и бактериолитическим действием. Синтез стабильных монодисперсных форм наночастиц меди затруднен из-за склонности меди окисляться и агрегировать. Для решения этих проблем наиболее распространенным подходом является использование пространственно-ограниченных систем или носителей [2].

В качестве такого носителя в данной работе использована активированная углеродная ткань с большой площадью поверхности и малым диаметром волокна (обычно 10-20 мкм), что обеспечивает быстрое протекание процессов адсорбции. Микропоры располагаются перпендикулярно оси волокна, что делает их доступными с внешней поверхности материала и обеспечивает их большую кинетическую активность по отношению к сорбируемым веществам [3].

Мелкодисперсные частицы металла на поверхность АУТ наносили методом химического осаждения путём восстановления из водных растворов солей меди (II) и серебра боргидридом натрия NaBH_4 . Боргидрид натрия является кинетически активным восстановителем и стабилизатором, позволяющим проводить синтез наночастиц металлов при низких температурах. Для полного восстановления металла использовали избыток боргидрида натрия.

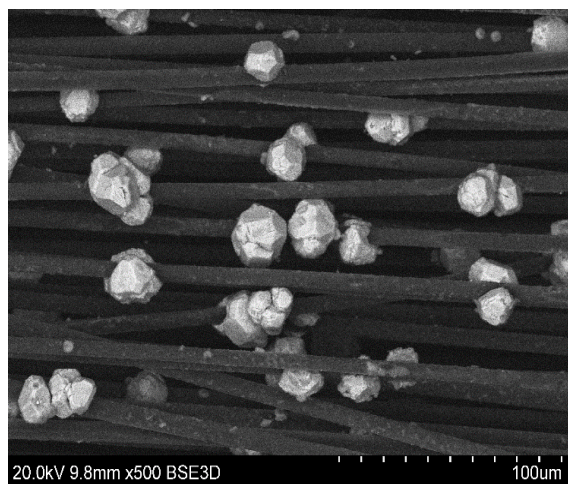
Изучали влияние природы мелкодисперсного металла на характер пористой структуры, бактерицидные и сорбционные характеристики получаемых образцов волокнистых сорбентов. Все характеристики приведены в таблице.

Таблица – Характеристики образцов хемосорбентов на основе АУТ

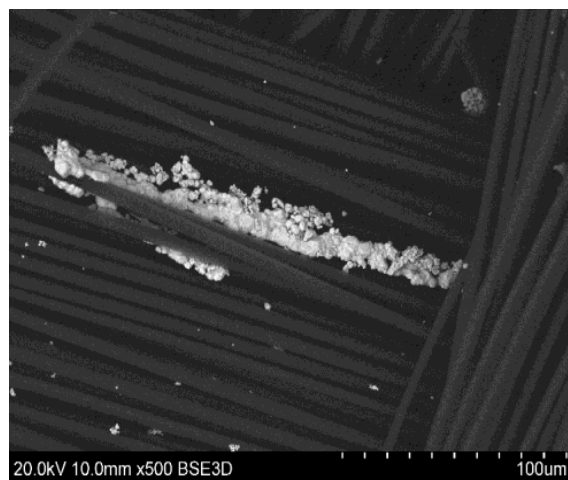
Образец	Характеристики пористой структуры					Адсорбционные свойства			
	$S_{\text{БЭТ}}^*$, $\text{м}^2/\text{г}$	W_0 , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{МИ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{МЕ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	X , нм	Е по МГ, мг/г	Кол-во погл. клеток, кл/г	Размер кристаллитов, мкм	Степень обезза- раж., %
АУТ	1105	0,55	0,44	0,16	0,63	207	-	-	-
АУТ- Cu	1065	0,50	0,42	0,10	0,60	220	$1,2 \cdot 10^7$	0,24-0,62	44
АУТ- Ag	1206	0,60	0,42	0,17	0,61	214	$1,16 \cdot 10^7$	4,4-115	53
АУТ Ag+Cu	1208	0,62	0,53	0,09	0,55	216	$1,4 \cdot 10^7$	14,9-36,2	68

* $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности по методу БЭТ; W_0 – предельный объем сорбционного пространства; $V_{\text{МИ}}$ – объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича; $V_{\text{МЕ}}$ – объем мезопор; X – полуширина щели микропор по методу Дубинина-Радушкевича; Е по МГ – адсорбционная емкость по метиленовому голубому.

Нанесение на поверхность АУТ мелкодисперсных частиц меди, серебра и их композиции не приводит к существенному изменению характеристик пористой структуры. Методом электронной микроскопии исследован характер распределения мелкодисперсных частиц металла на поверхности АУТ. Показано, что частицы мелкодисперсной меди при химическом восстановлении прикрепляются к волокнам АУТ, практически равномерно распределяясь по всей поверхности полотна. Частицы серебра располагаются скоплениями кристаллитов вдоль волокон.



а)



б)

Рис. Микрофотографии образцов АУТ модифицированных частицами:
а) меди; б) серебра (увеличение 500х),

Исследованы сорбционные и бактерицидные свойства полученных образцов модифицированной АУТ, показана их высокая чувствительность к клеткам микроорганизмов, которая сохраняется в течение длительного срока хранения. При этом АУТ, модифицированная частицами мелкодисперсной меди и серебра, сохраняет высокие сорбционные свойства по тестовому веществу метиленовому голубому.

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Центр наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» и научно-образовательного центра технологии сорбентов и катализаторов ПНИПУ.

Литература

1. Шурыгина И.А., Шурыгин М.Г. Перспективы применения наночастиц металлов для целей регенеративной медицины// Сибирское медицинское обозрение. 2018. № 4(112). С. 31-37.
2. Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Максимов А.С. Получение сорбционного материала с бактерицидными свойствами для использования в водоподготовке // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2012. № 14. С. 193–197.
3. Лысенко А.А. Перспективы развития исследований и производства углеродных волокнистых сорбентов // Химические волокна. 2007. № 2. С. 4–11.

ВЛИЯНИЕ АНИОНА В СОСТАВЕ СОЛИ МЕДИ (II) НА СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО ХЕМОСОРБЕНТА АММИАКА

Фарберова Е.А., Чащина Е.В., Тиньгаева Е.А., Ходяшев Н.Б.

*ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»,
614990, г. Пермь, Пермский край, Комсомольский проспект, д. 29
elenafarb@gmail.com*

Проблема очистки воздуха производственных помещений, а также защита органов дыхания работников от малых концентраций вредных веществ (в пределах 5-10 ПДК), которые могут содержаться в воздухе рабочей зоны, является актуальной. Её решение лежит в области разработки фильтрующе-поглощающего материала на основе активной угольной ткани (АУТ) [1].

Целью данной работы является исследование физико-химических закономерностей формирования сорбирующего слоя активного компонента на поверхности пористого носителя.

В качестве носителя использовали АУТ со следующими характеристиками: m – масса 1 квадратного метра АУТ 300 ± 30 г/м²; $S_{БЭТ}$ – площадь удельной поверхности по методу БЭТ 860 ± 26 м²/г; W_0 – предельный объем сорбционного пространства $0,49 \pm 0,01$ см³/г; $V_{ми}$ – объем микропор по методу Дубинина-Радushкевича $0,43 \pm 0,01$ см³/г; $\rho_{ист}$ – истинная плотность $1,96$ г/см³; $\rho_{каж}$ – кажущаяся плотность $0,54$ г/см³; Π – пористость 72 %; V_{Σ} – суммарный объем пор $1,30$ см³/г.

Эксперименты по способности АУТ поглощать жидкую воду и ее пары показали, что при относительном парциальном давлении паров воды 0,031 атм. (100% относительной влажности) объем поглощенных АУТ паров соответствует объему ее микропор. Данный факт можно объяснить тем, что кинетический диаметр молекул газообразной воды составляет около 0,3 нм, что меньше среднего размера микропор в образце АУТ (полуширина щели микропор 0,62 нм). Объем поглощенной жидкой воды в расчете на 1 г сорбента практически мало зависит от времени контакта ($0,64$ - $0,75$ см³/г). Интересно отметить, что

данный объем соизмерим с объемом макропор АУТ ($0,87 \text{ см}^3/\text{г}$). Полученные результаты свидетельствуют о гидрофобных свойствах поверхности волокон.

В качестве активных химических добавок выбраны хлорид и сульфат меди (II). Пропитку АУТ осуществляли растворами, содержащими сульфат меди(II), хлорид меди (II) и смесь сульфата и хлорида меди (II) в равных массовых соотношениях. Концентрация пропиточных растворов составляла 250 г/дм^3 в расчете на состав безводных солей. В получаемых образцах определяли содержание активного компонента, изменение параметров пористой структуры и статическую емкость по аммиаку.

Основные параметры пористой структуры (удельная площадь поверхности по методу БЭТ, предельный объем сорбционного пространства, объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича) для всех хемосорбентов снижаются по сравнению с их основой – АУТ. Наиболее существенные изменения наблюдаются при нанесении добавки хлорида меди и смеси солей.

Величины показателей пористой структуры (кроме объема мезопор) образцов хемосорбента с нанесенной добавкой сульфата меди (II) составляют порядка 67–71% относительно исходных образцов АУТ; для образцов с добавкой хлорида меди (II) – 39-47%; для образцов, пропитанных раствором, содержащим обе соли меди (II) – 55-59%. При анализе характера распределения объема пор по размерам установлено, что нанесение активных добавок, независимо от состава, снижает объем пор с полушириной щели микропор от 0,52 до 0,77 нм на 28 - 33%. В интервале полуширины щели микропор 1,1 - 1,4 нм снижение объема пор на 33% наблюдается для хемосорбента с добавкой хлорида меди (II) и композиционного хемосорбента. Для хемосорбента с нанесенной добавкой сульфата меди (II) объем в данном интервале изменяется в меньшей степени (на 20%).

Кристаллизация сульфата меди (II) из водных растворов протекает с образованием $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, с параметрами элементарной кристаллической ячейки: $a - 0,614 \text{ нм}$, $b - 1,074 \text{ нм}$, $c - 0,599 \text{ нм}$. При кристаллизации хлорида меди (II) из водных растворов образуется $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дигидрат хлорида меди (II), представляет собой кристаллы ромбической сингонии, обладающие

способностью сорбировать водяные пары из воздуха. Для элементарной ячейки CuCl_2 характерна моноклинная сингония с параметрами равными: $a - 0,685 \text{ нм}$, $b - 0,330 \text{ нм}$, $c - 0,670 \text{ нм}$.

Исследования поверхности образцов хемосорбентов с помощью сканирующего электронного микроскопа позволили определить характер и размеры кристаллитов наносимой добавки.

При нанесении сульфата меди (II) часть сорбционных пор блокируется крупными кристаллитами соли (1,29 - 746,0 мкм), что свидетельствует о кристаллизации сульфата меди (II) на поверхности АУТ. Размеры формирующихся кристаллитов хлорида меди (II) соизмеримы с размерами сорбционных пор. Это объясняет распределение добавки на их внутренней поверхности, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии.

Параметры пористой структуры хемосорбента, полученного с использованием композиционного пропиточного раствора, имеют среднее значение между таковыми для хемосорбентов с индивидуальными добавками (кристаллиты размером 0,244-1,510 мкм). Наибольшая статическая ёмкость по аммиаку получена для хемосорбента с добавкой хлорида меди, наиболее низкая – с композиционной добавкой.

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Центр наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» и научно-образовательного центра технологии сорбентов и катализаторов ПНИПУ.

Литература

1. Чашина Е.В., Фарберова Е.А., Ходяшев Н.Б. Исследование процесса импрегнирования АУТ раствором сульфата меди (II) // Тез. докл. Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика». Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2024. С.122-126.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ КАК СВЯЗУЮЩЕГО В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Першин Е.А.¹, Фарберова Е.А.¹, Цуканова А.Н.², Ходяшев Н.Б.¹

¹ ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»,

614990, г. Пермь, Пермский край, Комсомольский проспект, д. 29

² АО «Сорбент», 614042, г. Пермь, Пермский край, ул. Гальперина, д. 6
egorpershin96@gmail.com

Производство гранулированных активированных углей (ГАУ) заключается в формировании композиции, получаемой при смешении углеродсодержащего материала со связующим. Роль связующего заключается в формировании единой системы и образовании при высокотемпературной обработке жесткого каркаса, препятствующего разрушению гранул.

Промышленное производство традиционного связующего в технологии ГАУ – лесохимических смол – в настоящее время практически прекратилось, в связи с чем в качестве основы связующего выступают каменноугольные смолы. Каменноугольная смола как связующее обладает несколькими недостатками, ключевыми из которых являются высокая вязкость и значительное содержание коксового остатка, что затрудняет процесс формирования композиции, приводит к снижению реакционной способности гранул и закоксуыванию оборудования [1]. Исследования по применению каменноугольных смол в качестве связующего в технологии получения ГАУ представляют большой интерес, поскольку помогут разобраться в процессах, протекающих при термической обработке гранул, что в свою очередь, позволит снизить влияние недостатков связующего на технологические характеристики процесса получения ГАУ и их качество.

В данной работе проведено исследование образца каменноугольной смолы с применением различных методов анализа. Термогравиметрический метод анализа в инертной атмосфере в интервале температур 40-1000°C показал резкую потерю массы в диапазоне температур 220-470°C с последующим снижением выхода летучих продуктов при повышении температуры. Анализ летучих продуктов пиролиза образца каменноугольной смолы методом пиролитической газовой хроматографии показывает полное удаление летучих

веществ в интервале температур 500-600°C, при этом основу летучих продуктов составляют нафталин, инден, флуорен, антрацен, фенантрен, пирен, хризен и их различные производные.

Исследуемый образец каменноугольной смолы смешивался с пылью каменного угля марки ССОМ в соотношении, обеспечивающем формирование композиции методом экструзии. Полученные сырые гранулы проанализированы методом пиролитической газовой хроматографии. В результате анализа показано, что при температуре пиролиза 600°C появляются летучие продукты, основу которых составляют производные нафталина. В отличие от чистой смолы процесс выхода летучих веществ при пиролизе угольно-смоляной композиции заканчивается при 600°C.

Таким образом, процесс карбонизации ГАУ при использовании в качестве связующего каменноугольных смол должен проводиться при температурах, не превышающих 600°C, поскольку дальнейшее ее увеличение приведет к удалению остаточных летучих веществ, что в свою очередь, приведет к снижению характеристик пористого пространства (за счет повышения макропористости получаемого сорбента), а также прочности гранул. Температурный интервал карбонизации 500-600°C является наиболее оптимальным, т.к. позволяет сохранить необходимую для формирования пористой структуры долю летучих веществ и при этом будет способствовать формированию плотного углеродного каркаса.

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Центр наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» и научно-образовательного центра технологии сорбентов и катализаторов ПНИПУ.

Литература

1. Фарберова, Е.А. Технология получения активных углей и их применение: учеб. пособие / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Р. Кобелева. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. – 2018. – 148 с.

ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Нго Тхе Тхань^{1*} (*Ngo The Thanh*), *Нгуен Динь Тьен*² (*Nguyen Dinh Chien*),
*Фомкин А.А.*³ (*Fomkin A.A.*), *Чан Мань Хай*² (*Tran Manh Hai*),
*Нгуен Хоай Тьяу*² (*Nguyen Hoai Chau*)

¹ *Hanoi Power Corporation (EVN HANOI),
69 Dinh Tien Hoang street, Hoan Kiem district, Hanoi*

² *Institute of Science and Technology for Energy and Environment,
Vietnam Academy of Science and Technology (ISTEE VAST),
18 Hoang Quoc Viet street, Cau Giay district, Ha Noi*

³ *Laboratory of Sorption processes, IPCE RAS, 31, Bldg. 4, Leninsky prosp., Moscow*
**ngothethanh@yahoo.com*

Угольные электростанции (УЭС) играют важную роль в электроэнергетике Вьетнама, общая мощность УЭС составляет более 33% от всех видов электрогенерирующих источников. Однако УЭС представляют собой большие источники парниковых газов, поэтому правительство страны отказалось от строительства новых УЭС, а переходит на другие «зеленые» источники энергии, такие как ядерный, ветреный и солнечный. Первая атомная электростанция Вьетнама будет построена в провинции Ninh Thuan и заработает только после 2030 года. Ветро- и солнечная энергетика развиваются с более высокими темпами, текущая общая мощность составляет порядка 22.000 МВт, что соответствует 27% общей электрогенерирующих мощностей страны (данные 2023 года).

К существенным недостаткам зеленой энергетики относится их зависимость от погодных условий [1]. Солнечные панели производят энергию только при интенсивном свете; ветрогенераторам нужен достаточно сильный и стабильный ветровой поток [2]. Эти погодные условия не всегда совпадают с пиками потребления электроэнергии. Поэтому для выравнивания суточной неоднородности графика электрической нагрузки, солнечные и ветровые электростанции должны быть оснащены системами хранения энергии [3].

Системы хранения энергии могут быть химическим или физическим. Физические системы хранения обычно имеют более длительный срок службы и более безопасны. Примером физических систем хранения энергии является

накопитель энергии на сжатом воздухе (на английском: compressed air energy storage, CAES). Как следует из названия, CAES использует электрическую энергию для сжатия воздуха в период низкой нагрузки на электросеть, и выпускает сжатый воздух для привода паровой турбины для выработки электроэнергии в период пиковой нагрузки на электросеть. В качестве резервуара для хранения сжатого воздуха часто выбирают подземные соляные пещеры, давление в которых может достигать 7-10 МПа. Зависимость от географических условий делает CAES нераспространенной [3].

Указанная зависимость может быть преодолена с применением технологии адсорбционного хранения газов, в частности, диоксида углерода. В отличие от метана диоксид углерода обладает большим квадрупольным моментом, и может быть в значительном количестве накапливается в порах адсорбционных материалов, например, в активированных углях.

Для использования диоксида углерода в системах хранения энергии требуется также емкость низкого давления. То есть диоксид углерода должен циркулировать в замкнутом цикле. В простом случае давление в емкости низкого давления равно атмосферному. КПД такого цикла может достигать 58% [3]. Схема системы хранения энергии с использованием адсорбционного диоксида углерода представлена на рисунке 1.

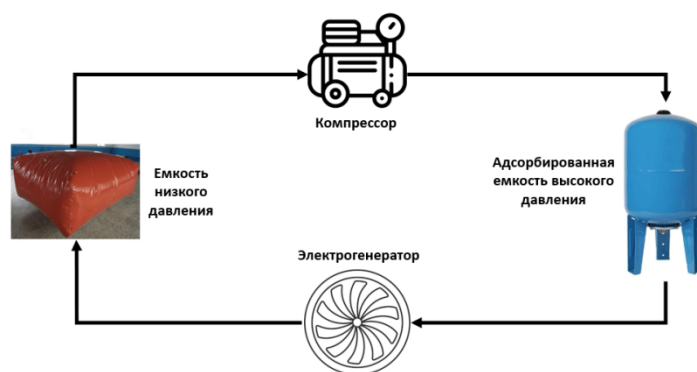


Рисунок 1. Схема системы хранения энергии с использованием адсорбционного диоксида углерода

В качестве емкости низкого давления может быть использован мешок из полиэтилена, который широко применяется для хранения биогаза. Во время ночного провала энергопотребления система получает из электросети дешёвую

электроэнергию, и расходует её на перекачку диоксида углерода из емкости низкого давления в адсорбированную емкость. Во время утреннего и вечернего пиков энергопотребления система сбрасывает диоксид углерода из адсорбированного состояния, с помощью электрогенератора вырабатывает дорогую электроэнергию.

Очевидно, что эффективность системы зависит от физико-химических характеристик адсорбента, которым заполняется емкость высокого давления. В настоящей работе проведены эксперименты по определению адсорбционной емкости некоторых углеродных материалов по отношению к диоксиду углерода при 303К и максимальном давлении 5 МПа. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Адсорбционная емкость материалов по отношению к диоксиду углерода (T=303K; P=5МПа)

№	Исходный материал	Метод активации	Удельная площадь по БЭТ (м ² /г)	Адсорбционная емкость по CO ₂ (г/г)
1	Norit PK13M	(Коммерческий товар)	875 (по заявлению производителя)	0,45
2	Скорлупа кокоса	Термохимическая активация (H ₃ PO ₄ / 900°C)	925	0,55
3	Скорлупа кокоса	Термохимическая активация (ZnCl ₂ / 900°C)	1026	0,62
4	Отработанные автомобильные шины	Термохимическая активация (H ₃ PO ₄ / 900°C)	358	0,26
5	Отработанные автомобильные шины	Термохимическая активация (ZnCl ₂ / 900°C)	382	0,29

Из полученных результатов сделан вывод, что активированный уголь, полученный из скорлупы кокоса методом термохимической активации с помощью хлорида цинка при 900°C обладает наиболее высокой адсорбционной емкостью по отношению к диоксиду углерода при 303К и давлении 5 МПа.

Система хранения энергии с использованием адсорбированного диоксида углерода является перспективной для практического использования. Разработка

адсорбирующих материалов для этой цели является актуальной задачей. Кроме того, для повышения эффективности системы следует проводиться и другие исследования, такие как оптимизация работы турбины; системы очистки и осушения воздуха, методы интеграции в электросети и с другими зелеными источниками энергии (ветроэнергетика, солнечная энергетика и т. д.).

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась в рамках проекта DLTE00.05/24-25 при финансовой поддержке Вьетнамской академии наук и технологий.

Литература

1. Díaz-González F. et al. A review of energy storage technologies for wind power applications // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. Vol. 16, № 4. P. 2154–2171.
2. Anderson D., Leach M. Harvesting and redistributing renewable energy: on the role of gas and electricity grids to overcome intermittency through the generation and storage of hydrogen // Energy Policy. 2004. Vol. 32, № 14. P. 1603–1614.
3. Peng Y. et al. Experimental study of adsorption CO₂ storage device for compressed CO₂ energy storage system // Journal of Energy Storage. 2023. Vol. 58. P. 106286.

ВЛИЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ: ОТ АДсорбЦИИ ГАЗОВ ДО СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Хлюпин А.Н.

*Центр вычислительной физики МФТИ, Московский физико-технический
институт (национальный исследовательский университет),
141701, Долгопрудный, Россия
khlyupin@phystech.edu*

Понимание сложного взаимодействия между морфологией поверхности и физико-химическими явлениями в ограниченных жидкостях имеет решающее значение в различных научных областях, особенно в химической термодинамике, электрохимии и физической химии. В данном докладе мы углубимся в нюансы влияния морфологии поверхности на поведение жидкостей и газов вблизи таких гетерогенных поверхностей – от простых смесей Леннарда-Джонса до сложных растворов электролитов. Благодаря сочетанию теоретических основ и экспериментальных данных мы исследуем, как такие особенности поверхности, как шероховатость, наличие морфологических паттернов и распределение заряда, глубоко влияют на поведение жидкости и фазовые переходы в ограниченных наноразмерных порах. Также в докладе представлен взгляд на эволюцию теоретических моделей, направленных на включение эффектов морфологии поверхности в молекулярном масштабе в область статистической физики жидкости. От элементарных решеточных моделей адсорбции до сложных теорий, основанных на классической теории функционала молекулярной плотности, мы проходим исторический ландшафт развития моделей, освещая основные достижения и актуальные проблемы. Углубляясь во влияние шероховатости и поверхностного строения в различных физических системах, мы изучаем связь между морфологией поверхности и физико-химическими процессами.

Например, в работе [1] была исследована наномасштабная шероховатость мезопористого кремнезема и силикагеля. В исследовании представлен новый подход к моделированию наномасштабной шероховатости поверхности с использованием низкотемпературной адсорбции, основанный на классической теории функционала плотности (RS-DFT) [2]. Этот метод учитывает как шероховатость в нормальном направлении, так и длину корреляции латеральной

структуры. Применительно к мезо- и макропористым силикатным материалам, таким как коммерчески доступные пористое стекло и силикагели, исследование демонстрирует влияние условий синтеза на пористость и шероховатость поверхности. Фрактальные размерности материалов, рассчитанные на основе экспериментальных данных по адсорбции азота, хорошо согласуются с результатами малоуглового рентгеновского рассеяния. Показано, что одной фрактальной размерности недостаточно для детального описания шероховатости, требуются дополнительные параметры. Наконец, изучается влияние шероховатости поверхности на емкость хранения метана, показывая, что геометрическая неоднородность значительно повышает эффективность хранения.

Более того, в докладе мы проливаем свет на современные исследовательские рубежи и пути для будущих теоретических и вычислительных разработок, которые помогут раскрыть и проанализировать роль морфологии поверхности в ряде поверхностных явлений - от кинетики адсорбции [3] до формирования структур и свойств двойного электрического слоя (ДЭС) в ионных жидкостях [4,5]. Критически изучая слепые пятна, присущие существующим моделям, мы намечаем перспективные направления для продвижения нашего понимания сложных поверхностных явлений.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Программы Министерства науки и высшего образования №075-03-2025-662 от 17.01.2025.

Литература

1. Aslyamov T. et al. Theoretical approach to rough surface characterization for silica materials //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Т. 123. – №. 47. – С. 28707-28714.
2. Aslyamov T., Khlyupin A. Density functional theory formulation for fluid adsorption on correlated random surfaces //The Journal of chemical physics. – 2017. – Т. 147. – №. 15.
3. Aslyamov T., Pletneva V., Khlyupin A. Random surface statistical associating fluid theory: Adsorption of n-alkanes on rough surface //The Journal of chemical physics. – 2019. – Т. 150. – №. 5.
4. Khlyupin A., Nesterova I., Gerke K. Molecular scale roughness effects on electric double layer structure in asymmetric ionic liquids //Electrochimica Acta. – 2023. – Т. 450. – С. 142261.
5. Nesterova, I., Evstigneev, N. M., Ryabkov, O. I., Gerke, K. M., & Khlyupin, A. Mechanism of overscreening breakdown by molecular-scale electrode surface morphology in asymmetric ionic liquids //Journal of Colloid and Interface Science. – 2025. – Т. 677. – С. 396-405.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ В СИСТЕМАХ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА ИЗ ТОРФА

**Меньшиков И.Е., Шелякин И.Д., Чугаев С.С., Гринченко А.Е.,
Школин А.В., Фомкин А.А.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Россия
i.menshchikov@phyches.ac.ru*

Внедрение в практику систем адсорбционного аккумулирования природного газа на транспорте сопряжено с решением значительного числа научно-технических проблем, среди которых выделить значительные тепловые эффекты, возникающие в процессах заправки и выдачи газа (сорбции-десорбции) [1].

В рамках исследования проведено комплексное исследование полноразмерной системы АПГ, заполненной микро-мезопористым углеродным адсорбентом, для оценки влияния тепловых эффектов, сопровождающих физическую адсорбцию, на характеристики процесса заправки. Перечень задач исследования включал изучение текстурных свойств выбранного углеродного адсорбента с применением ряда структурно-аналитических методов, а также измерение адсорбции метана в широких интервалах температур и давлений, что позволит оценить основные термодинамические параметры адсорбционного процесса, включая теплоту адсорбции и энтропию.

Для учета всех эффектов, влияющих на величину теплоты адсорбции, а именно адсорбционно-стимулированной деформации, измерены изменения линейных размеров гранул адсорбента в процессе адсорбции метана. Полученные результаты были использованы для моделирования процессов заправки/выдачи газа при двух вариантах режима теплового контроля системы АПГ: естественной конвекции и принудительном терморегулировании с помощью внешнего теплообменника. Для исследования выбраны АПГ-системы объемом 65 и 150 литров, интервал расхода газа заправки от 5 до 5000 л/мин и давления заправки до 19.6 МПа, что моделирует адаптацию АПГ для заправки на существующих АГНКС [2].

В качестве примера на рис. 1 продемонстрировано, как расход газа и выбор режима терморегулирования влияют на изменение во времени давления заправки $P(\tau)$, рассчитанного для адсорберов объемом 65 л (а) и 150 л (б), в условиях естественной конвекции и принудительного терморегулирования при помощи теплообменника с жидким теплоносителем с температурой окружающей среды.

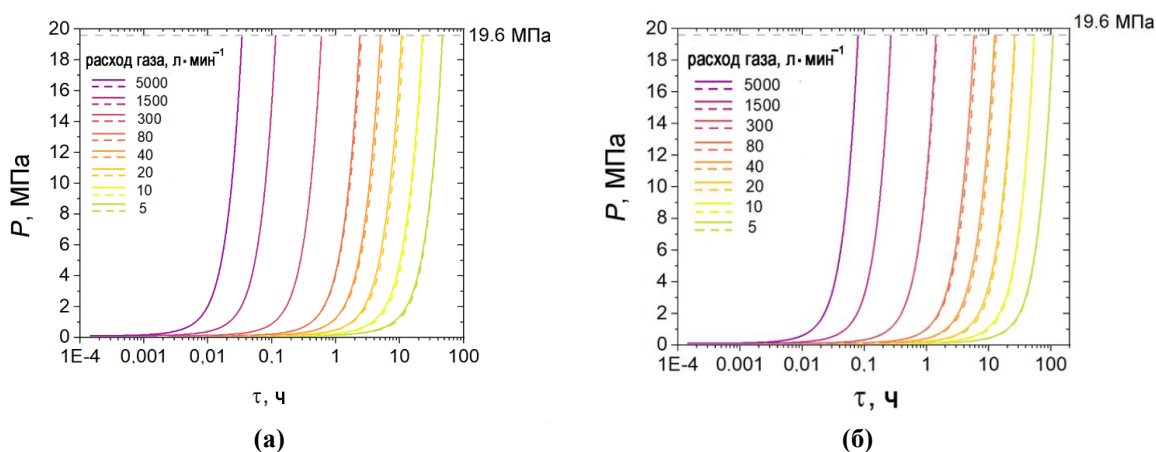


Рис. 1. Изменение во времени давления заправки в системе АПГ объемом 65 л (а) и 150 л (б) в процессе заправки с различными расходами газа в условиях естественной конвекции (сплошные линии) и принудительной терморегуляции (пунктирные линии).

Как следует из рисунка, использование терморегулирования практически не влияет на длительность заправки системы АПГ до необходимой емкости, особенно в случае «быстрой» заправки с расходом более $300 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ (АГНКС), в общепромышленном интервале температур. Незначительное уменьшение продолжительности заправки наблюдается только при низких расходах газа, что может быть применимо к условиям частной «гаражной» заправки.

По результатам моделирования получены важные прикладные научные результаты для прогнозирования работы АПГ систем в условиях, приближенных к реальным.

Финансирование и благодарности

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-79-00135. <https://rscf.ru/project/24-79-00135/>

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. I.D. Shelyakin, I.E. Men'shchikov, A.V. Shkol in, et al. Simulation of the Cyclic Adsorption–Desorption Processes in an Adsorbed Natural Gas Storage System Loaded by a Peat-Derived Nanoporous Carbon Adsorbent. *Prot Met Phys Chem Surf* **60**, 807–826 (2024).

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ-ДЕсорбЦИИ МЕТАНА НА НАНОПОРИСТОМ АКТИВНОМ УГЛЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Чугаев С.С., Прибылов А.А., Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е.,
Шелякин И.Д., Школин А.В.

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

Исследование кинетических характеристик адсорбентов является одним из ключевых этапов в разработке и оптимизации систем хранения и транспортировки адсорбированного природного газа (АПГ). Данные кинетики адсорбции/десорбции газа важны для моделирования и оптимизации режимов циклической работы АПГ систем и учета тепловых эффектов во избежание перегрева или переохлаждения системы. Это позволит повысить эффективность систем АПГ (количество газа, пробег), что особенно актуально при использовании таких систем на транспортных средствах.

В данной работе экспериментально измерена кинетика адсорбции-десорбции метана на промышленном гранулированном нанопористом активном угле KS-НА-1 объемно-весовым методом на адсорбционной установке, описанной в [1]. Исследованный адсорбент, синтезированный из скорлупы кокосового ореха методом парогазовой активации, имеет следующие структурно-энергетические характеристики, рассчитанные согласно теории объемного заполнения микропор: удельный объем микропор $W_0=0,57 \text{ см}^3/\text{г}$, стандартную характеристическую энергию адсорбции бензола $E_0=20,1 \text{ кДж/моль}$ и среднюю эффективную полуширину микропор $x_0=0,6 \text{ нм}$. Экспериментальные кинетические кривые адсорбции/десорбции были измерены для давлений от 0,52 до 5,28 МПа и температур 303 и 333 К.

Для описания экспериментальных данных была выбрана модель кинетики псевдо-второго порядка [2], которая предполагает, что скорость поглощения вещества пропорциональна квадрату разности между количеством вещества, поглощенного в равновесии и количеством вещества, поглощенного в момент времени t . Модель псевдо-второго порядка выражается следующим уравнением:

$$\frac{da_t}{dt} = k_2(a_e - a_t)^2, \quad (1)$$

где a_t – количество адсорбированного вещества в момент времени t , ммоль/г; a_e – равновесная адсорбционная емкость, ммоль/г; k_2 – константа скорости адсорбции, г/(ммоль мин); t – время, мин.

Интегрированная форма уравнения (1) записывается в виде следующего выражения:

$$\frac{t}{a_t} = \frac{t}{a_e} + \frac{1}{k_2 a_e^2}, \quad (2)$$

На рисунке 1 приведены экспериментальные данные кинетики адсорбции метана на адсорбенте KS-НА-1 при температуре 303 К и давлениях 0,52 МПа и 5,28 МПа, а также их описание моделью кинетики псевдо-второго порядка.

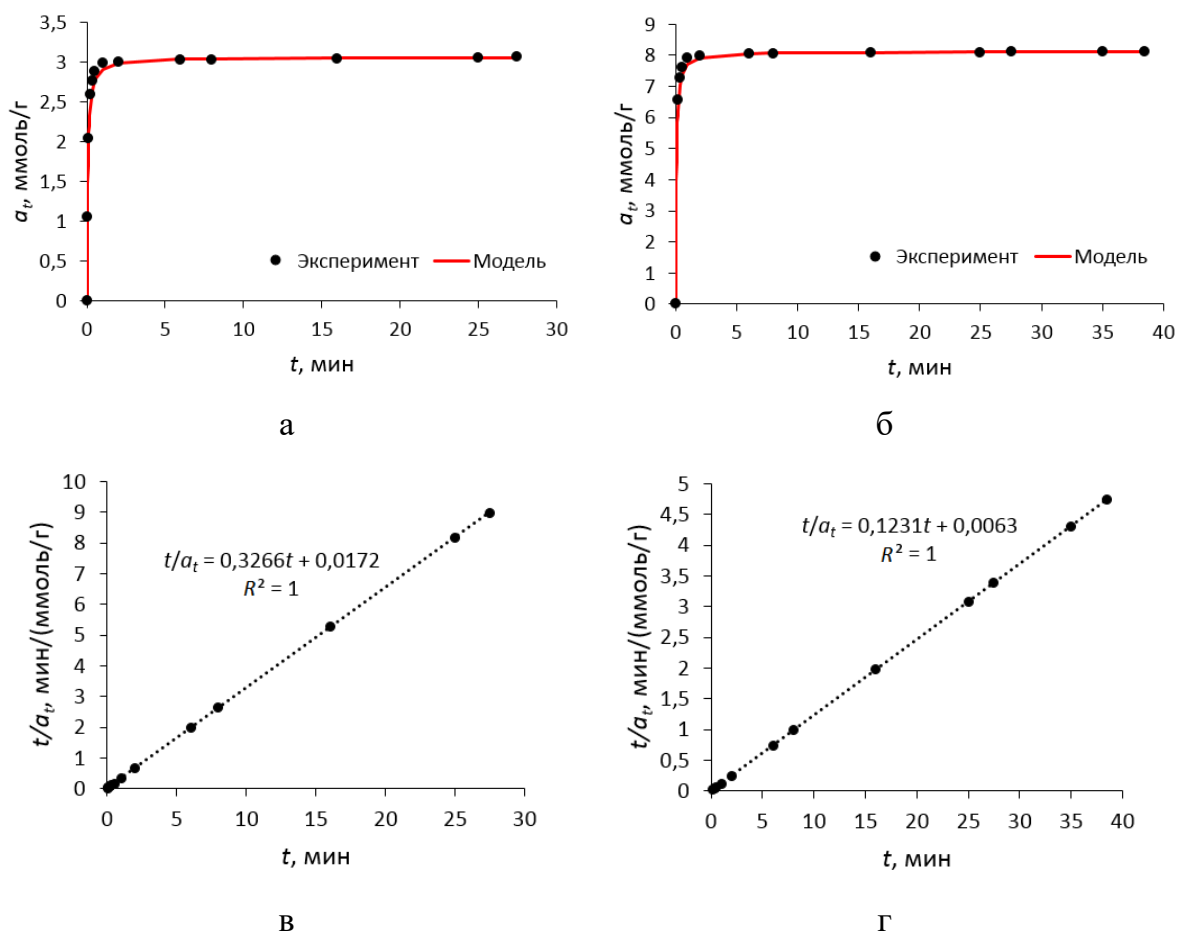


Рисунок 1. Описание моделью псевдо-второго порядка экспериментальных данных кинетики адсорбции метана на адсорбенте KS-НА-1 при температуре 303 К и давлениях 0,52 и 5,28 МПа – соответственно в координатах a_t - t (а, б) и t/a_t - t (в, г).

Из рисунка 1 (а, б) видно, что модель кинетики псевдо-второго порядка достаточно хорошо описывает измеренные экспериментальные значения текущей адсорбции от времени (причем как для процессов адсорбции, так и для десорбции во всем диапазоне указанных выше давлений и температур). А из рисунка 1 (в, г) следует, что в координатах t/q_t от t экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую (коэффициент детерминации $R^2 \sim 1$), из наклона и пересечения с осью которой можно определить параметры a_e и k_2 модели (таблица 1).

Таблица 1. Значения равновесной адсорбционной емкости по эксперименту и модели, константа скорости адсорбции уравнения кинетики псевдо-второго порядка.

Параметр	Температура, К							
	303				333			
	Давление, МПа							
	0,52	0,95	2,52	5,28	0,54	0,97	2,52	5,20
a_e (эксперимент), ммоль/г	3,06	4,23	6,41	8,12	2,04	3,03	4,90	6,66
a_e (модель), ммоль/г	3,06	4,28	6,42	8,12	2,05	3,03	4,90	6,66
k_2 , г/(ммоль мин)	6,20	4,63	2,33	2,41	11,2	4,97	5,01	3,09

Таким образом использование модели псевдо-второго порядка позволяет сократить количество экспериментальных данных, а также с хорошей точностью рассчитать равновесную адсорбционную емкость адсорбентов и константу скорости адсорбции, которая характеризует быстроту процесса, что важно для сравнения эффективности различных адсорбентов или условий процесса. Полученные данные в дальнейшем будут использоваться для моделирования и оптимизации режимов циклической работы систем АПГ.

Финансирование и благодарности

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-79-00135. <https://rscf.ru/project/24-79-00135/>.

Литература

1. E.M. Strizhenov, A.A. Zherdev, A.A. Fomkin, A.A. Pribylov, Adsorption of methane on AU-1 microporous carbon adsorbent, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* (2012), **48**, 614.
2. M.S. Md Zaini, M. Arshad, S.S.A. Syed-Hassan, Adsorption isotherm and kinetic study of methane on palm kernel shell-derived activated carbon, *Journal of Bioresources and Bioproducts* (2023), **8**, 66.

ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА UiO-66 СТИМУЛИРОВАННАЯ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Сенчихин И.Н.,
Аверин А.А., Соловцова О.В., Хозина Е.В., Гринченко А.Е.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
Лаборатория сорбционных процессов
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
shkolin@phycche.ac.ru*

За последние почти три десятилетия значительное внимание было привлечено к металлоорганическим полимерам (МОКП), которые представляют собой кристаллические материалы, состоящие из металлосодержащих узлов (называемых вторичными строительными единицами, SBU), координированных с органическими лигандами. Сверхвысокая регулярная пористость и настраиваемые физические и химические свойства этих гибридных материалов благодаря различным комбинациям SBU/связующих элементов предполагают широкий спектр применений, включая улавливание, хранение газов [1] и их разделение [2]. Для большинства применений требуются МОКП в различных функциональных формах, таких как гранулы, таблетки или моноблоки, поэтому задача изучения свойств формованных МОКП, в том числе, со связующими, и сравнение свойств с исходными порошками является актуальной. К числу важнейших свойств функциональных материалов относится их тепловое расширение, которое играет решающую роль для различных технологических применений, особенно для которых характерны условия перепадов температур. В работе исследован один из наиболее термически и адсорбционно стабильных МОКП UiO-66 (ZrBDC), который рассматривается как перспективный материал для аккумулирования метана на борту автомобилей [1].

В качестве объектов исследования были выбраны два формованных методом одноосного прессования при давлениях 30 МПа в виде таблеток образца МОКП: без связующего и с добавлением 5% водного раствора поливинилового спирта.

Анализ образцов МОКП методом низкотемпературной адсорбции азота выявил незначительную до 10% деградацию пористой структуры МОКП UiO-66 при формовании. Использование связующего позволило в большей мере сохранить пористую структуру исходного порошка МОКП. Анализ формованных образцов методом термогравиметрии выявил термическую стабильность исследуемых образцов МОКП UiO-66 вплоть до 500 °С. Наличие связующего в структуре таблетки МОКП, не оказало заметного влияния на термостабильность МОКП.

Исследование термического коэффициента расширения (ТКР) на МОКП UiO-66 проводили на дилатометрическом стенде, подробно описанном в [3] в интервале температур от 213 до 440 К. Деформацию гранул МОКП на макроскопическом уровне считали изотропной, т.к. полученные таблетки МОКП состояли из $\sim 10^{12}$ - 10^{16} кристаллов, соединенных между собой хаотичным образом, что позволяет считать их ориентацию по всем осям равновероятной. Данное утверждение было экспериментально подтверждено ранее для углеродных адсорбентов [4].

Объемный ТКР для UiO-66 без связующего при температурах более 300 К изменялся слабо с температурой и в среднем составлял $78 \cdot 10^{-6}$ 1/К. В области температур ниже 300 К объемный ТКР снижался и при температурах 233 К переходил в область отрицательных значений. При минимальной температуре эксперимента 213 К значение ТКР составляло $-8 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Следует отметить, что теоретический ТКР для UiO-66 в интервале температур от 250 до 400 К составляет $-16.7 \cdot 10^{-6}$ 1/К [5], что близко по значению к определенному экспериментально в настоящей работе. Изменение поведения ТКР относительно теоретического возможно в связи с изменением подвижности структурных элементов каркаса МОКП с ростом температуры. В случае ZrBDC линкерные фрагменты BDC способны совершать вращательные движения (π -flips) и либрации (торсионные колебания) вокруг оси симметрии C₂ по отношению к статическому металлическому узлу Zr₆O₄(OH)₄. В [6] было выявлено три типа бензольных колец линкеров BDC, различающихся частотой π -перехода, при этом с снижением температуры от 403 до 213 К средняя частота π -флипов

падает с $6 \cdot 10^4$ до 15 кГц за счет почти десятикратного увеличения относительной доли «статических» линкеров. Изменение подвижности линкеров с изменением температуры от 243 до 333 К было экспериментально подтверждено в настоящей работе методом ИК-спектроскопии.

Исследование МОКП UiO-66 формованного со связующим, позволило установить, что использование связующего в целом приводит к снижению деформационных эффектов, стимулированных температурой. В частности, объемный КТР в исследованном интервале температур изменялся в диапазоне от $-10 \cdot 10^{-6}$ до $69 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Наблюдаемое в эксперименте снижение деформационных эффектов, объясняется демпфирующим эффектом молекул связующего на кристаллы МОКП.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 125012200583-5 «Физико-химия межфазных границ».

Литература

1. O.V. Solovtsova, I.E. Men'shchikov, A.V. Shkolin, A.A. Fomkin, E.V. Khozina, A.A. Shiryaev, Adsorption Science & Technology. 2022. Article ID 4855466.
2. J. Zhang, Z. Yang, Y.-C. Hsu, etc. Structural engineering of metal-organic frameworks, Chapter 5 in J.L. Liu, T.-H. Yan, S. Sajid Bashir, etc. Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy (Second Edition). Elsevier Science. US. 2022. P. 159-177.
3. Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17, № 6, С. 522–531.
4. Shkolin A. V., Men'shchikov I. E., Khozina E. V., Yakovlev V. Y., et al. Isotropic and anisotropic properties of adsorption-induced deformation of porous carbon materials // Adsorption. 2023. V. 29. P. 237-253.
5. Burtch, Nicholas C., et al. "Negative thermal expansion design strategies in a diverse series of metal–organic frameworks." Advanced Functional Materials 29.48 (2019): 1904669.
6. D.I. Kolokolov, A.G. Stepanov, V. Guillerm, C. Serre, B. Frick, H. Jobic, Probing the Dynamics of the Porous Zr Terephthalate UiO-66 Framework Using 2H NMR and Neutron Scattering. J. Phys. Chem. 2012. C. 116. P. 12131-12136.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАБОТЫ БОРТОВОЙ ПОЛНОРАЗМЕРНОЙ АПГ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО АКТИВНОГО УГЛЯ ПРИ ЗАПРАВКЕ ОХЛАЖДЕННЫМ ГАЗОМ

Шелякин И.Д., Меньщиков И.Е., Чугаев С.С., Школин А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

shelyakinid@phycr.ac.ru

Для повышения эффективности систем адсорбированного природного газа (АПГ), зависящей от тепловых эффектов, возникающих в процессах их заправки и во время выдачи газа, используются специальные системы и подходы к терморегулированию. Часто используют теплообменные устройства [1, 2], а также циркуляцию охлажденного или нагретого газа непосредственно через слой адсорбента [3]. В качестве альтернативного варианта при отсутствии возможности обеспечения вышеуказанных методов, целесообразно рассмотреть режим заправки АПГ охлажденным газом.

В данном исследовании изучалась циклическая работа полноразмерной АПГ-системы, снаряженного углеродным нанопористым адсорбентом для применения при тупиковой заправке (без циркуляции) охлажденным газом при помощи специально разработанной и верифицированной на экспериментальных данных численной модели с сосредоточенными параметрами.

В качестве адсорбера использовался стандартный полноразмерный металло-композитный баллон объемом 65 л для компримированного природного газа (КПГ), снаряженный нанопористым активным углем KS-NA-1 с параметрами, представленными в Таблице 1.

Таблица 1 – Параметры нанопористого углеродного адсорбента.

Удельный объем микропор W_0 , см ³ /г	0,57
Стандартная характеристическая энергия адсорбции бензола E_0 , кДж/моль	20,1
Средняя эффективная полуширина микропор x_0 , нм.	0,6
Плотность упаковки, достигнута при снаряжении адсорбера d , кг/м ³	400

Численное моделирование проводили с учетом серии из пяти экспериментов: двух заправок метаном с температурой 20 и -45 °С и трех процессов выдачи газа с расходом 5, 10 и 20 л/мин соответственно. Верификация модели циклической работы осуществлялась путем сопоставления результатов численного моделирования (средней температуры адсорбционной системы t_a^{av} и стенок адсорбера t_w^{av}) с экспериментальными данными согласно показаниям датчиков температуры, установленных на адсорбере. Для корректного сравнения средней температуры стенок адсорбера t_w^{av} с экспериментальными данными была рассчитана среднемассовая температура обечайки по показателям внешних датчиков.

На рисунке 1 (а) представлено сопоставление средних температур обечайки t_w^{av} по данным эксперимента с результатами численного моделирования, а также средней температуры адсорбента t_a^{av} с экспериментальной по датчику в центре адсорбера t_a . На Рисунке 1 (б) приведены аналогичные параметры для режимов низкоскоростной выдачи газа (5, 10 и 20 л/мин).

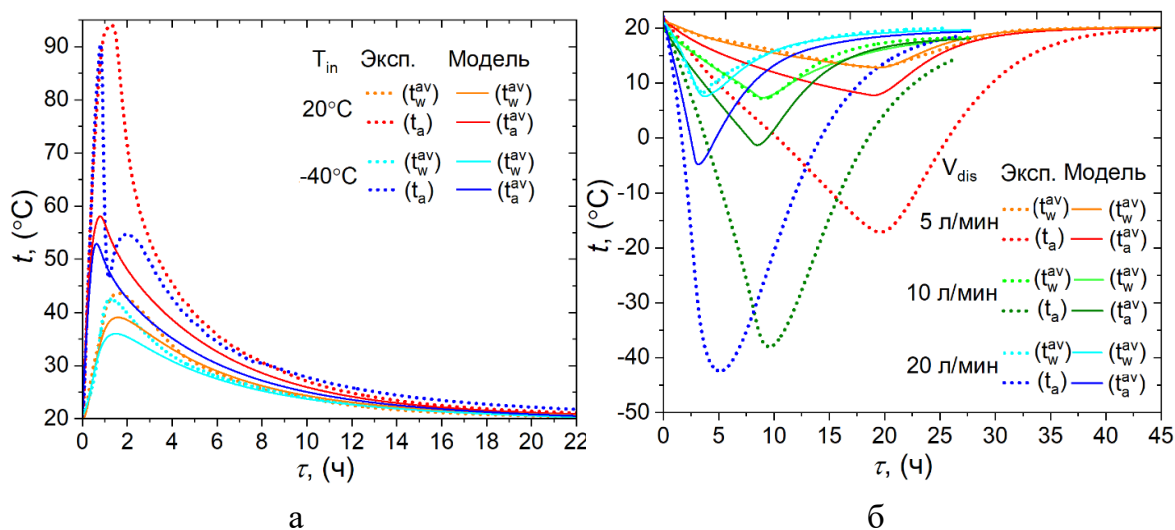


Рис. 1. Полученные в результате моделирования и эксперимента термические параметры адсорбера при заправке (а) газом (с $T = 20 \dots -45$ °С) и выдаче (б) газа с расходом 5, 10 и 20 л/мин. Обозначения: t_w^{av} (модель, эксперимент) – средняя температура стенок адсорбера; t_a^{av} (модель) – средняя температура адсорбера; t_a (эксперимент) – температура в центре адсорбера.

По графикам видно, что модель демонстрирует хорошее соответствие с экспериментальными данными в отношении средней температуры стенки t_w^{av} для всего диапазона температур. В свою очередь значения средней температуры адсорбента t_a^{av} , полученные в результате численного моделирования, также имеют физически непротиворечивые значения относительно экспериментальных показаний датчика в центре адсорбера t_a . Основное различие данных величин связано с тем, что средняя температура адсорбента t_a^{av} дополнительно учитывает температурный градиент вблизи внутренней поверхности обечайки, который существенно занижает её абсолютное значение.

Финансирование и благодарности

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-79-00135. <https://rscf.ru/project/24-79-00135/>.

Литература

1. I.E. Men'shchikov, A.V. Shkolin, E.M. Strizhenov, E.V. Khozina, S.S. Chugaev, A.A. Shiryaev, 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 ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА И СЕРОВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ

Гайдамавичюте В.В., Школин А.В.

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

Присутствие сероводорода (H_2S) в топливном газе снижает его энергетическую ценность, вызывает коррозию трубопроводов и оборудования, а при сжигании приводит к образованию диоксида серы и других вредных соединений, негативно влияющих на окружающую среду [1]. Поэтому для использования газа в энергетике и химической промышленности необходима его очистка от H_2S . Разработка эффективных методов очистки требует изучения фундаментальных аспектов адсорбции отдельных компонентов, что является ключевым этапом для создания теоретической основы процессов разделения и очистки газовых смесей.

В данной работе методом молекулярной динамики исследована адсорбция различных количеств молекул CH_4 и H_2S в углеродных щелевидных структурах. Моделируемые структуры были сформированы на основе квадратных графеновых пластин размером 3×3 нм, при этом ширина микропор варьировалась в диапазоне от $\sim 0,6$ нм до $\sim 1,5$ нм (расстояние измерялось по периферической поверхности атомов углерода). Численное моделирование проводилось с использованием программного пакета TINKER [2] и атом-атомного потенциала OPLS-AA [3]. Температура в ходе численного эксперимента поддерживалась на уровне 298 К.

Анализ распределения плотности вероятности нахождения молекул метана в микропорах показал, что при близком к предельному заполнении в щелевидных порах формируются двуслойные молекулярные комплексы. В порах шириной 0,6 нм молекулы метана располагаются в два слоя по центру, образуя единый комплекс благодаря взаимодействию между слоями, рис. 1. В порах шириной 0,7 нм наблюдается аналогичная структура, но расстояние

между слоями увеличивается на 0,1 нм, что снижает силу взаимодействия. При ширине поры $\geq 0,8$ нм молекулы метана формируют два отдельных слоя, каждый из которых локализуется вблизи стенок поры.

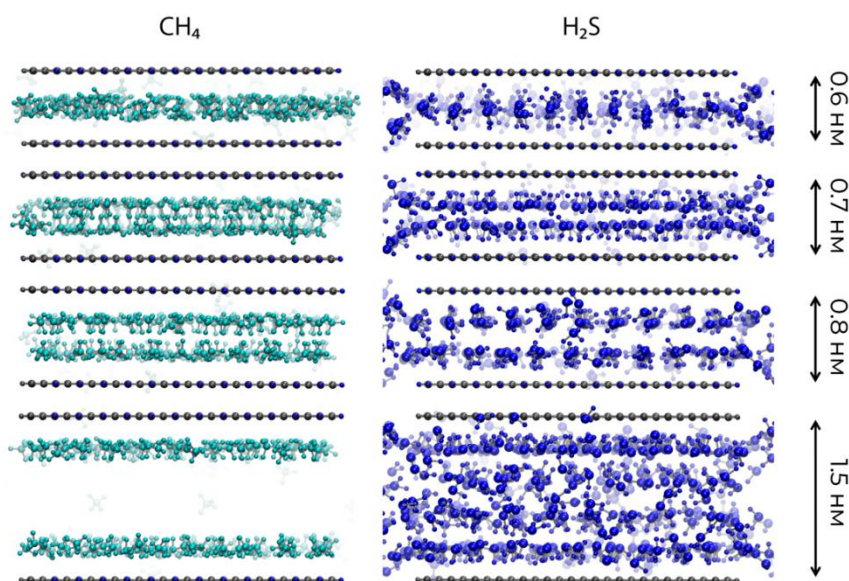


Рис. 1. Мгновенные снимки молекулярно-динамических траекторий молекул метана и сероводорода в модельных щелевидных микропорах углеродного адсорбента различной ширины X_0 (нм): 0.6, 0.7, 1.0 и 1.5 нм.

При адсорбции H_2S в пористых структурах, близких к предельному заполнению, наблюдаются следующие явления. В узких порах (шириной ≤ 1 нм) формируются двухслойные молекулярные комплексы, тогда как в более широких порах происходит многослойное заполнение, рис. 1, что значительно увеличивает количество адсорбированного H_2S по сравнению с метаном.

В порах шириной 0,6 нм распределение вероятности расположения молекул H_2S бимодально с перекрывающимися пиками, что указывает на образование единого молекулярного комплекса благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию. Это взаимодействие у H_2S интенсивнее, чем у метана, что подтверждается большей размытостью пиков распределения (на 0,11 нм шире). В порах шириной 0,7–1 нм H_2S адсорбируется в два слоя, а при ширине 1,5 нм — в четыре слоя. При этом слои у стенок поры заполняются первыми и имеют высокую плотность, тогда как центральные слои менее плотные и более подвижные, что отражается в размытых пиках распределения.

Анализ соотношения между изменением потенциальной энергии системы (ΔE_p) и количеством адсорбированных молекул выявил, что для сероводорода это значение выше, чем для метана, в порах шириной от 0,7 до 1 нм, рис. 2. В таких порах сероводород демонстрирует более сильное взаимодействие с поверхностью адсорбента, что указывает на его преимущество в условиях конкурентной сорбции.

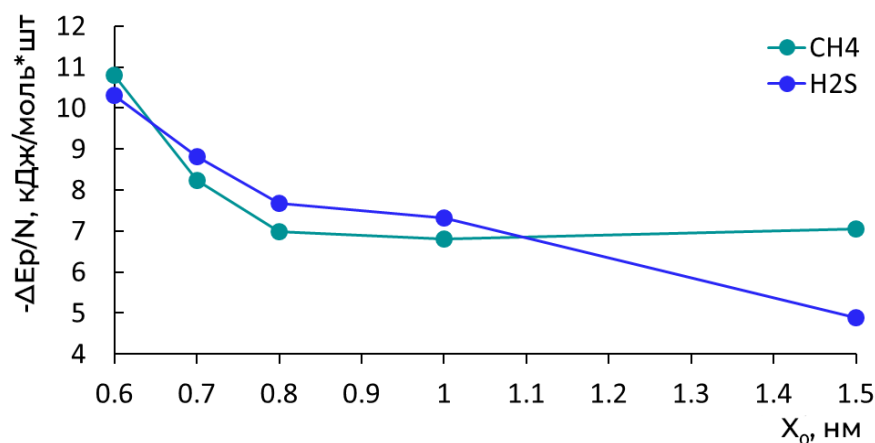


Рис. 2. Зависимость отношения изменения потенциальной энергии системы моделирования $-\Delta E_p$ к количеству адсорбированных молекул в поре N ($-\Delta E_p/N$, кДж/моль*шт) от ширины модельной поры X_0 (нм).

Наиболее выраженное различие наблюдается в порах шириной 0,8 нм, где изменение энергии системы для сероводорода значительно превышает аналогичный показатель для метана. Полученные результаты свидетельствуют о том, что адсорбенты с такой шириной пор наиболее эффективны для селективного разделения смесей сероводорода и метана, что делает их перспективными для практического применения в процессах очистки и разделения газов.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 125012200583-5 «Физико-химия межфазных границ»

Литература

1. Jiabin Fu, Yingqi Liu, FeiHong Sun, Identifying and Regulating the Environmental Risks in the Development and Utilization of Natural Gas as a Low-Carbon Energy Source, *Frontiers in Energy Research*. 9, (2021).
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. T. 14. № 10. P. 5273-5289.
3. Jorgensen W.L., Maxwell D.S. Tirado-Rives J., *Journal of American Chemical Society*. 1996. T. 118. № 45. P. 11225-11236.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ АПГ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОНОБЛОЧНОГО УГЛЕРОДНОГО НАНОПОРИСТОГО АДсорбЕНТА ПРИ РЕЗЕРВИРОВАНИИ ГАЗА В МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДАХ

***Индейкина В.А., Серафимова С.Р., Шелякин И.Д.,
Меньщиков И.Е., Школин А.В.***

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

viktoriaindeykina@phych.ac.ru

Адсорбированный природный газ (АПГ) — это инновационная технология хранения метана с использованием нанопористых углеродных адсорбентов, позволяющих аккумулировать газ при низких давлениях. Это снижает энергозатраты, повышает безопасность, минимизируя риски пожаров и взрывов, и способствует экологичности [1, 2]. АПГ применяется для снабжения удалённых регионов, в газомоторном транспорте и как альтернатива традиционной транспортировке газа, особенно где строительство магистралей нецелесообразно [3]. Технология также интегрируется в существующую инфраструктуру, например, как резервные хранилища или мобильные источники газа, что делает её ключевым элементом современных энергосистем.

В России актуальность безопасной и эффективной эксплуатации тупиковых и подводящих участков магистральных газопроводов высокого давления в жилых и производственных зонах обусловлена масштабной газификацией, включая удалённые регионы, строгими нормативами безопасности (минимальные расстояния 100–350 метров), ростом урбанизации и требованиями к энергоэффективности и экологии. Обеспечение их надёжной работы важно для минимизации рисков аварий, стабильности поставок газа, соблюдения нормативов, развития инфраструктуры и снижения экологического воздействия. Эта задача особенно значима в условиях ужесточения основных стандартов безопасности и необходимости интеграции газопроводов в плотную застройку.

Использование технологии АПГ может стать эффективным решением проблем безопасности и эксплуатации, так как молекулы газа находятся в связанном состоянии в порах адсорбента, что снижает объём взрывоопасной

фазы и минимизирует риски аварий. Основной задачей при изучении таких систем является определение и снижение гидравлического сопротивления в трубопроводе, заполненном моноблочным адсорбентом.

В работе исследовалась зависимость гидравлического сопротивления от различных параметров трубопровода, заполненного углеродным нанопористым адсорбентом KS-НА моноблочного типа с насыпной плотностью 650 кг/м³. В процессе моделирования варьировались параметры, указанные в Таблице 1.

Таблица 1. Варьируемые параметры трубопроводов

Параметр	Численные значения
Длина трубы L , м	10, 100
Давление P , бар	15, 35, 50, 75
Массовый расход газа G , т/ч	1, 10, 30, 150, 300
Зазор между адсорбентом и стенкой трубы δ , мм	10, 30, 60

Для моделирования заполнения трубопровода газом была выбрана программа Ansys Fluent 2020 R1, в которой расчеты производились методом конечных объемов (120 расчетов).

На Рис. 1 приведены результаты расчетов зависимости гидравлического сопротивления от массового расхода газа для трубопроводов длиной 10 и 100 м.

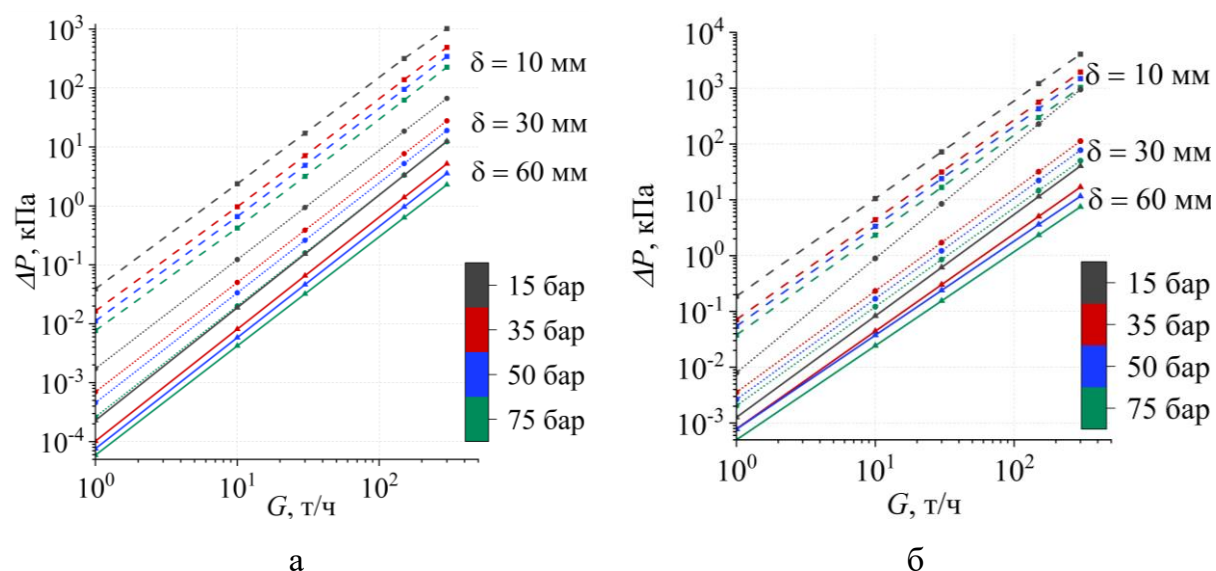


Рис.1. Зависимости гидросопротивления труб ΔP , заполненных моноблочным адсорбентом от массового расхода газа G для трубопроводов длиной 10 м (а) и 100 м (б) при давлениях 15-75 бар и зазорах между адсорбентом и стенкой δ 0-30 мм.

По данным графикам можно оценить влияние изменения таких параметров, как давление P , массовый расход газа G и размер зазора между слоем адсорбента и стенкой трубы δ , на гидравлическое сопротивление. Можно заметить, что значения, полученные для трубопроводов 10 и 100 м, не являются аддитивными, то есть гидравлическое сопротивление растёт нелинейно с увеличением протяженности трубопровода. Это связано с тем, что плотность потока газа значительно изменяется по длине слоя адсорбента.

Полученные результаты исследований позволяют оценить перспективность внедрения технологии АПГ на тупиковых и подводящих участках магистральных газопроводов высокого давления, расположенных вблизи жилых и производственных зон. Учёт специфики местных условий эксплуатации оборудования и характеристик системы открывает возможности для повышения безопасности и экологичности, а также оптимизации эффективности использования таких участков.

Финансирование и благодарности

Финансирование работ по Госзаданию 2025-2027 гг. проводится Минобрнауки РФ, тема №125012200583-5 «Физико-химия межфазных границ».

Литература

1. E.M. Strizhenov, A.A. Zherdev, A.A. Podchufarov, S.S. Chugaev, R.A. Kuznetsov, Energy-Saving Multistage Filling of Adsorption Natural Gas Storage System. Chemical and Petroleum Engineering (2016), **51**, 786.
2. I.D. Shelyakin, E.M. Strizhenov, S.S. Chugaev, A.V. Shkolin, I.E. Men'shchikov, A.A. Zherdev, Mathematical Modeling of the Cooling Process of Adsorbents with Different Channel Geometry at Low-Temperature Circulating Charging with Methane. Chemical and Petroleum Engineering (2023), **58**, 1044.
3. А.Ю. Цивадзе, О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин, К.В. Романов, Р.В. Тетеревлёв, А.В. Школин, В.А. Грачёв, Перспективные адсорбционные аккумуляторы природного газа для автотранспорта. Транспорт на альтернативном топливе (2019), **69**, 29.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ АПГ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РАССЫПНОГО УГЛЕРОДНОГО НАНОПОРИСТОГО АДсорбЕНТА ПРИ РЕЗЕРВИРОВАНИИ ГАЗА В МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДАХ

***Серафимова С.Р., Индейкина В.А., Шелякин И.Д.,
Меньщиков И.Е., Школин А.В.***

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

sophiaser@phych.ac.ru

Адсорбированный природный газ (АПГ) является развивающимся, перспективным альтернативным методом хранения метана, позволяющим аккумулировать газ в нанопористых адсорбентах при пониженных давлениях. К плюсам данной технологии можно отнести ее энергоэффективность и повышенную пожаро- и взрывобезопасность системы [1, 2]. Системы на основе АПГ могут применяться для хранения и обеспечения газом удаленных потребителей, на газомоторном транспорте, а также при транспортировке газа [3].

На сегодняшний день в Российской Федерации развернута масштабная программа трубной газификации населенных пунктов. Известно, что в соответствии с действующими нормами зоны минимальных расстояний от газовых трубопроводов высокого давления составляют от 100 до 350 метров в зависимости от диаметра газопровода, что требует отдельного внимания при формировании плотной застройки и развитии инфраструктуры. В связи с этим актуальной задачей является эффективная и безопасная эксплуатация тупиковых и подводящих участков магистральных газопроводов высокого давления в жилых и производственных зонах.

Использование технологии АПГ, то есть заполнение данных участков газопроводов адсорбентом может стать решением данной проблемы благодаря связанному состоянию молекул природного газа в порах адсорбента, а также снижению объема взрывоопасной газовой фазы. Однако основной задачей при исследовании характера подобных систем являются определение и минимизация

гидравлического сопротивления по длине трубопровода, заполненного адсорбентом, которое зависит от следующих параметров: форма загружаемого адсорбента, наличие зазоры, протяженность заполнения и т.п.

В данной работе рассматривалась зависимость гидравлического сопротивления газовой трубы, заполненной рассыпным углеродным нанопористым адсорбентом KS-НА с насыпной плотностью 380 кг/м^3 . В ходе моделирования производилось варьирование следующих параметров трубопровода, указанных в Таблице 1.

Таблица 1. Варьируемые параметры трубопроводов

Параметр	Численные значения
Длина трубы L , м	10, 100
Давление P , бар	15, 35, 50, 75
Массовый расход газа G , т/ч	1, 10, 30, 150, 300
Зазор между адсорбентом и стенкой трубы δ , мм	0, 10, 30

Моделирование заполнения трубопровода газом производилось с помощью программы ANSYS Fluent методом конечных объемов (120 расчетов).

Значения гидравлического сопротивления в зависимости от массового расхода газа для трубопровода с длиной, равной 10 и 100 метрам соответственно, представлены на Рис. 1.

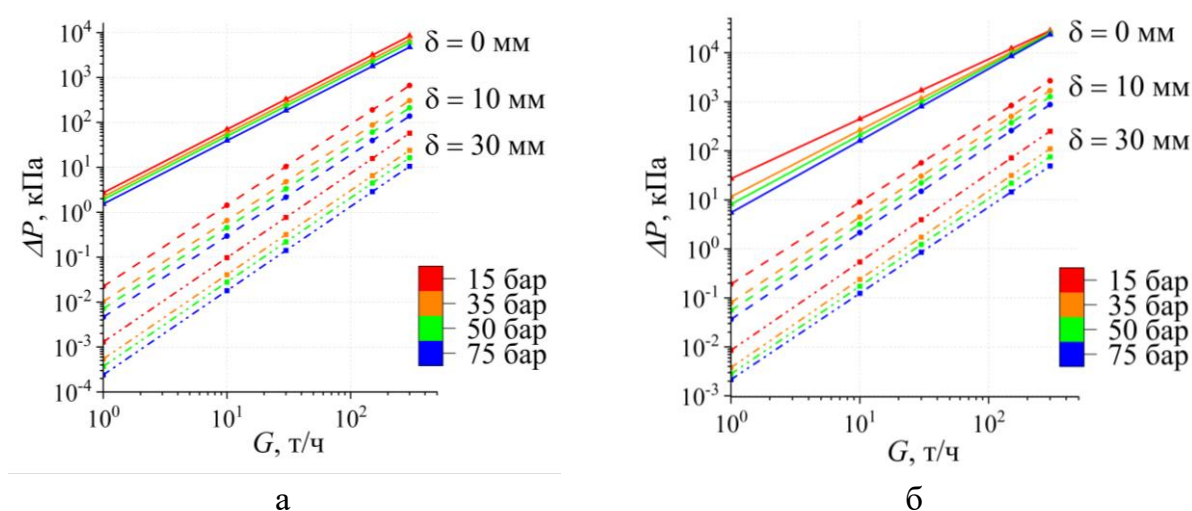


Рис.1. Зависимости гидравлического сопротивления труб ΔP , заполненных рассыпным адсорбентом, от массового расхода газа G для трубопровода длиной 10 (а) и 100 м (б) при давлениях заправки газом 15-75 бар, а также зазорах между слоем адсорбента и стенкой δ 0-30 мм.

Из представленных результатов на Рис. 1 видно, что гидросопротивление значительно меняется при варьировании параметров трубопровода, таких как толщина зазора δ и массовый расход газа G . Отметим, что результаты, полученные для трубопроводов длиной 10 и 100 метров не являются аддитивными, т.е. гидравлическое сопротивление не растет линейно с увеличением длины трубопровода. Этот эффект наблюдается за счет значительного изменения плотности газовой фазы по длине слоя.

Полученные результаты могут быть использованы для оценки возможности применения АПГ-технологии на тупиковых и подводящих участках магистральных газопроводов высокого давления в жилых и производственных зонах с учетом особенностей местной эксплуатации оборудования.

Финансирование и благодарности

Финансирование работ по Госзаданию 2025-2027 гг. проводится Минобрнауки РФ, тема №125012200583-5 «Физико-химия межфазных границ».

Литература

1. E.M. Strizhenov, A.A. Zherdev, A.A. Podchufarov, S.S. Chugaev & R.A. Kuznetsov, Energy-Saving Multistage Filling of Adsorption Natural Gas Storage System. Chemical and Petroleum Engineering (2016), **51**, 786.
2. S.S. Chugaev, E.M. Strizhenov, A.A. Zherdev, R.A. Kuznetsov, A.A. Podchufarov, D.A. Zhidkov, Fire- and Explosion-Safe Low-Temperature Filling of an Adsorption Natural Gas Storage System. Chemical and Petroleum Engineering (2017), **52**, 846.
3. А.Ю. Цивадзе, О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин, К.В. Романов, Р.В. Тетеревлёв, А.В. Школин, В.А. Грачёв, Перспективные адсорбционные аккумуляторы природного газа для автотранспорта. Транспорт на альтернативном топливе (2019), **69**, 29.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗМЕЩЕНИЯ КАТИОНОВ В СТРУКТУРЕ ЦЕОЛИТОВ FAU

Бобков М.Е.^{1,2}, Иванов А.Д.^{1,2}, Ульянкина А.И.^{1,3}, Гренев И.В.^{1,2}

¹ Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, РФ

² Новосибирский государственный университет, НГУ, 630090, Новосибирск, РФ

³ Омский государственный технический университет, 644050, Омск, РФ

greneviv@catalysis.ru

В настоящее время цеолиты с топологией FAU широко используются в качестве адсорбентов в задачах газоразделения и очистки. Адсорбционные и диффузионные свойства таких материалов зависят от их катионного состава. Одной из актуальных проблем является разработка моделей, позволяющих предсказывать расположение катионов в структуре цеолита на основе его химического состава. Это открывает возможности целенаправленной настройки адсорбционных свойств цеолитов под конкретные задачи газоразделения путем вариации их катионного состава. Таким образом, цель данной работы заключается в прогнозировании размещения катионов в структуре цеолита на основе их химического состава с использованием методов Монте-Карло и машинного обучения.

Моделирование расположения катионов в структуре цеолитов осуществлялось методом Монте-Карло с учетом вариаций моделей силового поля, моделей элементарной ячейки (ЭЯ) и распределения алюминия в ней. Для верификации полученных результатов на основе экспериментальных литературных данных была сформирована база данных (БД), включающая более 100 монокатионных и бикатионных структур цеолитов типа FAU с различным химическим составом. В базу данных вошли такие параметры, как химический состав, заселенность катионных позиций, размеры элементарной ячейки и условия дегидратации. Для оценки точности предсказания заселенностей катионных позиций референсных структур предложен численный критерий MPS (Model Prediction Score), который был также использован для сравнительной оценки применимости моделей.

В работе рассматривались две модели силовых полей: первая основана на

квантово-химических DFT расчетах (модель CCFF) [1], а вторая — на полуэмпирических методах (модель Jeffroy) [2]. Продemonстрировано, что модель силового Jeffroy, несмотря на свою простоту, практически не уступает модели CCFF. В рамках работы также были исследованы три модели размещения алюминия в структуре: кластеризованное, случайное и равномерное. Было показано, что влияние модели распределения алюминия на точность предсказания заселенности катионных позиций является незначительным. С другой стороны, было показано, что результаты сильно зависят от выбора модели ЭЯ, причем учитывать только изменение размеров ЭЯ без изменения координат атомов каркаса цеолита недостаточно.

В работе предложены два подхода, позволяющие учесть изменение модели ЭЯ в зависимости от модуля цеолита и его катионного состава. Первый подход состоит в чередовании методов Монте-Карло, для определения размещения катионов, и молекулярной динамики, для моделирования изменения ЭЯ. Второй подход состоит в использовании в расчетах наиболее близкой модели ЭЯ под конкретный катионный состав и модуль цеолита, которая присутствовала в созданной БД референсных структур. В работе обсуждаются преимущества и недостатки каждого из подходов. Также была показана возможность использования методов машинного обучения для разработки быстродействующих суррогатных моделей, позволяющих предсказывать заселенность катионных позиций цеолитов в зависимости от их химического состава.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-71-10096.

Литература

1. Boulfelfel S.E., Findley J.M., Fang H., Daou A.S.S., Ravikovitch P.I., Sholl D.S. A Transferable Force Field for Predicting Adsorption and Diffusion of Small Molecules in Alkali Metal Exchanged Zeolites with Coupled Cluster Accuracy // The Journal of Physical Chemistry C. — 2021. — Vol. 125. — No. 48. — P. 26832-26846.
2. Jeffroy M., Nieto-Draghi C., Boutin A. Molecular simulation of zeolite flexibility // Molecular Simulation. — 2014. — Vol. 40. — No. 1-3. — P. 6-15.

MODELING MOFs WITH OPEN d-SHELLS USING METHODS BASED UPON NEW SEMIEMPIRISM CONCEPT

Raenko D.D.^{1,a}, Popov I.V.^{2,b}, and Tchougréeff A.L.^{1,c}

¹ *Laboratory of Sorption Processes, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119701, Russia*

² *Independent University of Moscow, Moscow, 119002, Russia*

^a dmitrii.raenko@chemistry.msu.ru

^b ilya.vl.popov@gmail.com

^c tchougreeff@phych.e.ac.ru

Systematic experimental evaluation of MOFs' physicochemical properties is rendered effectively impossible by the vastness and lack of systematization of the space of actual and hypothetical MOF compounds. Case in point, the CoREMOF, CSD, hMOF and Tobacco databases contain more than 160,000 different MOF structures. To ease the search for MOFs with desirable properties, of which the optico-magnetic were chosen as a priority, a computational aid seems to be indicated.

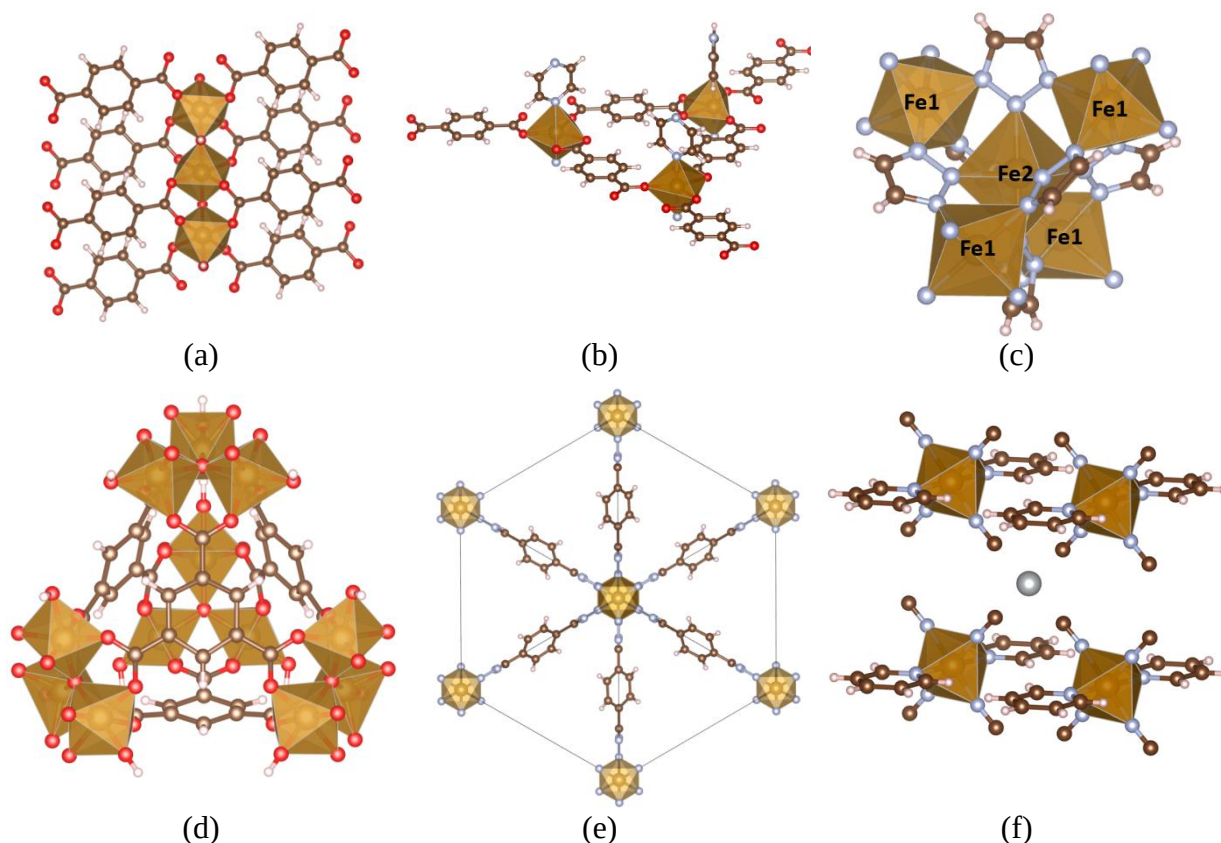


Figure 1. Structures of the MOFs under study. (a) FeBDC — (MIL-53); (b) FeBDC(pyrazine); (c) Fe(ta)₂; (d) fragment of FeBTC — (MIL-100); (e) Fe₂(H_{0.67}BDT)₃, (f) Fe(py)Ni(CN)₄.

Use of standard computational modeling techniques on metal-organic frameworks (MOFs) that contain open-d-shell ions is known to be problematic, due to both practical (heavy computational cost) and fundamental (correlated, many-configurational character of open-d-shell states) limitations. To try and overcome these problems, we have embraced a new concept of semi-empiricism which bases the material's wavefunction representation on the observable components – generalized chromophores – present in the system. Adequate choice of constituent chromophores and description of the interactions between them lead us to develop, in the form of jakontos and $\Sigma\text{H}\Theta\text{O}$ programs, efficient methods for computational modeling capable of reproducing the fine dependence of the transition metal ions' d-shell spin-states on the spatial structure of the MOF to which they belong. The developed methods allow for a computer-aided screening of MOFs for sensor functionality, as confirmed by the provided computational results.

The jakontos software package was used to study the thermally-activated spin crossover in two MOFs, $\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{BDT})_3$ (Fig. 1e) and $\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Fig. 1f). It was demonstrated that the calculations correctly predict the ground state spin of Fe(II) ions for both high- and low-temperature phases of both MOFs. The behavior of the relative energy of the high- and low-spin states as a function of structural strains accompanying the spin transition was studied. A degeneracy line of spin states in the two-dimensional strain space was identified and characterized. For $\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{BDT})_3$, an explanation of the unusual behavior of the material's magnetic susceptibility temperature dependence, namely the existence of an inflection point, was suggested. According to our calculations, this is due to the presence of iron ions of intermediate spin ($S=1$) in the geometry at the inflection point.

An analysis of the reliability and efficiency of the $\Sigma\text{H}\Theta\text{O}$ program was carried out. As standards, experimental and jakontos-computed data on magnetic susceptibility, d-metal optical spectra and Mössbauer spectra of ^{57}Fe nuclei were used. The following MOFs having been chosen as the test set: $\text{Fe}(\text{OH})\text{BDC}$ (MIL-53), $\text{FeBDC}(\text{pyz})$, $\text{Fe}(\text{ta})_2$, FeBTC (MIL-100), $\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{BDT})_3$, and $\text{Fe}(\text{py})\text{Ni}(\text{CN})_4$ (Fig. 1a-f).

The $\Sigma\text{H}\Theta\text{O}$ package's time complexity was gauged empirically and was found to be $O(N^{1.33})$ (Fig. 2), where N is the number of orbitals in the crystal's unit cell. Such efficiency significantly expands the space of structures accessible to quantum-chemical modeling methods: other popular methods achieve an efficiency of $O(N^3)$. Owing to this decrease in time complexity, a record full-scale periodic computation of FeBTC was carried out, converging in just 20 minutes on a personal computer.

Funding:

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation and also by the Russian Science Foundation (grant №23-23-00161).

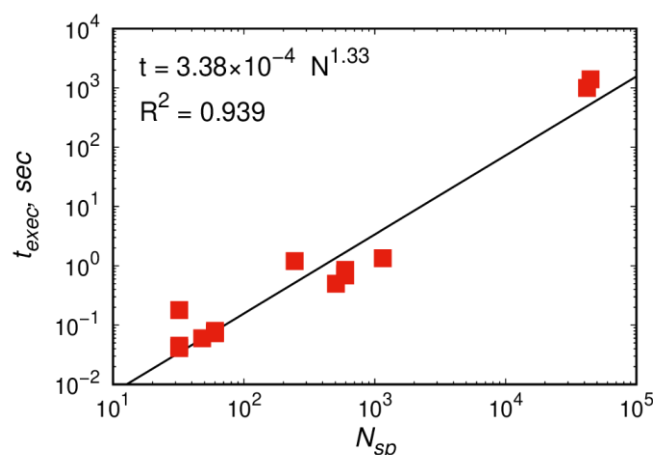


Figure 2. $\Sigma\text{H}\Theta\text{O}$ program calculation time vs number of sp-orbitals in the MOFs' unit cell.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДсорбЦИИ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

Зайцева Е.С.

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

Исследования поверхностного натяжения (ПН) в неравновесной среде важны не только с фундаментальной точки зрения, но имеют и технологический интерес, особенно в случаях, в которых система находится далеко от равновесия. Примером таких неравновесных состояний является продувка жидких металлов инертными газами, в ходе которой имеет место адсорбция газов на поверхности металлов. В таких случаях результаты сильно зависят от характеристик экспериментов, которые имеют ключевое значение и должны обязательно сопровождать сообщаемые результаты. Однако в рамках эксперимента зачастую существуют сложности с определением всех характеристик протекаемых процессов, поэтому обретает актуальность численное исследование влияния данных характеристик на физико-химические свойства системы. В настоящей работе проводится численный анализ роли адсорбции инертных газов на ПН расплавленных металлов в условиях неравновесности фаз.

Расчеты проведены в рамках дискретно-континуальной молекулярной теории на базе модели решеточного газа [1] в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард – Джонса. Подробную информацию о расчете поверхностного натяжения чистых металлов можно найти в работах [2].

Одни из самых часто используемых инертных атмосфер при экспериментальном измерении ПН металлов – это газы Ar и N₂ (при низких температурах вблизи температуры плавления экспериментально не наблюдается химической реакции азота с металлом). На рис. 1 сплошная и пунктирная кривые демонстрируют рассчитанные данные по ПН алюминия Al при варьировании

содержания Ar и N₂ соответственно в газовой среде от нуля до 1500 Па при T = 984 К.

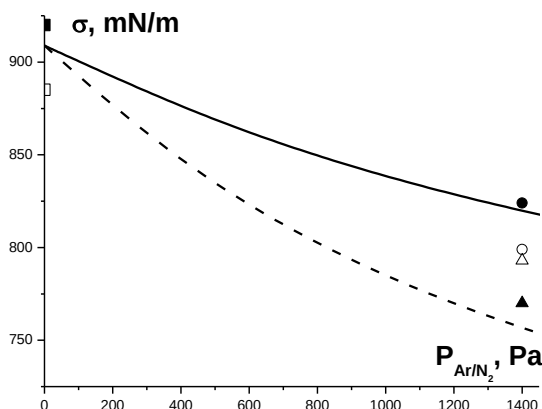


Рис. 1. Зависимость ПН алюминия от давления газовой среды.

При исследовании влияния наличия Ar и N₂ в газовой среде от нуля до 1500 Па получено уменьшение ПН алюминия до 10.1 и 15.6% соответственно.

Символами на рис. 2 показаны экспериментальные данные [3], полученные методом сидячей капли при температуре T = 984 К:

Символы	Атмосфера	Подложка	ПН, мН/м
Закрашенные квадраты	Вакуум	Нитрид бора	920
Полые квадраты	Вакуум	Графит	885
Закрашенные круги	Аргон	Нитрид бора	824
Полые круги	Аргон	Графит	799
Закрашенные треугольники	Азот	Нитрид бора	770
Полые треугольники	Азот	Графит	793

Таблица. Экспериментальные данные ПН алюминия [3].

Применяемая модель и численные оценки ПН позволили оценить прямое влияние адсорбции инертных газов на ПН жидких металлов. Это дает возможность предсказать влияние неравновесных условий на ПН и помогает дать интерпретацию получаемых экспериментальных данных. Также планируется исследовать влияние на ПН жидких металлов адсорбции газов, диссоциирующих на поверхности металлов и вступающих с ними в химическую реакцию.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

Литература

1. Ю.К. Товбин, Молекулярная теория адсорбции в пористых телах (Физматлит, Москва, 2012), 624 с.
2. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. Размерные характеристики поверхностного натяжения одно- и двух компонентных расплавов металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2018, том 54, № 5, с. 415–419.
3. Bainbridge, I.F., Taylor, J.A. The Surface Tension of Pure Aluminum and Aluminum Alloys. Metall Mater Trans A 44, 3901–3909 (2013).

ПОГЛОЩЕНИЕ НЕФТИ ПОРИСТЫМ СОРБЕНТОМ MIL-101(Cr)

Парадник А.С.¹, Князева М.К.², Гринченко А.Е.²

¹ ПИИ ИТМО – АГТУ ВШН, 423462, Альметьевск, Россия

² ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Россия

annaparadnik2612@gmail.com

Загрязнение водных экосистем нефтепродуктами остается одной из наиболее острых экологических проблем, особенно в регионах с развитой нефтедобывающей промышленностью. Попутно добываемые воды и аварийные разливы нефти содержат токсичные углеводороды, которые наносят значительный ущерб гидробионтам и могут попадать в питьевую воду. Традиционные методы очистки, такие как механический сбор, коагуляция или биологическая деградация, часто оказываются недостаточно эффективными для удаления остаточных нефтяных фракций, особенно в низких концентрациях.

В этом контексте особый интерес представляют сорбционные методы, позволяющие извлекать нефтепродукты из воды с высокой эффективностью. Среди современных сорбентов металлоорганические каркасы (МОК) выделяются благодаря своей исключительной пористости, термической стабильности и возможности тонкой настройки поверхностных свойств. В частности, MIL-101(Cr) демонстрирует рекордные значения удельной поверхности (до 4000 м²/г) и объемов пор, что делает его перспективным материалом для сорбции крупных органических молекул, включая компоненты нефти [1].

Синтез сорбента MIL-101(Cr) проводили методом сольвотермальной кристаллизации. На первом этапе готовили реакционную смесь: растворяли 1.3325 г кристаллогидрата нитрата хрома(III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл деионизированной воды и отдельно 0.823 г терефталевой кислоты в 25 мл ДМФА. Полученные растворы объединяли при интенсивном перемешивании. В один из вариантов синтеза дополнительно вводили 0.197 мл концентрированной азотной кислоты для модификации структуры. Реакционную смесь помещали в тефлоновый вкладыш, а затем в автоклав и проводили синтез в печи при 160°C в течение 24 часов. Затем продукт подвергали пост-синтетической обработке,

включающей промывку ДМФА и водой при 65°C в течение 4 часов для удаления остаточных реагентов и растворителей. Окончательную активацию сорбента осуществляли путем сушки при 130°C в вакууме в течение 24 часов [2,3].

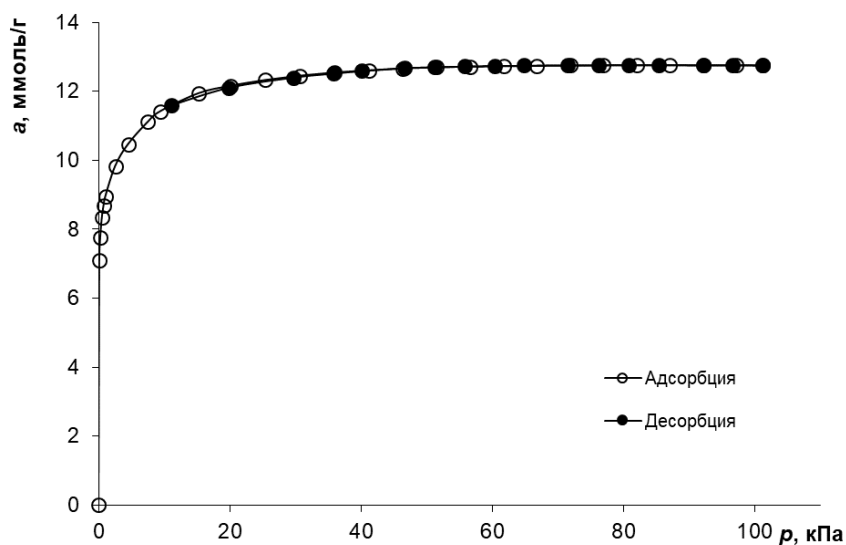


Рис. 1. Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров азота при 77 К на адсорбенте MIL-101(Cr).

Полученный материал по данным, рассчитанным из полученной стандартной изотермы сорбции (рис.1.), обладает удельной площадью поверхности 970 м²/г. По данным термогравиметрического анализа образец стабилен до 250°C. Нефтепоглощение на образце MIL-101(Cr) составило 1,1 г/г, а степень отжима нефти ~85%.

Предложенная методика позволяет получать воспроизводимые образцы сорбента MIL-101(Cr) с развитой пористой структурой, пригодные для дальнейшего исследования их нефтесорбционных свойств.

Литература

1. Zahra Rahmani, Marzieh Shafiei-Alavijeh, Abbass Kazemi, Ali Morad Rashidi, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2018), Volume 91, 597-608.
2. Fatemeh Hassani, Abdolreza Aroujalian & Alimorad Rashidi, Environmental Science and Pollution Research (2024), Volume 31, 30663-30675.
3. Bingqiong Tan, Yanshu Luo, Xianghui Liang, Shuangfeng Wang, Xuenong Gao, Zhengguo Zhang, and Yutang Fang, Industrial & Engineering Chemistry Research (2019), Volume 58 (8), 2983-2990.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БИДИСПЕРСНОГО КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Эберт К.А., Бузмакова М.М.

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, Россия
sirieel@rambler.ru

На сегодняшний день материалы с наполнителем в виде полидисперсных частиц все больше находят свое применение в промышленности [1–3]. Актуальными задачами являются разработка методов получения таких материалов, а также изучение их структуры и свойств.

В данной работе выполнено моделирование пористой структуры на основе бидисперсного кварцевого песка с использованием подходов теории перколяции и джемминга. Смесь песка представлена кубической решеткой, которая равномерно заполнена блоками (зернами песка) до максимальной концентрации (состояния джемминга). Пористость такого песка – объем незаполненных блоками пустот (доля свободного пространства), т. е. обратное значение порога джемминга (p_{jam}).

Для моделирования разработано два алгоритма максимальной упаковки объектов разного размера [4]. Пример того, как по первому алгоритму происходит упаковка блоков разного размера на кубической решетке, представлен на рис. 1.

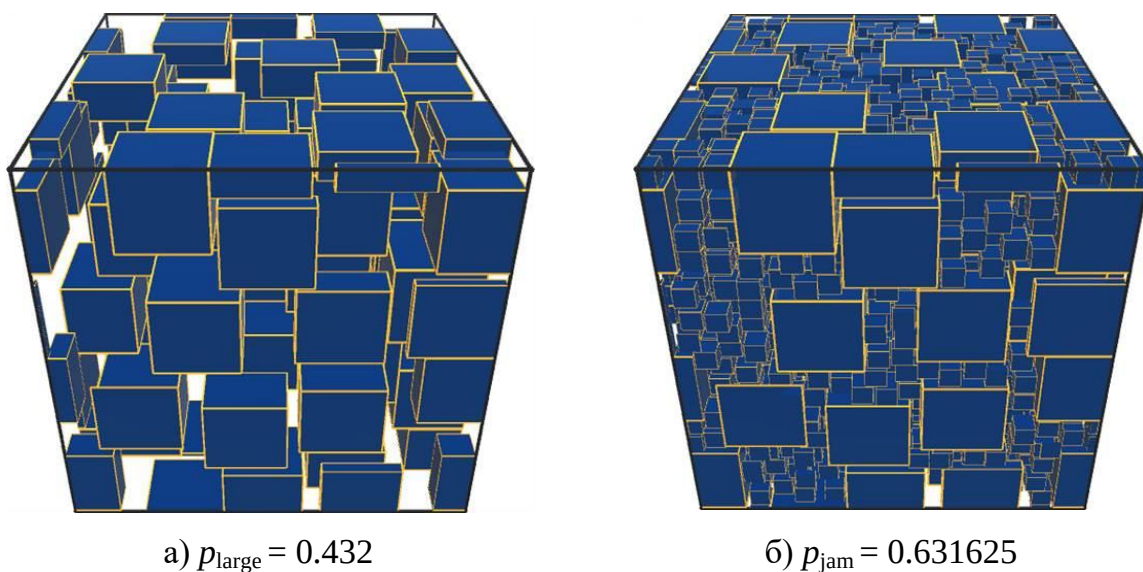


Рис.1. Визуализация работы первого алгоритма, $L = 1000$, $k_{large} = 200$, $k_{small} = 50$

В работе используются следующие обозначения: k_{large} – длина стороны больших блоков, k_{small} – длина сторона малых, p_{large} – концентрация больших блоков на решетке, p_{small} – концентрация малых блоков.

Получены результаты моделирования (оценки порогов джемминга и отношения концентрации больших блоков к концентрации малых) для различных соотношений длины стороны больших блоков к длине стороны малых (см. рис. 2–3) при $10 \leq k_{large} \leq 100$. С использованием разработанной модели можно исследовать фильтрационные свойства пористых структур, состоящих из бидисперсных частиц, например, кварцевого песка с зернами двух фракций.

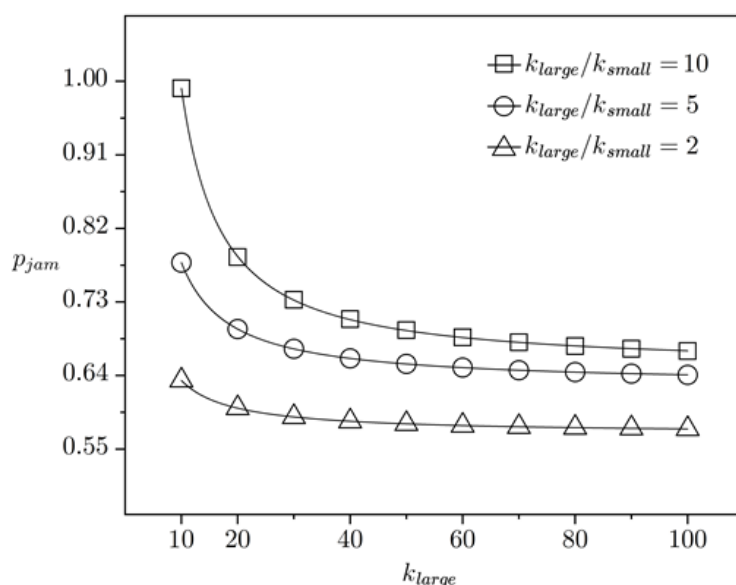


Рис.2. Аппроксимация порогов джемминга

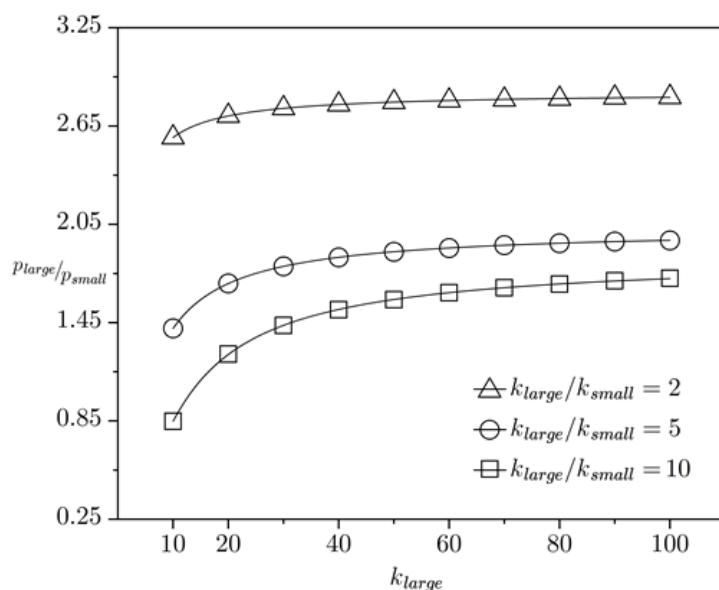


Рис.3. Зависимости отношения концентрации больших блоков к концентрации малых

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда целевого капитала Пермского университета.

Литература

1. С.М. Азаров. Структура фильтровальных гранулированных материалов на основе кварцевого песка // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. – 2018. – № 16. – С. 103–106.
2. Д.Л. Старокадомский, М.Н. Решетник. Влияние мезо- и микрочастиц кварцевого песка различного происхождения на физико-механические свойства эпоксидного композита для изделий строительного и декоративного назначения // Композитный Мир. – 2021. – № 2(95). – С. 64–70.
3. М.М. Бузмакова, В.Г. Гилев, А.Ф. Мерзляков, С.В. Русаков. Исследование свойств композитного материала на основе эпоксидной смолы и полидисперсной смеси кварцевого песка // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2024. – № 6. – С. 15–24.
4. К.А. Эберт, М.М. Бузмакова. Джемминг блоков разного размера на квадратной решетке // Математическое моделирование в естественных науках: материалы конференции. – 2024. – № 1. – С. 449–452.

ELECTRICAL PROPERTIES OF THE CONTACT BETWEEN NANOPARTICLES OF DIFFERENT SIZES IN YSZ UNDER HYDRATION AND DEUTERATION CONDITIONS

Mahmoud Ibrahim¹, Mezentseva Zh.V.^{1,2}, Doroshkevich A.S.^{1,2}

¹ *Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia*

² *Institute of Materials Science, Academy of Sciences of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan
ibragim@jinr.ru*

As nanotechnology advances, the study of nanoscale material properties and their practical applications in modern electronics becomes increasingly significant. One of the critical areas of research is the contact interaction between chemically identical nanoparticles of different sizes, as their electronic properties and surface potential differences influence the formation of a contact barrier.

This study investigates the electronic properties of the contact between zirconium dioxide (ZrO_2) nanoparticles stabilized with 8 mol% Y_2O_3 under hydration and deuteration conditions. Thin films were fabricated using monodisperse nanopowders with particle sizes of 7.5, 10, 11, and 14 nm. The electrical properties were analyzed through DC voltammetry within the voltage range of -2 V to +2 V and electrochemical impedance spectroscopy in the frequency range of 1 MHz to 1 Hz. To ensure electrical continuity, the films were hydrated and deuterated for 8 hours under air humidity conditions from 65 % up to 85%.

Key findings include:

1. The rectifying behavior of hydrated contacts formed by nanoparticles of the same chemical composition ($\text{ZrO}_2 - 8\text{Y}_2\text{O}_3$) but different sizes (7.5, 10, 11, and 14 nm) was investigated for the first time.
2. Distinct differences were identified in the current-voltage characteristics and electrochemical impedance of hydrated and deuterated systems.
3. A dispersion of electrical properties was observed for humidity levels exceeding 65% - 85 % under deuteration and hydration conditions.
4. The observed dispersion of electrical properties was attributed to electrical processes occurring in the hydration shell.

The provided graphs illustrate the current-voltage (I-V) characteristics of an 8YSZ (8 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2) sample in an aqueous environment (H_2O , first sample) under different humidity conditions, specifically 65 %, 75% and 85 %. The observed variations in the electrical response suggest that different ionic species influence the charge transport properties at the interface. A noticeable hysteresis effect indicates nonlinear electrical behavior, likely caused by charge accumulation or diffusion processes within the hydration layer. Additionally, the current magnitude varies between different electrolytes, pointing to electrolyte-specific interactions with the YSZ surface that affect conductivity. The nonlinear response observed in both positive and negative voltage ranges suggests possible rectifying behavior, which may be influenced by hydration dynamics and ion exchange processes.

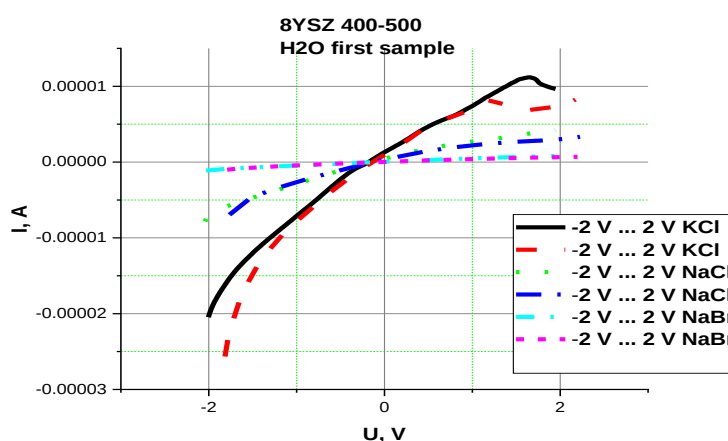


Fig.1. Dependence of current on voltage at contacts 400–500 based on ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 Nano powders with yttrium content 8 mol% in negative voltage ranges at humidity (H_2O).

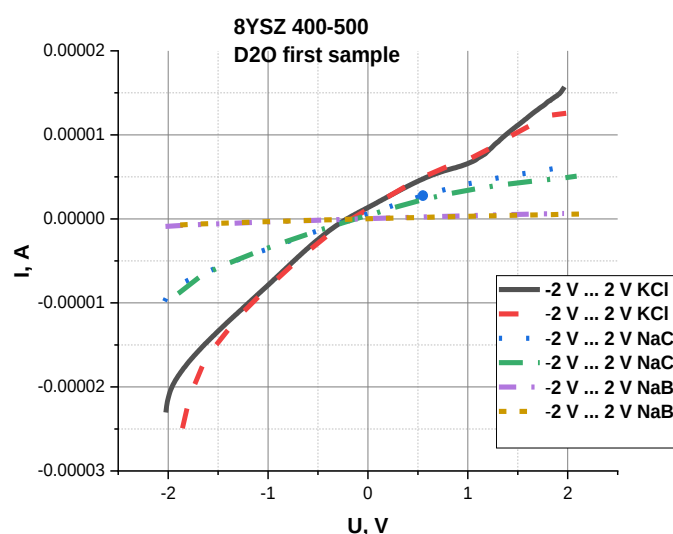


Fig.2. Dependence of current on voltage at contacts 400–500 based on ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 Nano powders with yttrium content 8 mol% negative voltage ranges at humidity (D_2O)

The analysis of the I-V characteristics for the 8YSZ (8 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2) samples in H_2O and D_2O under different humidity conditions reveals distinct electrical behaviors influenced by hydration and deuteration. In the H_2O environment, a more pronounced nonlinear response and higher current variations were observed, indicating stronger ion interactions and charge transport effects within the hydration layer. The presence of different electrolytes further contributed to variations in conductivity, likely due to specific ion-surface interactions. In contrast, the sample under deuteration exhibited a more stable and less dispersive electrical response, suggesting reduced charge mobility and weaker ion-exchange effects in the deuterated system. The observed differences highlight the role of hydrogen bonding and isotope effects in modulating the electrical properties of YSZ.

References

1. «The Electrical Properties of a Contact of Hydrated Nano-Powders of Different Sizes YSZ for Homogenic Electronics» *Mezentseva Zh.V., Doroshkevich A.S., Oksengendler B.L., Kirillov A.K., Didenko E.A., Nikiforova N.N., Carmen Mita, Diana Mardare, Nicoleta Cornei, Suleimanov S.H., Parpiev O.R. Труды конференции Физика 2024, 23-25 апреля 2024, Самарканд, Узбекистан*

КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Труфанов Д.А.¹, Везенцев А.И.², Чернобровенко О.Д.¹

¹ ООО «Исследователь КМА», 309540, г. Старый Оскол, Россия

² ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), 308015, г. Белгород, Россия
trufanovda@gmail.com

Кислотной активацией называют контролируемое растворение глинистой породы, в результате которого образуются протонированный глинистый минерал и аморфный гидратированный диоксид кремния. Целью кислотной обработки является получение материала с развитой удельной поверхностью и пористостью, возросшей поверхностной кислотностью, адсорбционными и каталитическими свойствами [1]. Несмотря на множественные исследования не было установлено строгой зависимости между эффективностью кислотоактивированного адсорбента и составом и свойствами исходной глины [2]. Поэтому, чтобы оценить пригодность глины конкретного месторождения для требуемых нужд, необходимо выполнить её кислотную обработку и определить искомую функцию отклика. Если кислотоактивированный адсорбент получают с целью рафинирования растительных масел, то его эффективность зачастую оценивают по адсорбции бета-каротина и хлорофилла.

Взаимодействие бентонита с кислотой начинается с растворения кислотнорастворимых минералов и замещения катионов обменного комплекса катионами гидроксония. Затем протоны воздействуют непосредственно на поверхность монтмориллонита, выщелачивая катионы октаэдрической и тетраэдрической сеток. Катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} частично остаются в межслоевом пространстве, компенсируя отрицательный заряд слоя, катионы Si^{4+} в присутствии катионов-коагулянтов, особенно Al^{3+} , переосаждаются и формируют на поверхности трехмерную сетку аморфного диоксида кремния [3]. Вместе с выщелачиванием катионов октаэдрической сетки монтмориллонит последовательно утрачивает отрицательный заряд слоя и ёмкость катионного обмена (ЕКО). Поэтому структурные изменения удобно оценивать по величине ЕКО.

Целью работы являлась оценка величины адсорбции бета-каротина кислотообработанными бентонитовыми глинами Никольского, Саригюхского, Герпезжского и Динозаврового месторождений, с перспективой применения их в качестве отбеливающей глины для адсорбционной рафинации растительных масел.

Кислотную обработку бентонитов проводили в реакторе с рубашкой, наполненной теплоносителем, оснащённым верхнеприводной мешалкой и обратным холодильником. Навеску глины обрабатывали 20 масс. % раствором серной кислоты при температуре 100 °С и соотношении глина:раствор кислоты 1:4. Продолжительность обработки составляла от 2 до 8 ч.

ЕКО природных и кислотообработанных глин определяли по адсорбции триэтилететраминного комплекса меди. Для природных глин Никольского, Динозаврового, Саригюхского и Герпезжского месторождений ЕКО составляет 59,2, 85,9, 55,5, 47,6 мг·экв/100г соответственно.

Величину адсорбции бета-каротина в н-гексане находили спектрофотометрически с использованием спектрофотометра Apel PD-303 (Япония) на длине волны 460 нм. Концентрацию бета-каротина рассчитывали по калибровочной кривой.

Скорость растворения катионов октаэдрической сетки неодинакова и уменьшается в ряду Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} . Быстрее в кислотах растворяются глинистые минералы, обладающие развитым гомо- и гетеровалентным изоморфизмом. Глина Динозаврового месторождения характеризуется наибольшей ЕКО и, соответственно, концентрацией катионов Mg^{2+} октаэдрической сетки. Глина Никольского месторождения обладает средней ЕКО, но высоким содержанием катионов Fe^{3+} , локализованных в структуре монтмориллонита. Поэтому для глин Динозаврового и Никольского месторождений наблюдается быстрое уменьшение ЕКО и изменение кристаллической структуры (рис. (а)).

Адсорбция молекул бета-каротина имеет химическую природу и происходит в основном на сильных Брёнстедовых кислотных центрах. На поверхности глинистых минералов таковыми являются поляризованные обменными катионами Al^{3+} и Fe^{3+} молекулы воды и катионы гидрония. Их количество уменьшается с уменьшением отрицательного заряда слоя глинистых

частиц. Вместе с тем развиваются площадь поверхности и пористость адсорбента: образуются новые поры и увеличиваются в размерах существующие. Благодаря этому обеспечивается доступность адсорбционных центров для крупных органических молекул. Так как преобразование текстурных характеристик происходит интенсивнее для бентонитов Никольского и Динозаврового месторождений, то для них наблюдается более быстрое изменение величины адсорбции бета-каротина (рис. (б)).

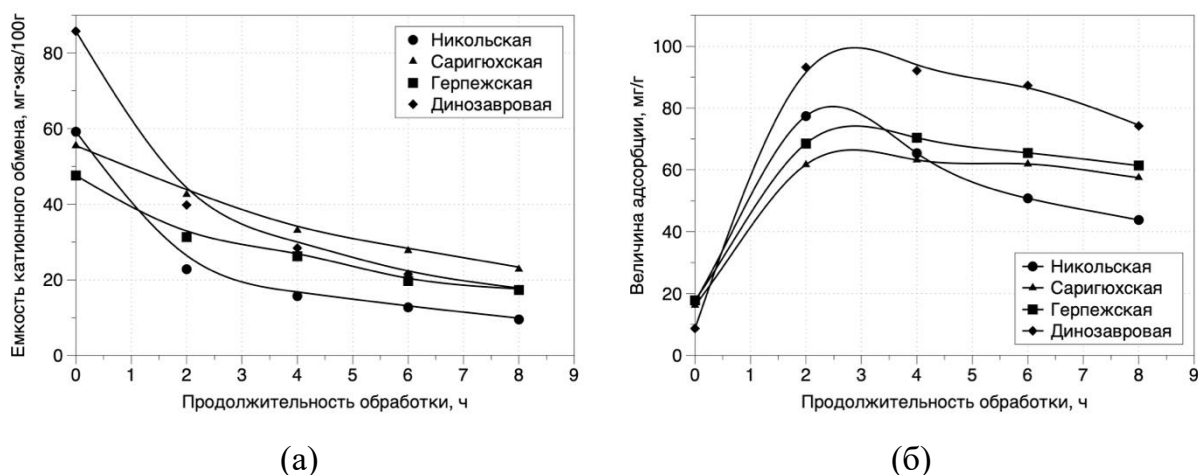


Рис. Зависимость а) ЕКО, б) величины адсорбции бета-каротина от продолжительности кислотной обработки

Для исследованных образцов с использованием модели Ленгмюра определены величины предельной адсорбции бета-каротина, составившие 93,5 мг/г, 73,0 мг/г, 78,1 мг/г и 105,3 мг/г для Никольской, Саригуюхской, Герпешской и Динозавровой глины соответственно. Следовательно, наиболее перспективными материалами для получения адсорбента для рафинирования растительных масел являются глины Никольского и Динозаврового месторождений.

Литература

1. Gates W.P., Anderson J.S., Raven M.D., Churchman G.J. Appl Clay Sci. (2002), **T.20**, №4-5, С.189-197.
2. Folleto E.L., Volzone C., Porto L.M. Latin American applied research (2006), **T.36**, №1, С.37-40.
3. Madejová J., Andrejkovičová S., Bujdák J., Čeklovský A., Hrachová J., Valúchová J., Komadel P. Clay Miner (2007), **T.42**, №4, С.527-540.

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ МИКОТОКСИНОВ АДсорбЦИОННОЙ КОРМОВОЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРОЙ *BACILLUS SUBTILLIS* ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ

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*

Микотоксины — это вторичные метаболиты микроскопических грибов, которые часто содержатся в кормах или продуктах питания. Они представляют серьёзную опасность для здоровья животных и людей во всём мире. Многие заболевания у животных и людей могут быть вызваны пищей/кормом, содержащими микотоксины. Зерновые культуры поражаются токсигенными грибами во время роста, сбора урожая, транспортировки, хранения и вследствие влияния факторов окружающей среды, таких как чрезмерные осадки во время сбора урожая, повышенная влажность и ненадлежащие условия хранения [1].

У животных, подвергшихся воздействию микотоксинов через корма, часто наблюдаются изменения в поведении, такие как нервозность или отказ от таких кормов, а также плохая усвояемость корма и снижение прироста массы, часто наблюдаются заболевания ЖКТ, увеличение числа вторичных бактериальных инфекций или снижение репродуктивной способности.

Известно, что в промышленном птицеводстве бактериальные желудочно-кишечные заболевания занимают второе место после вирусных, именно они являются причиной снижения продуктивности и гибели птицы, что в конечном итоге наносит серьёзный вред экономике сельского хозяйства.

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

В настоящее время перспективным направлением является разработка адсорбционных добавок, включающих пробиотики.

Многие бактерии рода *Bacillus* облагают противогрибковым и антагонистическим действием в отношении фитопатогенных грибов ввиду

выработки циклических липопептидов, что делает их хорошими средствами в борьбе с микотоксинами.

В стерильных условиях при достижении логарифмической фазы роста микроорганизмов *Bacillus subtilis* KE1 (КОЕ 10^8) вносили натриевую бентонитовой глины в соотношении носитель : биомасса равном 1 : 5, затем лиофилизировали и хранили при комнатной температуре.

Исследование проводили методом ВЭЖХ на хроматографе ACQUITY WATERS с обращено-фазовой колонкой ВЕН C18. В качестве элюента использовали градиентную смесь (ацетонитрил, вода, метанол). УФ-детектор 230-400 нм. Продолжительность 20 минут. Температура колонки – 40 °С; скорость потока подвижной фазы 0,3 мл/мин.

В качестве анализируемого сырья использовали корм, зараженный аборигенным штаммом плесневого гриба *Asparagillus* sp., метаболитом которого, согласно данным ВЭЖХ, является зеараленон (рис.1).

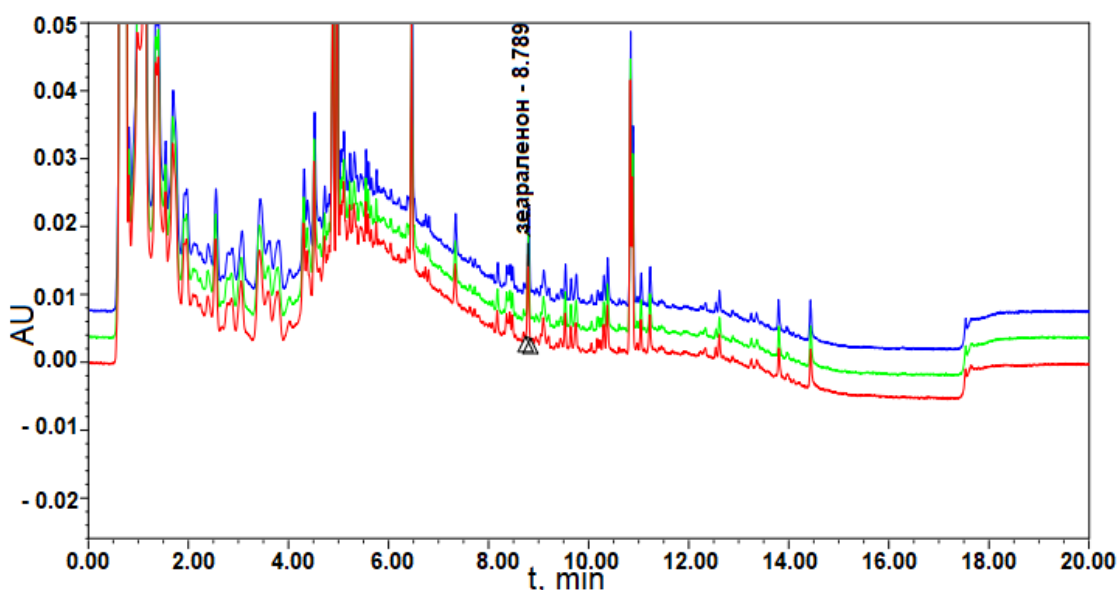


Рис.1. Хроматограмма экстракта корма, зараженного *Asparagillus* sp.

Оценку нейтрализации зеараленона проводили по следующей схеме: на 10-е сутки после заражения в конические колбы отвешивали $10,0 \pm 0,1$ г. заражённого корма, приливали 10 мл 1 М Трис-HCl (pH 7,5), 100 мл дистиллированной воды и навески адсорбционной добавки (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 г.). Колбы помещали в шейкер-инкубатор на 24 часа при температуре 40 °С,

затем экстрагировали зеараленон и подвергали ВЭЖХ (рис.2). Аналогичный эксперимент проводили с натриевой формой бентонитовой глины, производства ООО «КалачБент» [3] без бактериального компонента.

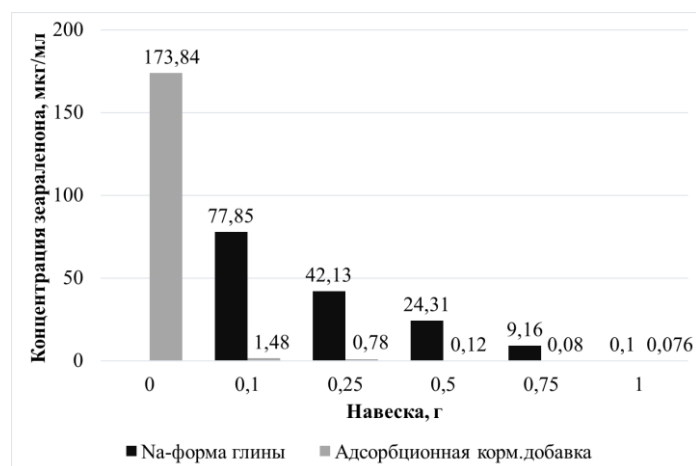


Рис. 2. Диаграмма зависимости концентрации зеараленона в заражённом корме от навески внесённой кормовой добавки и натриевой формы глины.

Выявлено, что адсорбционная кормовая добавка, полученная из натриевой формы глины в сочетании с бактериями *Bacillus subtilis KE1* нейтрализует микотоксин зеараленон в заражённом корме более эффективно, чем натриевая форма без бактериального компонента.

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. Stoev S.D. Microorganisms, (2024). V.12(3). P. 580.
2. Зуев Н.П., Буханов В.Д., Везенцев А.И., Арсеенко Е.А. Вестник Алтайского государственного аграрного университета, (2018). № 2(160). С. 147.
3. Шайдорова Г.М., Везенцев А.И., Труфанов Д.А. Вестник технологического университета, (2022), Т.25, №.11. С.101.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ОТРАБОТАННЫМ ФИКСАЖНЫМ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ РАСТВОРОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ «СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА» КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО АДСОРБЕНТА

Тилинин М.С., Везенцев А.И., Буханов В.Д.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308000, Белгород, Россия
vesentsev@bsuedu.ru*

Вода — это основа жизни на Земле, и доступ к чистой питьевой воде является одной из важнейших задач человечества в XXI веке. По данным ВОЗ, миллиарды людей по всему миру сталкиваются с отсутствием безопасной воды. К примеру, загрязнение водоемов патогенными микроорганизмами может вызывать серьезные заболевания, включая диарею, отказ почек и кишечные инфекции. В результате, проблема обеспечения чистой питьевой воды становится не только экологической, но и социальной, экономической и гуманитарной [1].

Одним из наиболее актуальных методов очистки воды является использование бентонитовых глин [2]. Они могут поглощать различные ионы и молекулы, включая тяжелые металлы и органические загрязнители. Их высокая пористость и способность к набуханию делают их отличным фильтром, который может задерживать частицы на молекулярном уровне. Более того, бентонитовые глины могут служить отличной матрицей для модифицирования, что открывает новые горизонты в области очистки воды.

Модифицирование бентонитовых глин с использованием различных активных веществ, таких как серебро, значительно повышает их антибактериальные свойства. Серебро на протяжении тысячелетий известно как мощный антибактериальный агент. Внедрение серебра в структуру бентонитовых глин позволяет создать эффективные композиты, которые не только очищают воду от механических загрязнений, но и активно борются с микробной флорой [3].

Интересным аспектом является то, что источником серебра для модифицирования бентонитов могут служить отработанные фиксажные

растворы, образующиеся в процессе проявки различных фотографических материалов, включая рентгеновские снимки. После обработки рентгеновских пленок в таких растворах остается остаточное количество серебра, которое можно эффективно использовать для создания антибактериальных материалов. Это не только позволяет снизить затраты на очистку воды, но и отвечает современным требованиям устойчивого развития, минимизируя количество отходов и перерабатывая их в полезные продукты.

Исходная натриевая форма бентонитовой глины нами модифицирована отработанным фиксажным фотографическим раствором с использованием реакции «серебряного зеркала». Для этого натриевую форму бентонитовой глины смешали с отработанным кислым фиксажным фотографическим раствором в массовом соотношении 1:8 и последовательно добавили 4 мл 10 об.% водного раствора аммиака, 5 мл 40 масс.% водного раствора NaOH, 5 мл 22 масс.% водного раствора сахарозы. Смесь в конической колбе нагрели на кипящей водяной бане в течение 20 минут, затем выделившийся черный осадок отфильтровали и высушили при комнатной температуре.

При химическом анализа полученного продукта было выявлено, что увеличилось содержание кислорода (с 56.28 масс.% до 65.6 масс.%) и натрия (с 4.56 масс.% до 6.4 масс.%). Уменьшилось содержание кремния (с 18.67 масс.% до 11.53 масс.%) и алюминия (с 7.38 масс.% до 6.08 масс.%) вследствие частичного растворения алюмосиликатного каркаса в щелочной среде. Снизилось содержание железа (с 7.80 масс.% до 4.3 масс.%). В составе появились новые элементы: серебро (0.16 масс.%), сера (1.01 масс.%) и азот (0.25 масс.%), источником которых стал фиксажный раствор и добавленный аммиак. Содержание кальция уменьшилось с 1.94 масс.% до 0.64 масс.% и магния — с 1.54 масс.% до 1.11 масс.%, а титана — с 1.33 масс.% до 0.97 масс.%.

О внедрении ионов серебра (радиус иона Ag^+ - 0,126 нм, гидратированного -0,38 нм [114]) в межпакетное пространство монтмориллонита свидетельствует отражение на рентгеновской порошковой дифрактограмме $d_{001} = 14,9 \text{ \AA}$, в то время как в натриевой форме исследуемой глины рефлекс $d_{001} = 13,81 \text{ \AA}$.

Параметры элементарной ячейки натриевой формы монтмориллонита рассчитаны по формулам $b = 6 \cdot d_{060}$, $a = \frac{b}{\sqrt{3}}$, $c = d_{001} \cdot \sin \beta$. Для монтмориллонита угол $\beta = 93^\circ$, $d_{060} = 1,51 \text{ \AA}$, $d_{001} = 14,8 \text{ \AA}$. Параметры элементарной ячейки монтмориллонита составляют $a = 5,23$; $b = 9,06$; $c = 14,78$.

По сравнению с натриевой формой бентонитовой глины, параметры a и b остались неизменными (5,23 и 9,06 соответственно). Это указывает на то, что изменение в структуре монтмориллонита в основном затронуло вертикальное расстояние между слоями (параметр «с» увеличился с 13,78 до 14,78), тогда как горизонтальные размеры ячейки остались стабильными.

При анализе адсорбционных свойств методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота удельная поверхность продукта составила $31,83 \text{ м}^2/\text{г}$; удельный объем пор в образце $0,0040 \text{ см}^3/\text{г}$; средний размер пор $75,7 \text{ \AA}$.

Полученный материал можно рекомендовать к проведению расширенных клинических испытаний в фармации, медицине, ветеринарии.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом секции сорбционных явлений Научного совета по физической химии РАН на 2024 г., тема № 24-03-460-17 «Сорбция *Escherichia Coli* производными бентонитовых и бентонитоподобных глин, как эффективный метод очистки водных сред».

Литература

1. И. Г. Галямина, Р. А. Алмаев, Федеральный проект "Чистая вода": приоритеты, условия реализации // Вестник Научно-методического совета по природообустройству и водопользованию. – 2021. – № 21. – С. 22.
2. Везенцев А. И., Воловичева Н. А., Королькова С. В., Перистая Л. Ф. Бентонитовые глины как универсальные сорбенты для очистки компонентов биосферы. Innovations in Life Sciences: сборник материалов IV Международного симпозиума, Белгород, 22–24 мая 2022 года. – НИУ «БелГУ», С. 189-190.
3. Зуев Н. П., Везенцев А. И., Буханов В. Д., Лопанов А. Н., Шайдорова Г. М., Зуев С. Н. Изучение безвредности и специфической активности различных соединений серебра. Innovations in Life Sciences: сборник материалов IV Международного симпозиума, Белгород, 22–24 мая 2022 года. – НИУ «БелГУ», С. 150-152.

АДСОРБЦИОННОЕ ПОНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ХЛОРИДНЫХ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ

*Вакуленко С.П.¹, Пашинин В.А.¹, Козлов И.А.²,
Сухов Ф.И.¹, Чурюкина С.В.¹*

*¹ Российский университет транспорта РУТ (МИИТ),
127994, г. Москва, ул. Образцова, Россия*

*² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН),
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31 к. 4, Россия
churukinasv@mail.ru*

В работе представлены результаты исследования воздействия хлоридных сред на бетоны в условиях замораживания / оттаивания. На основании полученных результатов (см. рис. 1.а – 1.г) сделан вывод о том, что при взаимодействии хлоридных сред определенных концентраций и одновременных циклических температурных колебаниях, происходит довольно быстрое разрушение бетонных конструкций.



Рисунок 1.а – Образцы бетона в опыте 2% растворе 3-х компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (перепад температур с -12°С на +20°С, 25 циклов).



Рисунок 1.б – Образцы бетона в опыте 4% растворе 3-х компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (перепад температур с -12°С на +20°С, 25 циклов).



Рисунок 1.в – Образцы бетона в опыте 8% растворе 3-х компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (перепад температур с -12°C на $+20^{\circ}\text{C}$, 25 циклов).



Рисунок 1.г – Образцы бетона в опыте 12% растворе 3-х компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (перепад температур с -12°C на $+20^{\circ}\text{C}$, 25 циклов).

В основе таких разрушений лежит адсорбционное понижение прочности бетонов, а не коррозия, как было установлено ранее [1]. Подтверждением тому, помимо характера разрушений испытуемых образцов, могут служить особенности, присущие эффекту Ребиндера (эффекту адсорбционного понижения прочности): в определенном диапазоне концентраций хлоридных сред (с 0,9 до 12%) [2], происходит довольно быстрое разрушение бетонных образцов, скорость разрушения бетонов увеличивается именно в хлоридных средах, разрушение происходит при одновременном воздействии циклов замораживания/оттаивания и хлоридных сред. Данный эффект приводит к серьезным авариям, сведения о которых приведены в работе (таблица 1). Следовательно, необходимы меры по предотвращению негативных последствий.

Таблица 1 - Аварии на мостах

№ п/п	Дата аварии	Местоположение аварии	Характеристика аварийной ситуации	Характер разрушений	Наличие жертв	Причина аварии по версии источника	Год постройки и моста
1	2	3	4	5	6	7	8
1	18.03.09	Белгород, р. Везёлка	Обрушились тротуарные блоки моста через р. Везёлку	Частичное обрушение	Нет данных	Коррозия арматуры	1988

№ п/п	Дата аварии	Местоположение аварии	Характеристика аварийной ситуации	Характер разрушений	Наличие жертв	Причина аварии по версии источника	Год постройки моста
1	2	3	4	5	6	7	8
2	06.08.09	Краснодар	Обрушение тротуарных блоков одного из пролетов железнодорожного моста с падением на ж.д. пути	Частичное обрушение	Нет данных	По версии администрации, причинами обрушения стало плотное движение транспорта и резкие перепады температур	Нет данных
3	20.05.10	Под Краснодаром, трасса М-4, в направлении Джубги	Рухнул пролет путепровода через М-4	Частичное обрушение	Без жертв	Рухнул от собственного веса	Нет данных
4	27.11.10	Карелия, р. Кемь	Обрушился пешеходный висячий мост через р. Кемь	Полное обрушение	Нет данных	Рухнул от ветра по официальной версии	2001
5	15.01.11	Владивосток, Рудневский мост	Появились недопустимые трещины	Нет	Нет	От очень низких температур	Нет данных

В настоящей работе также говорится о мерах по снижению негативных воздействий хлоридных сред на бетоны в условиях замораживания / оттаивания.

Литература

1. Розенталь Н. К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой плотности. Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. Москва, 2004 г.
2. Горюнов, Ю.В. Эффект Ребиндера / Ю.В. Горюнов, Н.В. Перцов, Б.Д. Сумм и др. - М.: «Наука», 1966. -128с.

АДСОРБЦИЯ α -ТОКОФЕРОЛА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Слепцов Н.А., Скрипчук А.Д., Сидорова Д.Н., Спиридонов А.М.

СВФУ имени М.К. Аммосова, 677007, г. Якутск, Россия

sleptscov_n_a@mail.ru

В настоящее время одним из наиболее распространённых материалов для изготовления антифрикционных деталей систем эндопротезирования суставов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), характеризующийся не только химической и биологической инертностью, но и выгодным для использования в имплантологии сочетанием физико-механических и трибологических свойств [1]. Наиболее распространённой проблемой эксплуатации СВМПЭ являются частицы износа и расслоение материала, вызванные трибоокислением материала [2]. α -Токоферол способен подавлять каскад окислительных процессов, что вызывает интерес к его использованию в качестве антиоксидантного наполнителя [3]. Среди различных методов модифицирования полимеров можно выделить сорбционное модифицирование, позволяющее равномерно распределить модификатор в полимере.

Изучение закономерностей физико-химического взаимодействия модификаторов с полимерной матрицей, влияния на процессы формирования композитов, позволит управлять служебными свойствами материалов.

В данной работе экспериментально определены параметры предельного значения сорбции и константа сорбции α -токоферола СВМПЭ медицинского назначения марки GUR 1050 (Celanese) со средним размером частиц 150 мкм, насыпной плотностью $>0,4 \text{ г/см}^3$, $\rho \geq 0,934 \text{ г/см}^3$.

На рисунках 1, 2 представлены результаты исследования адсорбции α -токоферола СВМПЭ. Представленная изотерма соотносится к III типу изотерм по классификации ИЮПАК и характерна для случая более слабого взаимодействия типа «адсорбат-адсорбент» по сравнению с типом взаимодействия «адсорбат- адсорбат». Используя уравнение Брунауэра-Эммета-Таллера (БЭТ), мы определили значения параметра предельного значения

сорбции монослоя и константы сорбции α -токоферола СВМПЭ, составившие, соответственно $a_m = 0,09$ ммоль/г, $K = 1,44$.

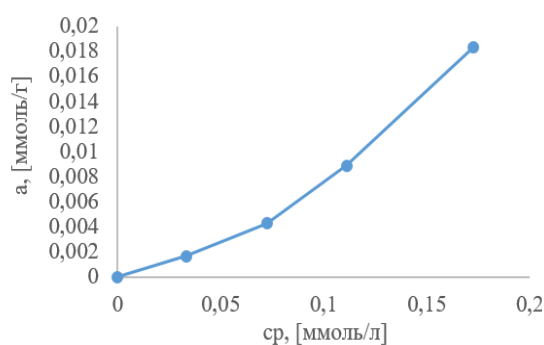


Рис. 1. Изотерма адсорбции α -токоферола на СВМПЭ

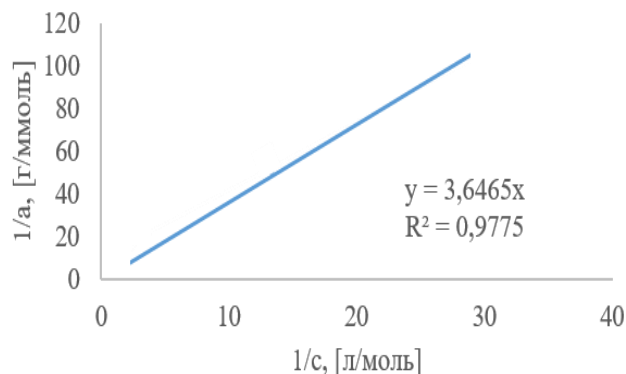


Рис. 2. График БЭТ для адсорбции α -токоферола на СВМПЭ

В работе была также рассмотрена изотерма жидкофазной адсорбции, описанная уравнением БЭТ, модифицированным авторами (Ebadi, Mohammadzadeh, Khudiev) для моделирования процессов адсорбции из растворов [4]:

$$a = a_m \frac{k_1 C_p}{(1 - k_2 C_p)(1 - k_2 C_p + k_1 C_p)},$$

где: a_m – предельная величина монослойной адсорбции, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация растворенного вещества, ммоль/л; k_1 – константа адсорбционного равновесия первого слоя; k_2 – константа адсорбционного равновесия верхнего слоя.

Для расчета постоянных был применен нелинейный регрессионный анализ экспериментальных данных методом обобщенного приведенного градиента. Полученная модель, сопоставленная с экспериментальными данными, представлена на рисунке 3. Коэффициент детерминации составил 0,98, что указывает на корректность составленной модели для описания процесса сорбции.

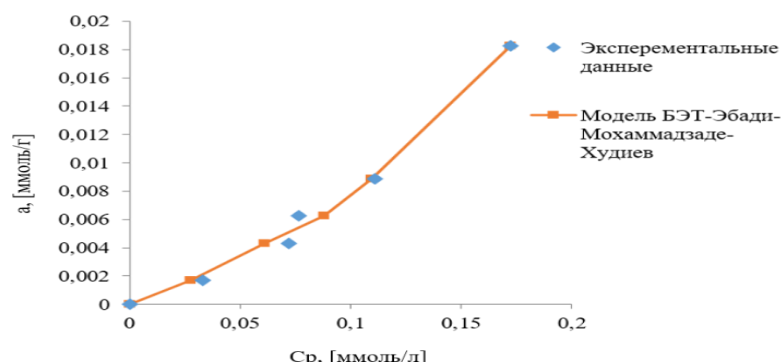


Рис. 3. Изотерма модели БЭТ-Эбади-Мохаммадзе-Худиева для адсорбции α -токоферола на СВМПЭ, смоделированная по экспериментальным данным

Рассчитанные константы уравнения составили: $a_m = 0,64$ ммоль/г; k_1 (первого слоя) = 0,08; k_2 (верхнего слоя) = 1,71. Полученные константы подтверждают характеристику взаимодействия α -токоферола - константа образования первого слоя на несколько порядков меньше, чем константа образования последующих слоев, образованных взаимодействием «адсорбат-адсорбат». Процессы адсорбции происходят самопроизвольно.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ, грант № FSRG-2024-0004.

Литература

1. Kurtz S. M. UHMWPE BIOMATERIALS HANDBOOK Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices Third Edition Foreword. – 2016;
2. Carlsson, D. J., S. Chmela, and J. Lacoste. "On the structures and yields of the first peroxy radicals in. gamma.-irradiated polyolefins." *Macromolecules* 23.23 (1990): 4934-4938.
3. Gaziano, J. M. 13 Natural antioxidants and cardiovascular disease: observational epidemiologic studies and randomized trials / J. M. Gaziano, J. E. Manson, C. H. Hennekens // *Nat Antioxidants Hum Heal Dis.* – 1994. – P. 387– 409;
4. Ebadi, Amanollah, Jafar S. Soltan Mohammadzadeh, and Anvar Khudiev. "What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?." *Adsorption* 15 (2009): 65-73.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В АСИММЕТРИЧНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ: ЭФФЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ ЭЛЕКТРОДА

Нестерова И.С., Хлюпин А.Н.

*Центр вычислительной физики МФТИ, Московский физико-технический
институт (национальный исследовательский университет),
141701, Долгопрудный, Россия
irina.nesterova@phystech.edu*

Формирование двойного электрического слоя (ДЭС) встречается во многих физических системах, таких как коллоидный раствор или во время электроосмоса. Особенный интерес представляет применение ДЭС для эффективного накопления энергии, где в роли электролита выступают ионные жидкости, в которых из-за отсутствия растворителя усиливается роль межионных взаимодействий. Так как ДЭС формируется на поверхности электрода, то морфологические характеристики поверхности могут оказывать влияние на ёмкостные характеристики ДЭС и его структуру. Однако этот вопрос ранее был мало изучен.

Мы разработали аналитическую модель, которая позволяет оценить физические характеристики ДЭС, сформированного вблизи поверхности электрода с молекулярной шероховатостью, который контактирует с асимметричной ионной жидкостью [1]. Предложенная аналитическая модель имеет вид нелинейного уравнения Пуассона-Ферми, в котором используется уточненное выражение для плотности распределения зарядов ионов с учетом стерических взаимодействий между ионами и поверхностью электрода. После мы развили представленную модель с учетом нелокальных ион-ионных корреляций [2], основываясь на теории Базанта-Стори-Корнышева [3].

Ключевыми параметрами модели выступают: σ – среднеквадратичное отклонение профиля поверхности электрода и Δ – разница глубин проникновения ионов асимметричной ионной жидкости. В случае когда $\sigma \ll \Delta$, разделение ионов происходит преимущественно за счет асимметрии их размеров. Тогда модель учитывает пограничный слой, в котором локализуются ионы меньшего размера. В результате модель отражает локальное изменение электростатического потенциала, вызванное неравномерным экранированием

асимметричной ионной жидкости (Рисунок 1), а также объясняет и позволяет оценить значение потенциала нулевого заряда.

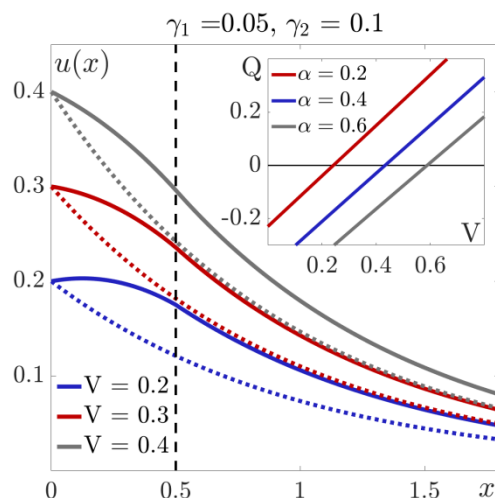


Рис. 1. Профили электростатического потенциала ДЭС у шероховатой поверхности электрода для асимметричной ионной жидкости с крупными анионами.

В случае когда $\Delta \ll \sigma$, разделение ионов происходит преимущественно за счет неоднородной геометрии поверхности электрода. В этом случае в модели появляется дополнительное слагаемое для плотности заряда крупных ионов, описывающее мягкое отталкивание вызванное структурой поверхности электрода на молекулярном уровне. Эта модель предсказывает изменение профиля дифференциальной ёмкости вблизи шероховатого электрода, а также описывает образование третьего пика дифференциальной ёмкости за счет изменения ориентации ионов (Рисунок 2).

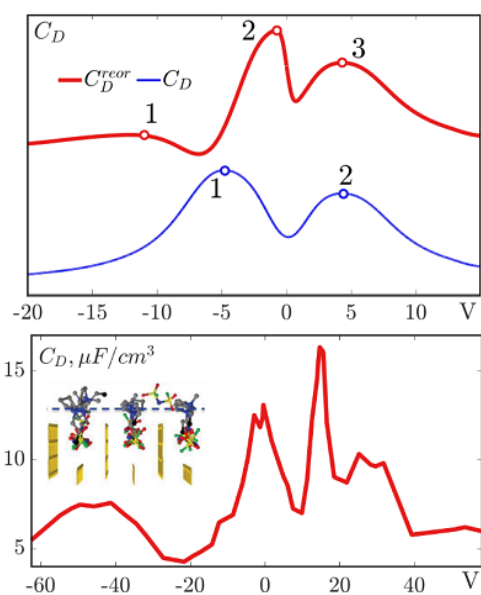


Рис.2. Рассчитанные профили дифференциальной ёмкости ДЭС у шероховатой (красная линия) и плоской (синяя линия) поверхности электрода в сравнении с результатами молекулярной динамики.

При добавлении в модель учета нелокальных ион-ионных корреляций, модель показывает разрушение эффекта переэкранирования при малых потенциалах (Рисунок 3).

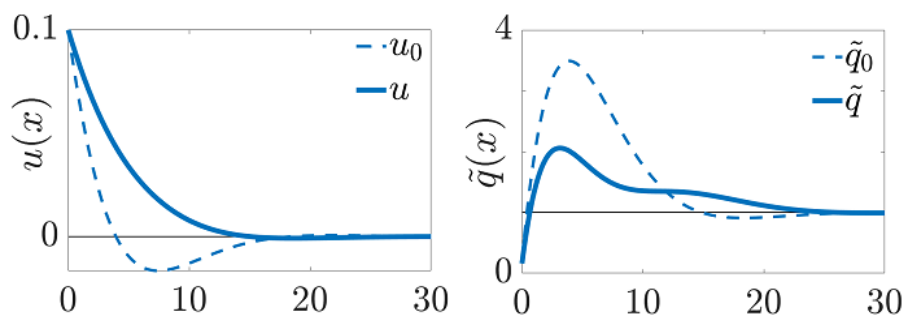


Рис.3. Изменение профиля электростатического потенциала и отнормированного заряда ДЭС у шероховатой поверхности электрода с учетом ион-ионных корреляций.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Программы Министерства науки и высшего образования №075-03-2025-662 от 17.01.2025.

Литература

1. Khlyupin A., Nesterova I., Gerke K. Molecular scale roughness effects on electric double layer structure in asymmetric ionic liquids //Electrochimica Acta. – 2023. – Т. 450. – С. 142261.
2. Nesterova, I., Evstigneev, N. M., Ryabkov, O. I., Gerke, K. M., & Khlyupin, A. Mechanism of overscreening breakdown by molecular-scale electrode surface morphology in asymmetric ionic liquids //Journal of Colloid and Interface Science. – 2025. – Т. 677. – С. 396-405.
3. Bazant M. Z., Storey B. D., Kornyshev A. A. Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding //Physical review letters. – 2011. – Т. 106. – №. 4. – С. 046102.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИИ УРАНА ИЗ ЖИДКИХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ОТ УСЛОВИЙ ПРИВИВКИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИДОКСИМОВ

Мацкевич А.И.¹, Токарь Э.А.^{1,2}, Маслов К.В.², Прокудина В.А.^{1,2}

¹ Сахалинский государственный университет,
693000, г. Южно-Сахалинск, Россия

² Дальневосточный федеральный университет,
690922, г. Владивосток, Россия

Основным источником топлива в атомной энергетике выступает уран. Традиционно уран добывают из наземных запасов руды. Однако повышение спроса делает вопрос поиска альтернативных источников урана актуальным. Одним из таких источников служит морская вода, где содержание урана составляет в 8000 раз больше, чем на суше. В свою очередь уран представляет потенциальную угрозу вследствие попадания в окружающую среду в результате добычи полезных ископаемых, производства и испытания оружия, а также эксплуатации АЭС. Таким образом поиск эффективных подходов для извлечения урана из вод сложного состава с целью добычи и обеспечения экологической безопасности, является важной и актуальной задачей современного мира.

Для извлечения урана из растворов адсорбционный метод выделяют, как наиболее эффективный, экономически выгодный и универсальный, что обеспечивается за счёт использования сорбционных материалов с высокой селективностью к извлекаемому компоненту. В настоящее время особое внимание уделяется материалам функционализированных амидоксимными группами обладающих высокими хелатирующим действием и селективностью по отношению к урану в жидких средах.

В настоящей работе были исследованы сорбционные материалы полученные, путём прививки к природному биополимеру хитозану 4-аминофуразан-3-карбоксиамидоксима (43AF-хит (x)) и отдельно с использованием его Se-производной (Se-хит (x/y)). Серия сорбентов была получена с различным соотношением исходных компонентов (43 AF-хит

(5,10,15 - %, масс хитозана) Se-хит (2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/6 - мольное соотношение амидоксим/хитозан) и температуры отверждения при 60 °C, 120 °C, 160 °C.

С помощью физико-химических методов исследования таких как ИК, РФА, ТГА, СЭМ, РФЭС и др., было установлено, что в ходе реакции поликонденсации композитов Se-хит (х/у) происходит формирование гомогенных частиц имеющих равномерный по всему объёму зерна химический состав. В случае получения композитов 43AF-хит(х) происходит преимущественное формирование амидоксимной пленки на поверхности хитозана за счёт прочного ковалентного связывания.

В статических условиях сорбции U(VI) была установлена зависимость эффективности извлечения радионуклида из растворов pH 6 от температуры отверждения сорбентов. Было установлено, что наибольшие значения адсорбции урана для адсорбентов серии 43AF-хит (5, 10, 15) достигаются при температурной обработке 60 °C. Повышение температуры отверждения способствует снижению эффективности адсорбции урана, что вероятно связано с нарушением функциональности материала вследствие неконтролируемого процесса сшивки хитозана и органического радикала. Для образцов Se-хит (х/у) максимальная эффективность сорбции достигается при температуре обработки 120 °C, что связано с особенностью процесса термополимеризации сорбционно-активной составляющей амидоксима и полиоснования, где при 120 °C происходит дегидратация и сшивка полимерной сетки. Показано, что при уменьшении или увеличении температуры отверждения Se-хит (х/у), адсорбенты легко подвергаются растворению или снижению селективности к урану, в следствие низкой степени сшивки или термоокислительной деструкции полимерной сети, соответственно.

Установлено, что эффективность извлечения урана на образцах 43AF-хит(х,) отверждённых при 60 °C прямо пропорционально увеличивается с ростом содержания амидоксима и достигает более 98% на 43AF-хит(5).

В то время, как композиты Se-хит (х/у) отвержденные при 120 °C, не зависимо от соотношения исходных компонентов, позволяют извлечь уран с эффективностью более 99%, что связано с особенностью распределения сорбционно-активного компонента имеющего в своем составе гетероатом

селена. Установлено, что для образцов 43AF-хит(х) и образцов Se-хит(х/у) оптимальным содержанием/соотношением хитозана является 5 % масс. и 1/1, 1/2, соответственно. Увеличение содержания хитозана приводит к снижению механической прочности и химической устойчивости сорбентов вследствие снижения сшивки полимерной сетки материала и образования композитов нерегулярной структуры.

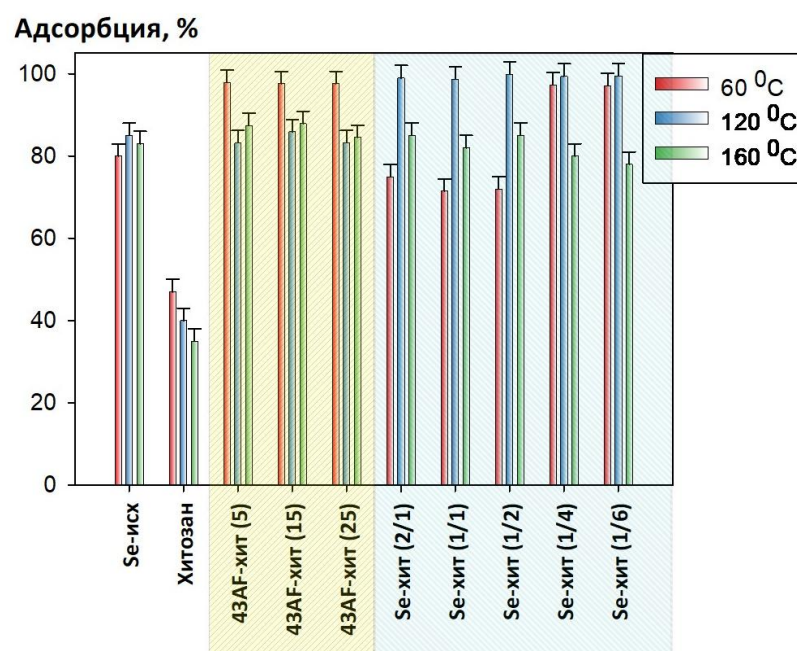


Рис. 1. Диаграмма зависимости эффективности адсорбции урана от температуры отверждения сорбентов и соотношения исходных компонентов реакционной смеси (0,1моль/дм³ NaNO₃, pH 6, Ж:Т=1000 мл/г).

Установлено, что формирование Se-производной 4-аминофуразан-3-карбоксиамидоксима в процессе прививки полимерной матрицы (Se-хит х/у), способствует образованию более химически устойчивого и высокоэффективного адсорбента, чем прямое связывание 4-аминофуразан-3-карбоксиамидоксима (43AF-хит (х)), за счет особенностей формирования композита и распределения адсорбционных центров. Таким образом полученные сорбенты можно рекомендовать для извлечения урана из жидких сред, как с целью его концентрирования в качестве ресурса атомной энергетики, так и для решения сложных экологических задач.

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась в рамках проекта РНФ № 24-23-00160 .

СИНТЕЗ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ШЛАМ-ЛИГНИНА МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ С ЦЕЛЬЮ УДАЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ЖИДКИХ ФАЗ

Логинова (Кокина) Е.С.¹, Бойкова Т.Е.¹, Богданович Н.И.²

¹ Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова,
Институт судостроения и морской арктической техники,
164520, г. Северодвинск, Российская Федерация

² Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова,
Высшая школа естественных наук и технологий,
163000, г. Архангельск, Российская Федерация
e.kokina@narfu.ru

Процесс коагуляции модельных сточных вод осуществляли в лаборатории кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств Северного Арктического федерального университета им. М.В. Ломоносова сернокислым алюминием, в соответствии с оптимальными условиями, определенными в ходе проведения предварительных исследований [1]. Использовали модельный лигнинсодержащий раствор с заданными параметрами: концентрация лигнина - 400 мг/л, цветность - 1800 °ПКШ по методике [1]. Полученный шлам-лигнин подвергали механическому обезвоживанию на фильтр-прессах, высушивали и проводили его пиролиз с дальнейшей термохимической активацией агентом (гидроксид натрия). С целью сокращения количества необходимых опытов и изучения влияния факторов при их возможных сочетаниях, эксперимент проводился по методике рототабельного центрального композиционного плана (РЦКП) второго порядка для трех факторов: температура пиролиза ($T_{\text{пир}}$, °C), дозировка активирующего агента (D_{NaOH} , %) и время проведения пиролиза (τ , мин) (таблица 1).

В ходе проведения исследования установлено, что углеродные адсорбенты, полученные из шлам-лигнина с термохимической активацией щелочью (NaOH) обладают высокими адсорбционными свойствами [2]. Из серии полученных углей отобраны активированные угли, синтезированные в соответствии с оптимальным сочетанием факторов ($T=700^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ мин и $D_{\text{NaOH}}=180\%$). Данные образцы использованы для очистки жидких радиоактивных отходов судоремонтного предприятия. По результатам рассчитанной начальной

и конечной удельной активности с помощью программного модуля SpectraLine GP (Gamma Precision) произвели расчет эффективности сорбции. Она оценивалась по количеству сорбированных радионуклидов из жидких радиоактивных отходов на 1 г угля. Полученные результаты также представлены в таблице 2.

Таблица 1. Уровни варьирования входных параметров

Уровни варьирования независимых переменных	Входные параметры		
	температура пиролиза (X_1), $T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	время проведения пиролиза (X_2), τ , мин	дозировка активирующего агента (X_3), $D_{\text{NaOH}}, \%$
$-\alpha$	650	30	120
-1	670	42	144
0	700	60	180
+1	730	78	216
$+\alpha$	750	90	240

Таблица 2. Изотопный состав анализируемого раствора

Изотопный состав	Начальная удельная активность, Бк/кг	Конечная удельная активность, Бк/кг	Эффективность очистки, %
Nb-95	660	110	83
Mn-54	380	50	86
Cs-137	160 000	134 000	16
Cs-134	41 000	35 000	14
Sr-90	800	47	94

На основании данных, полученных в ходе проведения эксперимента:

1. получены регрессионные уравнения для адсорбции иода (6) и метиленового голубого (7):

$$Ai_2 = 179,61 + 37,37X_3 - 10,63X_1X_2 + 26,88X_1X_3 - 7,13X_1^2 + 23,82X_2^2 - 7,13X_3^2 \quad (6)$$

$$(F_{\text{расч.}} = 0,39; F_{\text{табл.}} = 4,82);$$

$$A_{\text{МГ}} = 680,79 - 40,67X_1 + 130,74X_2 + 60,00X_1X_3 + 57,00X_2X_3 + 53,28X_2^2 - 33,01X_3^2 \quad (7)$$

$$(F_{\text{расч.}} = 1,17; F_{\text{табл.}} = 4,82);$$

2. получены регрессионные уравнения по методике БЭТ (8) и Баррета-Джойнера-Халенды (9)

$$V_{\text{БЭТ}} = 0,36 + 0,15X_3 - 0,06X_1X_2 + 0,07X_1X_3 \quad (8)$$

($F_{\text{расч.}} = 3,81$; $F_{\text{табл.}} = 4,72$);

$$V_{BJH} = 0.08 + 0.07X_3 + 0.03X_1X_3 + 0.05X_3^2 \quad (9)$$

($F_{\text{расч.}} = 4,17$; $F_{\text{табл.}} = 4,72$);

3. установлено, что на формирование указанных свойств оказывает совместное влияние факторов: температура пиролиза и дозировка активирующего агента;

4. рекомендуется температура пиролиза 700 °С, дозировка активирующего агента 180 %. Достоинством данной технологии является небольшой расход гидроксида натрия на активацию углеродного материала по сравнению с сорбентами из гидролизного [3] или сульфатного лигнина;

5. данные сорбенты применимы для селективного извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов;

6. исходя из этого, адсорбенты, полученные в ходе термохимической активации шлам-лигнина эффективны для селективного извлечения из водной среды радионуклидов с радиусом атома от 140 до 215 пм, таких как стронций, ниобий и марганец.

Литература

1. Седова Е.Л., Воронцов К.Б., Буркова С.А. Влияние условий коагуляционной обработки на эффективность очистки лигнинсодержащей сточной воды по данным планированного эксперимента // Известия ВУЗов. Лесной журнал. 2019. №4 (370). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-usloviy-koagulyatsionnoy-obrabotki-na-effektivnost-ochistki-ligninsoderzhaschey-stochnoy-vody-po-dannym-planirovannogo> (дата обращения: 07.01.2025).
2. Адсорбция изотопа кобальта из жидких радиоактивных отходов углеродными наноструктурированными материалами термохимической активации шлам-лигнина / Е. С. Логинова, Т. Е. Бойкова, Н. И. Богданович, К. Б. Воронцов // Безопасность и охрана труда в лесозаготовительном и деревообрабатывающем производствах. – 2024. – № 3(15). – С. 46-55. – DOI 10.33920/pro-5-2403-04. – EDN BQRAKB.
3. Изучение эффективности сорбции радиоактивных изотопов активированными гидролизными углями / Е. С. Логинова Кокина, В. А. Кокунова, Т. Е. Бойкова, Н. И. Богданович // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: Сборник трудов всероссийского симпозиума с международным участием, посвященный 150-летию российского физикохимика Н.А. Шилова, Москва, 16–20 октября 2023 года. – Москва: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2023. – С. 157-161. – EDN SKYPFL.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМИНИРОВАННЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ CO₂

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
o.solovtsova@phycha.ac.ru*

За последние годы проблема удаления CO₂ из газовых смесей, таких как природный газ, биогаз и дымовые газы становится важной областью исследований, связанной с решением экологических проблем выброса CO₂ в атмосферу [1]. Традиционными методами, используемыми для удаления CO₂ из газовых смесей, являются криогенная дистилляция или абсорбция аминами [2]. Эффективная физическая адсорбция CO₂ может быть достигнута с помощью твердых сорбентов.

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) в качестве адсорбента CO₂ показали лучшие характеристики по сравнению с традиционными адсорбентами, такими как цеолит, мезопористый силикагель и активированный уголь [3]. В настоящее время в исследованиях по адсорбции CO₂ используется несколько материалов МОКС, таких как Mg-MOF-74, MIL-101 (Cr), Cu-BTC, MIL-53(Al), UiO-66(Zr). Обнаружено, что присутствие азотсодержащих функциональных групп может повышать адсорбционную способность МОКС по отношению к CO₂, поскольку основание Льюиса, обеспечиваемое азотсодержащей группой, обладает сильным сродством к CO₂ в качестве сопряженного основания. Для введения аминогрупп, как правило, проводят постсинтетическую модификацию, например, загрузку азотсодержащих групп в поры МОКС путем пропитки аминами [2] или прививкой азотсодержащих групп после синтеза материала [3]. Хотя эти методы постсинтетической модификации могут повысить сродство материалов к CO₂, введение азотсодержащих групп блокирует исходную микропористую структуру материалов и уменьшает удельную площадь поверхности, что приводит к

снижению физической адсорбционной способности. Прямой синтез функционализированных МОК из лигандов, содержащих amino- или азотсодержащие гетероциклические соединения, позволяет не только сохранить исходную развитую пористую структуру материалов, но и повысить сродство к CO_2 .

В работе сольвотермальным методом синтезированы МОКС на основе аминотерефталевой кислоты ($\text{NH}_2\text{-BDC}$) и солей металлов, таких как Cu, Ti, Fe, Al и Zr. Ниже приведены параметры пористой структуры синтезированных МОКС (табл. 1).

Таблица 1. Параметры пористой структуры синтезированных МОК

Адсорбент	W_0 , $\text{см}^3/\text{г}$	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	W_S , $\text{см}^3/\text{г}$	$W_{\text{МЕ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
Zr-BDC-NH ₂	0.36	21.0	0.57	920	0.79	0.43
Al-BDC-NH ₂	0.28	20.7	0.58	750	0.87	0.59
Fe-BDC-NH ₂	0.08	15.9	0.75	220	0.27	0.19
Ti-BDC-NH ₂	0.33	23.4	0.51	760	0.43	0.11
Cu-BDC-NH ₂	0.01	15.8	0.76	10	0.05	0.84

W_0 – объем микропор, W_S – суммарный объем пор, $W_{\text{МЕ}}$ – объем мезопор; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции; x_0 – радиус микропор; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ.

Наиболее высоким объемом микропор характеризуются МОКС на основе циркония, алюминия и титана, медный МОКС при минимальной удельной поверхности и объеме микропор, напротив характеризуется самым высоким объемом мезопор. По полученным данным можно сделать вывод о том, что Zr-BDC-NH₂ обладает наиболее оптимальными характеристиками пористой структуры (размер микропор в сочетании с объемом микропор и характеристической энергией) для адсорбции CO_2 среди синтезированных МОКС. Адсорбцию диоксида углерода на Zr-BDC-NH₂ измеряли в диапазоне давлений от 0,1 Па до 0,15 МПа при температурах 243, 273, 293 и 333 К на полуавтоматической адсорбционно-гравиметрической установке [4]. Изотермы адсорбции CO_2 на синтезированном Zr-BDC-NH₂ приведены на рисунке 1.

Мелкие частицы адсорбента неудобны в практическом применении, так как могут закупоривать части устройств, что влияет на их работу. Для преодоления этой проблемы, сорбенты формовали в сферические гранулы с использованием полимерных связующих. При этом гранулы обладали механической прочностью, эквивалентной широко используемым коммерческим адсорбентам, и сохраняли пористую структуру исходного адсорбента.

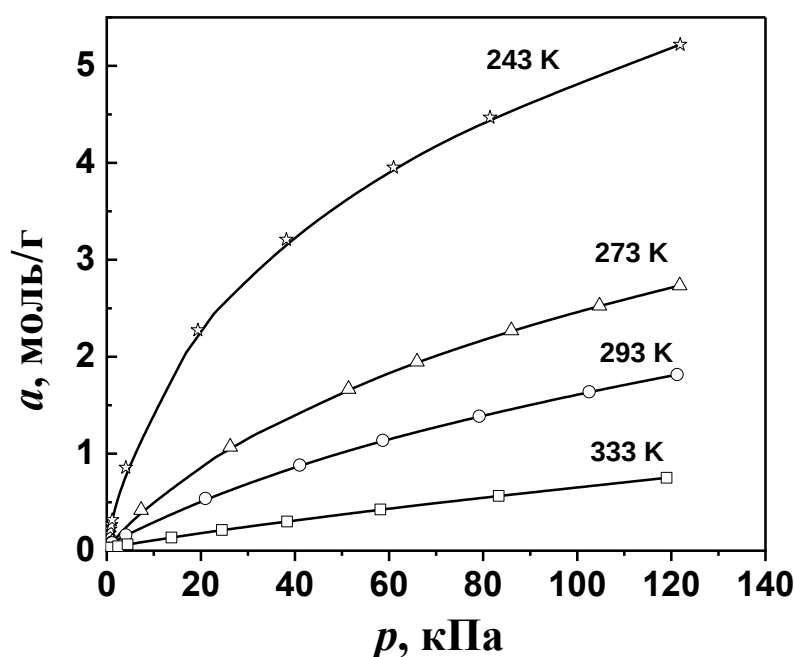


Рисунок 1 – Зависимость адсорбции CO_2 на МОКС Zr-BDC-NH_2 от давления при температуре 243, 273, 293, 333 К.

Из рис. 1 следует, что синтезированный Zr-BDC-NH_2 обладает высокой адсорбционной емкостью по CO_2 равной 5,2 ммоль/г при 120 кПа и 243 К, что сопоставимо с представленными в литературе лучшими сорбентами CO_2 [3 Sup. Mater]. На основании чего можно сделать вывод о том, что синтезированный МОКС имеет потенциал для адсорбции CO_2 из газовых смесей.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ».

Литература

1. Reddy M.S.B., Ponnammma D., Sadasivuni K.K., Kumar B., Abdullahb A.M. Carbon dioxide adsorption based on porous materials. RSC Adv. 2021. 11. 12658.
2. Fan W., Wang X., Xu B., Wang Y., Liu D., Zhang M., Shang Y., Dai F., Zhang L., Sun D. Amino-functionalized MOFs with high physicochemical stability for efficient gas storage/separation, dye adsorption and catalytic performance. J. Mater. Chem. A. 2018. 6. 24486.
3. Lin X., Zeng W., Liu M., Zhong Q., Su T., Gong L., Liu Y. Amino-modified Mg-MOF-74: Synthesis, characterization and CO₂ adsorption performance. Environmental Engineering Research. 2023. 28. 1. 210569.
4. Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Grinchenko A.E., Khozina E.V. Fomkin A.A. Experimental Study and Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide Adsorption onto Activated Carbons Prepared from Biowaste Raw Materials. Gases. 2023. 3(3):112-135.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ АДсорбЦИИ ГАЗОВ

*Гринченко А.Е.¹, Бардакова А.В.², Рудакова А.В.²,
Меньщиков И.Е.¹, Фомкин А.А.¹, Школин А.В.¹*

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Россия*

² *Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия
s-grinchenko@mail.ru*

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

Целью данной работы было изучение структурно-энергетических характеристик МОКС на основе редкоземельных элементов. В качестве объектов исследования выбраны образцы ряда Ln-BTC, содержащие ионы Dy, Er, Gd, La, Sm, Y и анион бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты (BTC) как органический лиганд. Образцы были получены методом сольвотермального синтеза. Для этого к раствору бензолтрикарбоновой кислоты в диметилформамиде по каплям при тщательном перемешивании добавляли водный раствор соли соответствующего металла, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где Ln – La, Sm, Gd, Dy, Er или Y. Полученный раствор

перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре и помещали в тефлоновый вкладыш автоклава. Автоклав выдерживали при температуре 80-150°C в зависимости от лантаноида в течение 60 часов. Далее смесь охлаждали до комнатной температуры, а образовавшийся осадок отфильтровывали. Для очистки от непрореагировавших соединений и примесей, осадок выдерживали в диметилформамиде при 100°C в течение 16 часов с последующим кипячением в изопропиловом спирте при 80°C в течение 16 часов. Осадок отфильтровывали, сушили при температуре 80°C в течение 12 часов. Образцы активировали термовакуумной обработкой при 150°C в вакуумном шкафу в течение 60 часов.

Проведена физико-химическая характеристика всех полученных образцов ряда Ln-BTC для установления их фазового состава методом рентгенофазового анализа, химического состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, морфологии методом сканирующей электронной микроскопии.

Структурно-энергетические характеристики полученных МОКС были определены по изотермам стандартного пара азота при температуре 77 К. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики МОКС на основе РЗЭ.

Образец	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_s , см ³ /г
Y-BTC	0,12	30,9	0,39	250	0,12
La-BTC	0,17	43,8	0,27	400	0,18
Sm-BTC	0,25	50,7	0,24	540	0,25
Gd-BTC	0,25	57,9	0,21	570	0,26
Dy-BTC	0,12	38,2	0,31	260	0,12
Er-BTC	0,05	38,9	0,31	110	0,07

W_0 – удельный объем микропор, E_0 – характеристическая энергия адсорбции по бензолу, x_0 – полуширина (радиус) микропор, $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности по БЭТ, W_s – суммарный объем пор.

Как показано в таблице 1, структура полученных МОКС, по большей части, состоит из узких микропор ($x_0 = 0,21-0,39$ нм) с относительно высокой характеристической энергией адсорбции. Это открывает возможность потенциального применения этих материалов для адсорбции таких газов как водород и диоксид углерода.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания №125012200583-5. Авторы благодарят ресурсные центры “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Методы анализа состава вещества”, “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники” и “Геомодель” Научного парка СПбГУ за помощь в характеристике синтезированных материалов.

Литература

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

УВЕЛИЧЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ВХОДНОГО СИГНАЛА В ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ВВОДЕ АДсорБТИВА ШПРИЦЕМ

Дмитриенкова А.Г., Кулькова Т.А., Ларин А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
larin@phychе.ac.ru*

Описание входного сигнала при вводе пробы шприцем в хроматографии является не только актуальной, но в некоторых случаях и практически важной задачей. В настоящее время входной сигнал рассматривается в интервале времени $0 \leq t \leq T$ и моделируется в виде прямоугольной, экспоненциальной и других функций. Данный подход может применяться при использовании крана-дозатора. При работе со шприцем никаких попыток описания его формы не проводилось. Целью работы явились оценка воспроизводимости формы входного сигнала при его вводе шприцем и выявление возможностей его цифрового описания.

Эксперимент проведен на хроматографе «Цвет-100» (РФ) с детектором по теплопроводности. Использовалась U-образная стеклянная колонка с внутренним диаметром 4 мм. Скорость газа-носителя гелия (в.ч.) при комнатной температуре составляла $31.6 \text{ см}^3/\text{мин}$. Величина пробы метана равна $0.1 \pm 0.02 \text{ см}^3$. «Мертвый» объем колонки, свободной от адсорбента, равен $6.4 \pm 0.1 \text{ см}^3$. Для всех аппроксимаций был разработан алгоритм и написана программа на языке QBasic. Линеаризация функций затруднительна и для вычисления квадратов ошибки, а затем и коэффициента корреляции (соответствия) было использовано уравнение для остаточной дисперсии из моделей регрессионного анализа в виде

$$S^2 = 1 - \frac{1}{(N-2)} \sum_{i=1}^N [(y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{app}})/y_i^{\text{exp}}]^2, \quad (1)$$

где N – число сравниваемых значений, y_i^{exp} – экспериментальная концентрация, фиксируемая на момент времени t_i и y_i^{app} – расчетная величина концентрации по уравнению (2) на тот же момент времени.

В случае сравнения кривых проводили расчет по уравнению (1) для их приведенных экспериментальных значений. Для полученных первой и второй кривых разница времен удерживания составляла 0.1 с, а величины максимумов кривых равнялись 0.82... и 1.01... мВ для первой и второй кривой, соответственно. Времена удерживания были совмещены на произвольное время 9 с, а сами экспериментальные значения концентраций были приведены к одному максимуму. Обе кривые весьма хорошо совпадают. Расчет по уравнению (1) дает $S^2 = 0.9975$, что свидетельствует о весьма высоком совпадении двух результатов. Можно утверждать, что ввод адсорбтива шприцем является воспроизводимым.

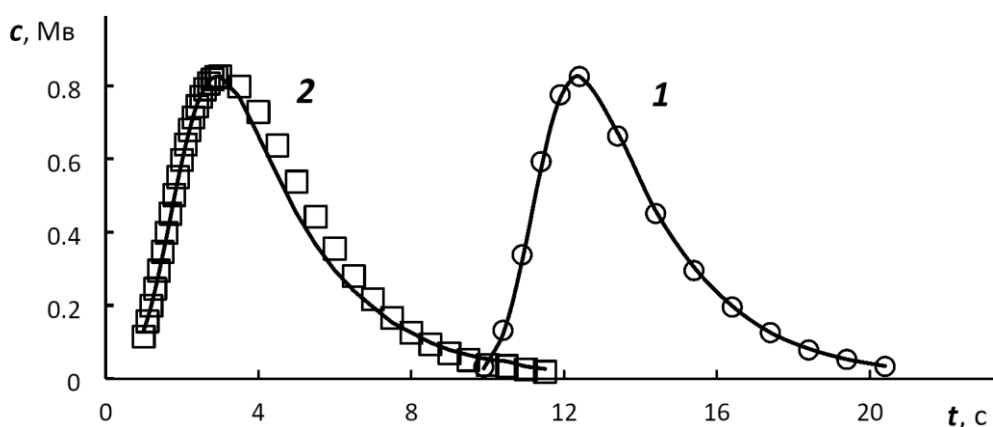


Рисунок. Сравнение двух кривых входного сигнала (1), нормированных к абсолютному максимуму кривой, равной 0.82 ... (сплошная линия) и кривая с максимумом 1.02 ... (символы) и сравнение экспериментальной кривой (2) – сплошная линия с ее аппроксимацией (символы).

Для описания входного сигнала, формируемого при вводе шприцем, взята функция, описывающая кривые элюирования и имеющая следующий вид

$$c_n(t) = \exp(-bt) \cdot (bt)^{n-1} / (n-1)!, \quad (2)$$

где $c_n(t)$ – кривая элюирования, n и b – константы, t – время.

Представленные на рис. 1 кривые на первом этапе аппроксимировались относительно времени t_R^{app} . Для изучаемой скорости потока при произвольных величинах постоянных, а затем при подключении к вычислениям наименьшей

ошибки константы n^{app} было определено значение t_R^{app} , равное 3.0 с. Далее, в связи с получаемыми результатами, отдельно были проведены аппроксимации участков кривой входного сигнала для ее левой и правой от максимума частей. Для левой части кривой, аппроксимация которой проводилась с шагом выборки опытных значений, равным 0.1 с, $n^{\text{app}} = 5.5$, $S^2 = 0.9988$. Для правой части кривой при аппроксимации с шагом 0.5 с эти же величины равны: $n^{\text{app}} = 3.55$, $S^2 = 0.9575$.

Таким образом, доказана воспроизводимость входного сигнала и показана возможность его аппроксимации уравнением проявительной хроматографии.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание «Физико-химические основы создания новых перспективных материалов», № 125012200626-9).

МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ НА КОЛОНКАХ МАЛОЙ И СРЕДНЕЙ ДЛИНЫ МЕТОДОМ МОМЕНТОВ

Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
larin@phych.e.ru*

Хроматография играет важную роль в технологическом контроле и автоматической поддержке оптимальных условий в различных отраслях производства: химической, газовой, пищевой и других.

Для вычисления кинетической и сорбционной констант в неаналитической хроматографии довольно часто применяют метод моментов. Он наиболее точен и дает достоверный расчет заданных параметров. При вычислении моментов возникают ошибки, связанные с завышением интервалов интегрирования. В одной из недавних работ [1] было проведено исследование минимизации интервалов интегрирования при вычислении центра тяжести, что привело к получению зависимостей нормированных интервалов интегрирования от относительной длины слоя адсорбента, которые были линеаризованы в интервале $4 \leq n \leq 200$. При этом нормирование интервала интегрирования проведено по времени. В данной работе было решено сделать часть аналогичного исследования для параметров нормированных концентраций.

Целью работы явилась минимизация интервала интегрирования при вычислении центра тяжести кривой элюирования в области n (от 15 до 130) с использованием нормированных концентраций.

В [2] показано, что сама зависимость относительной ошибки вычисления данного момента определяется только значением относительной длины слоя адсорбента. Нужно далее показать зависимости нормированных параметров от относительной длины слоя адсорбента. Нами выбран показатель высоты кривой элюирования, которому соответствует определенная ошибка вычисления центра тяжести этой кривой. Эти корреляции приведены на рис. 1. Интервалы интегрирования от 15 до 130 (рис 1.)

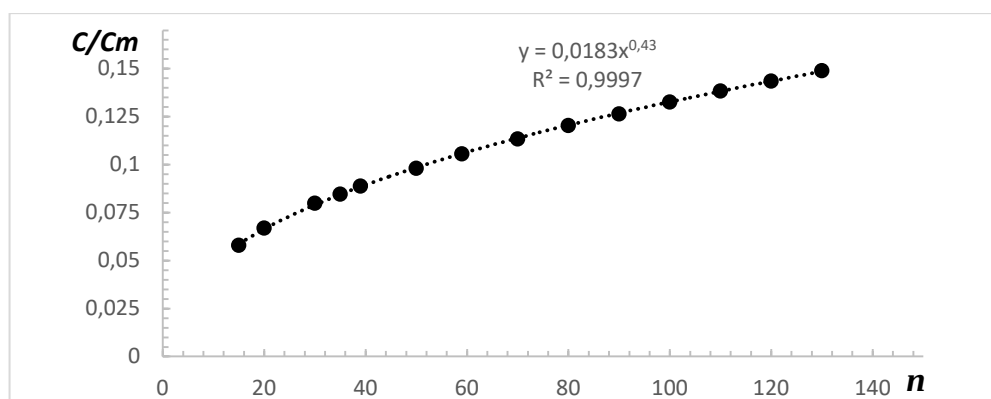


Рис. 1. Зависимость нормированного по концентрации интервала интегрирования от относительной длины слоя адсорбента при ошибке вычисления центра тяжести, равной 0.5 %, для правой части кривой элюирования.

Из рисунка 1 видно, что для правой части кривой иллюирования, она довольно хорошо аппроксимируется степенной $R^2=0.9998$. Более точная и корреляция выявлена для интервала n от 70-130, кривые одинаково хорошо аппроксимируются как полиномиальной функцией 2-ой степени так и степенной функцией с $R^2 = 0.9999$. Для левой части графика получаем менее удовлетворительную корреляцию, описанную полиномиальной функцией 2-ой $R^2 = 0.9402$. Для $\delta t_c=1$ % для левой и правой части кривой элюирования были проведены аналогичные расчеты. R^2 от 0,9356 до 0.9978. Работа проделанная в интервале n от 15 до 130 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 центра тяжести можно применить для оптимизации интервала интегрирования.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание «Физико-химические основы создания новых перспективных материалов», № 125012200626-9).

Литература

1. А.Г. Дмитриенкова, А.В. Ларин // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. с. 563
2. А.Г. Дмитриенкова., А.В.Ларин // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный 150-летию российского физикохимика Н.А. Шилова, 16 – 20 октября, 2023, Москва, Россия. Сборник трудов симпозиума. — М.: ИФХЭ РАН, 2023. – 275 с.

РАЗРУШЕНИЕ ПЕРЕЭКРАНИРОВАНИЯ ЗА СЧЕТ НЕОДНОРОДНОЙ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА НА МОЛЕКУЛЯРНОМ МАСШТАБЕ

Нестерова И.С., Хлюпин А.Н.

*Центр вычислительной физики МФТИ, Московский физико-технический
институт (национальный исследовательский университет),
141701, Долгопрудный, Россия
irina.nesterova@phystech.edu*

Морфологические характеристики поверхности электрода оказывают влияние на расположение ионов в двойном электрическом слое (ДЭС) на молекулярном уровне, таким образом определяя структуру и свойства ДЭС, что было подтверждено недавними исследованиями молекулярной динамики [1]. Однако описание электростатических характеристик ДЭС вблизи электродов с неоднородной структурой поверхности по-прежнему остается сложной задачей, особенно с помощью теоретических моделей.

Одной из наиболее точных теоретических моделей для описания ДЭС является теория Базанта-Стори-Корнышева (БСК) [2], которая учитывает электростатические корреляции на коротких расстояниях и воспроизводит такие структурные режимы как избыточное экранирование. В данной работе теория БСК была расширена рассмотрением молекулярного разделения ионов, обусловленного асимметрией размеров ионов и пространственным отталкиванием ионов от структурированной поверхности электрода [3]. Это отражается дополнительным слагаемым в правой части модифицированного уравнения Пуассона, которое описывает специфическое мягкое отталкивание ионов от поверхности электрода.

На Рисунке 1 представлены профили электростатического потенциала, концентрации ионов и нормированный профиль заряда для двух значений потенциала на электроде, полученные с помощью модели БСК для плоского электрода (пунктирные линии) и расширенной модели с учетом структуры поверхности электрода (сплошные линии). Результаты предложенной модели демонстрируют, что структура поверхности электрода может привести к нарушению режима избыточного экранирования, если масштаб отталкивания противоионов совпадает с характерной длиной электростатических корреляций.

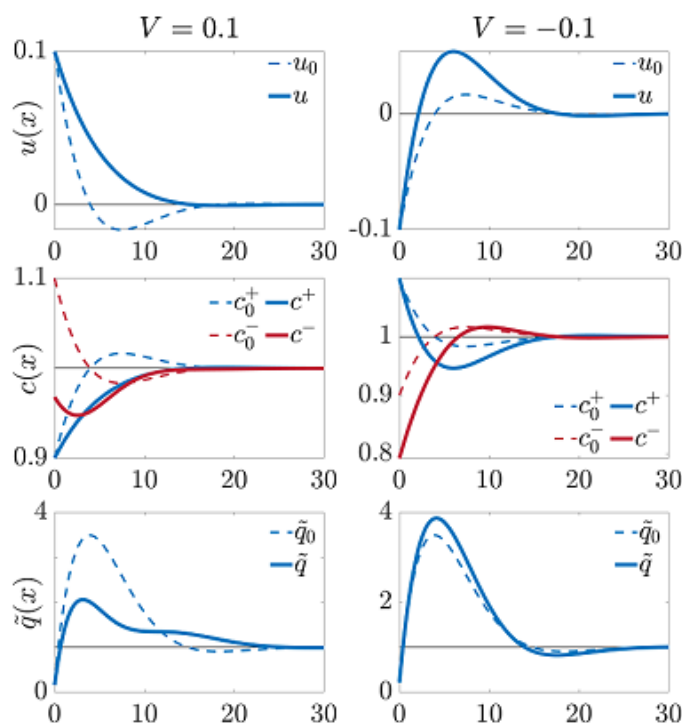


Рис.1. Сравнение профилей электростатического потенциала $u(x)$, концентрации ионов $c(x)$ и нормированного заряда $q(x)$ в ДЭС вблизи структурированных (сплошные линии) и плоских (пунктирные линии) поверхностей электродов для $V = \pm 0.1$.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Программы Министерства науки и высшего образования №075-03-2025-662 от 17.01.2025.

Литература

1. Xing, L., Vatamanu, J., Smith, G. D., & Bedrov, D. Nanopatterning of electrode surfaces as a potential route to improve the energy density of electric double-layer capacitors: insight from molecular simulations //The journal of physical chemistry letters. – 2012. – Т. 3. – №. 9. – С. 1124-1129.
2. Bazant M. Z., Storey B. D., Kornyshev A. A. Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding //Physical review letters. – 2011. – Т. 106. – №. 4. – С. 046102.
3. Nesterova, I., Evstigneev, N. M., Ryabkov, O. I., Gerke, K. M., & Khlyupin, A. Mechanism of overscreening breakdown by molecular-scale electrode surface morphology in asymmetric ionic liquids //Journal of Colloid and Interface Science. – 2025. – Т. 677. – С. 396-405.

НАНОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА СВЕРХСШИТЫХ ВИНИЛАРЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Громова Т.Е.¹, Пастухов А.В.^{1,2}, Гажеев С.Т.¹, Акунец А.А.²,
Борисенко Н.Г.², Черкасова П.В.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д. 53, ФИАН, Россия
petr1.2003@mail.ru (Громова Т.Е.)

Исследовательские работы по созданию новых биоспецифических полимерных сорбентов для удаления токсичных веществ из физиологических жидкостей актуальны и необходимы для практической медицины. Одна из задач в этой области - разработка экономически эффективных сорбентов для селективного удаления токсичных белков и продуктов их распада. Такие материалы должны иметь повышенное содержание мезопор размером 4 - 10 нм, чтобы избирательно адсорбировать белковые токсины, в частности β_2 -микроглобулин с молекулярной массой от ~12 кДа. Сверхсшитые полимеры известны как перспективные сорбционные материалы для медицинской практики [1]. В настоящей работе исследуются новые типы сверхсшитых полимеров на основе аценафтилена и альфа-метилстирола. На первом этапе работы были синтезированы линейные полимеры методами термической (аценафтилен) и катионной полимеризации (альфа-метилстирол). Сверхсшитые полимеры получены при сшивании макроцепей бис-хлорметилбифенилом (БХМДФ) или п-ксилилендихлоридом (КДХ) по реакции Фриделя-Крафтса. Для определения параметров пористой структуры синтезированных сверхсшитых полимеров использовался метод низкотемпературной сорбции азота. На основе экспериментальных изотерм сорбции-десорбции азота и расчетных алгоритмов программы NovaWin 11.04 получены функции распределения пор по размерам и установлены основные характеристики пористой структуры. Расчеты проведены для цилиндрической модели пор методами ВЈН (теория капиллярной конденсации) и DFT (теория функционала плотности, метод «quenched solid

density functional theory (QSDFT)» на основе «carbon equilibrium transition kernel at 77 K») [2]. Установлено, что все синтезированные полимерные сетки обладают развитой системой нанопор. Анализ результатов расчета параметров пористой структуры синтезированных сетчатых полимеров показал, что ксерогели сверхсшитого полиаценафтилена с 300 % степенью сшивания (кросс-агент БХМБФ) имеют наиболее развитую систему нанопор. Удельная поверхность пор полимера достигает $1300 \text{ м}^2/\text{г}$, а их суммарный объем $1.67 \text{ см}^3/\text{г}$ (поры размером до 140 нм). При расчетах методом QSDFT в этих полимерных сетках выявлена группа микропор 2.5 нм (объем $0.32 \text{ см}^3/\text{г}$) и две группы мезопор 3.9 нм и 7.6 нм суммарным объемом $1.14 \text{ см}^3/\text{г}$. Также хорошо развитую пористую систему имеет сверхсшитый полимер альфа-метилстирола с 300 % степенью сшивания (кросс-агент КДХ). Использование метода функционала плотности позволило выявить три основные группы пор в этом полимере: микропоры 2.5 нм (объем $0.2 \text{ см}^3/\text{г}$) и мезопоры 4.0 ($0.12 \text{ см}^3/\text{г}$), 12.8 нм ($0.88 \text{ см}^3/\text{г}$). Суммарный объем пор синтезированных полимеров достигает $1.57 \text{ см}^3/\text{г}$ (по величине сорбции азота при $P/P_0=0.98$, 77K). Таким образом полученные сетчатые полимеры по своим параметрам пористости перспективны для медицинского применения в качестве гемосорбентов для удаления токсичных органических соединений и главным образом белка β_2 -микроглобулина.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00069, <https://rscf.ru/project/25-23-00069/>. Автор выражает благодарность за проведенные исследования по характеристике полученных материалов Центру исследования строения молекул ИНЭОС РАН Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Elsevier, Amsterdam, Boston, etc., 2011, 670 p.
2. 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.

УПРУГИЕ СВОЙСТВА, ПИРОЛИЗ И ДИФФУЗИЯ ГАЗА В КЕРОГЕНАХ ПО ДАННЫМ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Потапова М.С.^{1,2}, Кондратюк Н.Д.^{1,2,3}

¹ *Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет, 141701, г. Долгопрудный, Россия*

² *Объединённый институт высоких температур РАН, 125412, г. Москва, Россия*

³ *Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики,
101000, г. Москва, Россия
alekseeva.ms@phystech.edu*

Кероген – это смесь органических веществ, преимущественно остатков растений и животных, которые в процессе диагенеза и катагенеза подверглись изменениям и уплотнению. Состав керогена меняется в зависимости от возраста и истории Т/Р исходной породы, при этом керогены становятся более богатыми углеродом с увеличением Т, Р и времени. Изучение керогенов [1-5] актуально в свете истощения традиционных углеводородных источников и необходимости поиска новых.

В данной работе проводится атомистическое моделирование керогенов на основе конфигураций, полученных путем случайной упаковки молекул в расчетную ячейку (Рис. 1). Расчеты выполняются для структур с разной упаковкой для выявления общего тренда зависимостей. Исследуется зависимость поведения структуры от скорости сжатия матрицы керогена. Проводится сравнения результатов, полученных с помощью моделирования в программном пакете GROMACS и LAMMPS с использованием Reax-FF.

Исследуются упругие свойства незрелых (IA) и перегретых (IID) керогенов, в частности, объемный модуль упругости и модуль Юнга, а также их зависимость от присутствующего метана в матрице (Рис. 2). Рассматривается взаимосвязь этих параметров с пористостью структуры. В работе определяются продукты пиролиза с помощью молекулярно-динамических расчетов по нагреву керогенов с потенциалом Reax-FF. Результаты сравниваются с экспериментальными данными по продуктам выхода совместно с экспериментальной группой из King Fahd University of Petroleum and Minerals.

Проводится анализ траекторий отдельных молекул газа (H_2 , CH_4) в матрице керогена на основе длинных расчетов до 5 мкс.

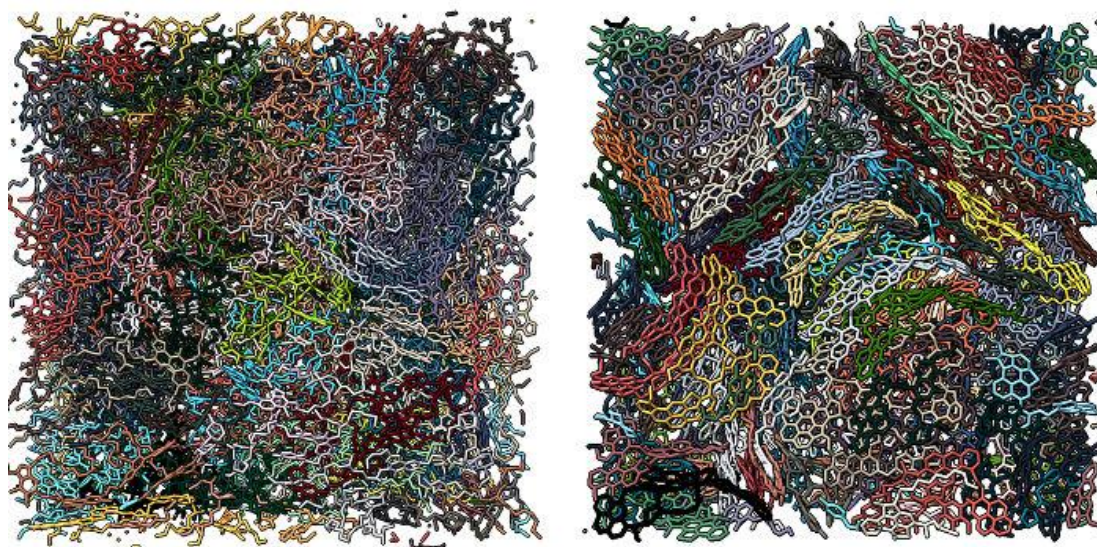


Рис.1. Различные конфигурации керогена, для которых проводятся расчеты в данной работе. Слева представлен кероген типа IA, справа - IID

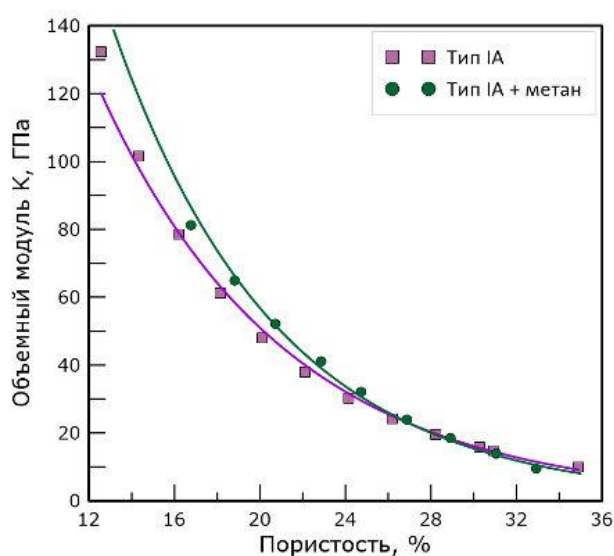


Рис. 2. Зависимость объемного модуля упругости керогена типа IA от наличия метана в матрице

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке Программы Министерства науки и высшего образования №075-03-2025-662 от 17.01.2025.

Литература

1. Yu K. B., Bowers G. M., Yazaydin A. O., Supercritical carbon dioxide enhanced natural gas recovery from kerogen micropores, *Journal of CO2 Utilization* (2022), T. 62., C. 102.
2. Kashinath A., Szulczewski M. L., Dogru A. H., Modeling the effect of maturity on the elastic moduli of kerogen using atomistic simulations, *Unconventional Resources Technology Conference* (2019), C. 391.
3. Qian, Y., Zhan, J. H., Lai, D., Li, M., Liu, X., Xu G., Primary understanding of non-isothermal pyrolysis behavior for oil shale kerogen using reactive molecular dynamics simulation, *International Journal of Hydrogen Energy* (2016), T. 41.28., C. 12093.
4. Lee H., Shakib, F. A., Liu, K., Liu, B., Bubach, B., Varma, R. S., Jang H. W., Shokouhimher M., Ostadhassan, M., Adsorption based realistic molecular model of amorphous kerogen, *RSC advances* (2020), T. 10.39, C. 23312.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИИ МЕТАНА, ЭТАНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ПОРИСТОМ СОПОЛИМЕРЕ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И 4-ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА

*Зарубин Д.М.¹, Абарбанель Н.В.¹, Марков А.Н.¹,
Петухов А.Н.¹, Степанова Е.А.^{1,2}*

¹ *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022, Нижний Новгород, Россия*

² *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия*

dimazarubin493@gmail.com

Природный газ, основным компонентом которого является метан, представляет собой перспективную замену традиционного бензина или дизельного топлива ввиду его высокой эффективности и низкого уровня выбросов углекислого газа из-за самого высокого соотношения Н к С. Современные процессы разделения углеводородов представляют собой энергоемкую и, как следствие, дорогостоящую технологию криогенной дистилляции. Многообещающей альтернативой является использование адсорбционных технологий, которые не требуют больших затрат энергии, характеризуется низкими эксплуатационными требованиями и высокой эффективностью. Общая эффективность адсорбции определяется корректностью подбора пористого материала с определенной комбинацией свойств под конкретные задачи: адсорбционная емкость, селективность, стоимость и др. В этом плане интерес представляют пористые полимерные сорбенты, поскольку благодаря возможности управления их структурой (объемом и размерами пор, величиной удельной поверхности) можно получить набор сорбентов с различными свойствами. Целью данной работы было изучение термодинамики сорбции метана, этана и углекислого газа на синтезированных полимерных микросферах на основе 4-винилбензилхлорида и дивинилбензола в температурном интервале 30-60 °С.

Микросферы синтезировались методом суспензионной радикальной полимеризации. Для синтеза использовалась смесь мономеров ДВБ и 4-ВБХ (20:80 об.%), толуол и гексан в качестве порогенов (50:50 об.%), инициатор

полимеризации – AIBN, в качестве водной фазы использовался раствор поливинилового спирта (0,5 мас.%). Соотношение объема органической фазы к водной составляет 1:5. Процесс полимеризации проводился при перемешивании верхнеприводной мешалкой в течение 24 ч при температуре 80 °С и скорости вращения 200 об/мин. Синтезированные микросферы были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, XRD.

Структурные параметры (удельную поверхность и распределение пор по размерам) определяли по изотермам абсорбции/десорбции азота, полученным на приборе Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, USA). Методом BET рассчитана удельная поверхность (34.9 м²/г) и методом BJH – средний диаметр (7.87 нм) и общий объем (0.366 см³/г) пор. На этом же приборе были получены изотермы адсорбции метана (рис. 1), этана (рис.2) и углекислого газа (рис. 3) в температурном интервале от 30 до 60 °С и на их основе были рассчитаны данные о термодинамике сорбции (изостерическая энтальпия, энергия Гиббса и энтропия адсорбции) на полимерных микросферах.

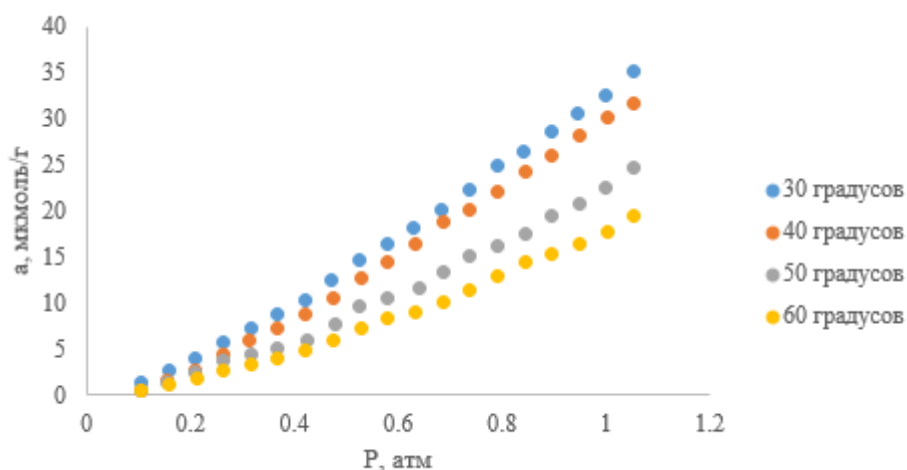


Рис. 1. Изотермы адсорбции метана

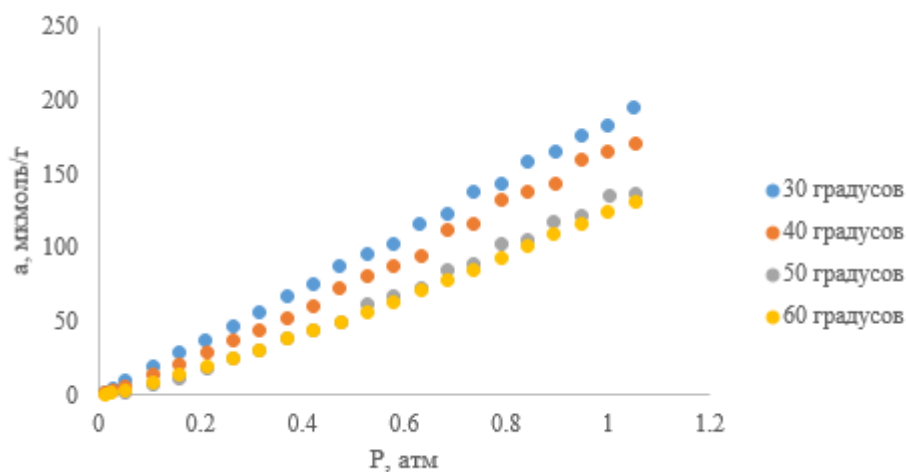


Рис. 2. Изотермы адсорбции этана

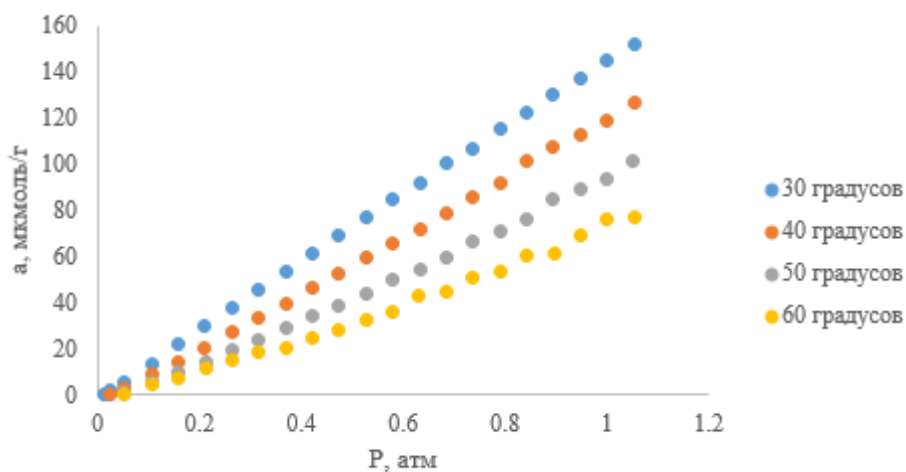


Рис. 3. Изотермы адсорбции углекислого газа

Полученные данные показали перспективность дальнейшего изучения мезопористых полимерных микросфер на основе 4-винилбензилхлорида и дивинилбензола в задачах очистки метана и применения в газовой хроматографии.

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSSM-2024-0005 Лаборатории умных материалов и технологий (ЛУМТ).

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Овчинников Н.А., Долотов Г.О., Смирнова А.А., Румянцев Р.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Россия
rn86@ya.ru*

Современную химическую промышленность невозможно представить без каталитических процессов. Одним из ведущих и развитых химических отраслей является аммиачная промышленность. Аммиак используется для получения минеральных удобрений, азотной кислоты, полимеров и других продуктов химической промышленности [1].

Одной из важных стадий производства аммиака, является низкотемпературная паровая конверсия монооксида углерода. Данная стадия позволяет достичь наивысшего выхода водорода и тем самым обеспечивает более высокую селективность в реакции синтеза аммиака, что достигается благодаря использованию катализаторов на основе оксидов меди, цинка и алюминия при достаточно низких температурах (210 - 225 °C) [2].

Целью данной работы являлось определение влияния технологических параметров, таких как температура (T , °C) и содержание CO в исходной газовой смеси (X_{CO} , %) на активность и селективность медь-цинк-алюминиевых катализаторов в процессе низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. Работа направлена на выявление корреляций между основными физико-химическими свойствами, такими как удельная активная поверхность, распределение объема пор по размерам, кислотно-основные свойства с активностью и селективностью.

В качестве объекта исследований был выбран катализатор, полученный методом осаждения. Характеристики медь-цинк-алюминиевого катализатора были следующими: соотношение компонентов $CuO/ZnO/Al_2O_3$ составляло 45/29/26 % мас.; удельная поверхность ($S_{уд}$) – 140 м²/г; активная поверхность меди (S_{Cu}) – 95 м²/г.

Определение каталитической активности и селективности при различных технологических параметрах процесса проводилось на проточной каталитической установке при давлении 0,15 МПа, а именно: навеску катализатора массой 3,0 г с фракцией

0,3 - 0,6 мм помещали в реактор. Далее осуществлялось восстановление катализатора в присутствии азотно-водородной смеси (90 % об. H_2 ; 10 % об. N_2) при температуре от 30 до 180 °С со скоростью нагрева 3 °/мин, с выдержкой в течение 60 мин. После выдержки при 180 °С, температуру в реакторе повышали до 220 °С со скоростью нагрева 3 °/мин и поддерживали на этом уровне в течение 120 мин. Затем в систему подавался пар и задавалась рабочая температура для осуществления процесса конверсии монооксида углерода водяным паром. Соотношение пар:газ варьировалось от 0,8 до 1, рабочая температура от 200 до 230 °С, а содержание СО в исходной газовой смеси от 4 до 16,5 %. Хроматографический анализ продуктов реакции конверсии СО выполнялся на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности.

Исследования показали, что медь-цинк-алюминиевый катализатор демонстрирует наибольшую активность при температуре 210 °С и концентрации СО в исходном газе 4,07 %, где степень превращения СО составляет 95,38 %. При этом, наименьшая активность наблюдается при температуре 200 °С и концентрации СО в исходном газе 16,46 %, при этом степень превращения составляет лишь 69,61 %. Кроме того, в ходе анализа селективности реакции было обнаружено, что основными побочными продуктами на стадии низкотемпературной конверсии СО является метиловый спирт (метанол) и этиловый спирт (этанол).

В докладе будут отражены основные моменты синтеза катализатора, результаты по исследованиям его физико-химических свойств и их взаимосвязь с активностью и селективностью.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Литература

1. М.Х. Сосна, О.Н. Касым. Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака // НефтеГазоХимия. 2017. №4.
2. Н.А. Овчинников, А.А. Смирнова, Р.Н. Румянцев, Э.Л. Папулова, Е.С. Морохова. Влияние параметров осаждения на свойства $CuO/ZnO/Al_2O_3$ катализаторов // Современные наукоёмкие технологии. 2024. Т. 78. № 2. С. 129-135.

СОРБЦИЯ АЛКАНОВ В ПОЛИГЕКСАДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНЕ

Соколов С.Е., Малахов А.О., Грушевенко Е.А., Волков В.В.

*Лаборатория полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский проспект, д. 29
sokolovste@ips.ac.ru*

Полисилоксаны с боковыми алкильными заместителями (полиалкилметилсилоксаны, ПАМС) исследуются для различных задач мембранного газоразделения, в особенности для разделения смесей углеводородов C_{3+}/CH_4 [1, 2, 3]. Эти полимеры являются сорбционно-селективными материалами, для которых основной вклад в селективность проницаемости вносит селективность сорбции, обусловленная различием растворимости компонентов газовой смеси в мембране. В этой связи изучение сорбции алканов в мембранах на основе ПАМС представляется необходимым для прогнозирования их транспортных свойств.

Полигексадецилметилсилоксан (ПАМС-16), химически сшитый с помощью 1,7-октадиена, синтезирован по методике, описанной в работе [2]. Термические свойства ПАМС-16 определены методом ДСК с использованием калориметра DSC823 (Mettler Toledo). Изотермы сорбции алканов (метана, этана и *n*-бутана) в ПАМС-16 измерены с помощью гравиметрического анализатора сорбции XEMIS-002 (Hiden Isochema) в диапазоне температур 5–45°C при давлениях до 20 бар.

Согласно данным термического анализа ПАМС-16 является частично кристаллическим полимером (степень кристалличности 0.24). В интервале температур 25–35°C этот полимер характеризуется фазовым переходом первого рода с пиковой температурой плавления $T_m = 30^\circ C$ и энтальпией плавления $\Delta H_f = 52.4$ Дж/г. Обнаруженный фазовый переход связан с кристаллизацией боковых алкильных цепей ПАМС-16.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции и десорбции алканов в аморфном (35°C) и частично кристаллическом (15°C) образце ПАМС-16. Изотермы сорбции CH_4 линейны в исследуемом диапазоне давлений. Интересно отметить, что изотерма сорбции метана при 15°C оказывается ниже, чем при

35°C. Такая аномальная температурная зависимость сорбции может быть связана с отмеченной выше кристаллизацией алкильных заместителей в ПАМС-16, которая приводит к снижению сорбции алканов при температурах ниже T_m .

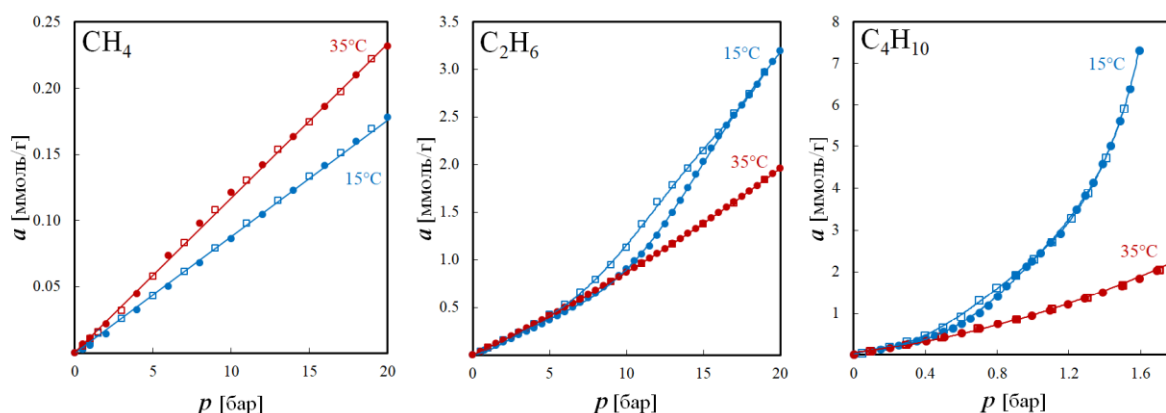


Рис. 1. Изотермы абсолютной сорбции (●) и десорбции (□) алканов в ПАМС-16.

Изотермы сорбции C_2H_6 и C_4H_{10} выпуклы к оси давлений (тип III по ИЮПАК). Отметим, что для частично кристаллического состояния ПАМС-16 обнаружено несовпадение сорбционной и десорбционной ветвей.

Для понимания особенностей сорбции C_2H_6 и C_4H_{10} в ПАМС-16 были построены изостеры сорбции в координатах $\ln p - 1/T$ (рис. 2). На изостерах сорбции наблюдается разрыв в интервале температур вблизи 20°C, т.е. в интервале температур фазового перехода в ПАМС-16 согласно данным ДСК. Участки изостер при $T > T_m$ и $T < T_m$ отвечают сорбции алканов в аморфном и частично кристаллическом состояниях полимера, соответственно. По мере увеличения концентрации сорбата в полимере участки изостер при $T > T_m$ и $T < T_m$ сближаются, различие между сорбцией в аморфной и кристаллической фазах полимера постепенно нивелируется. Можно предположить, что при достаточно высоких концентрациях сорбата (>2.7 и 3.5 ммоль/г для C_2H_6 и C_4H_{10} , соответственно) происходит плавление кристаллических доменов полимера и его переход в аморфное состояние. Напротив, понижение концентрации сорбата в ходе его десорбции из полимера будет приводить к кристаллизации боковых алкильных цепей и переходу ПАМС-16 обратно в частично кристаллическое состояние.

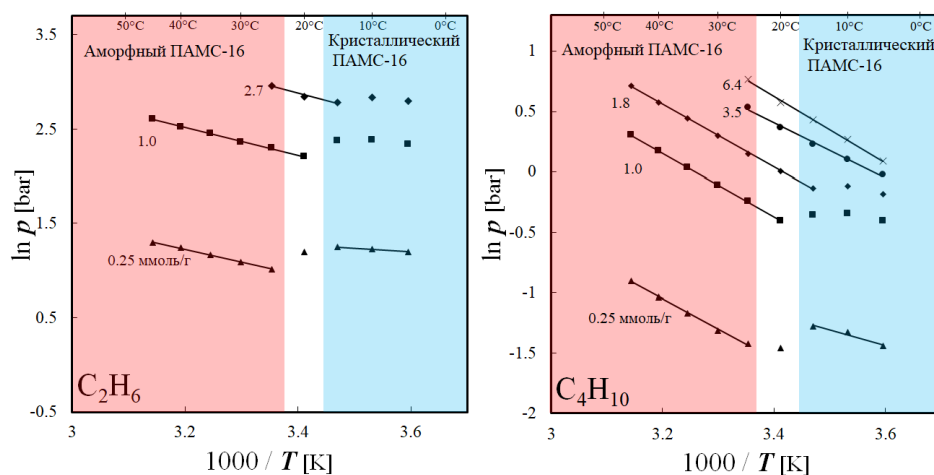


Рис. 2. Изостеры сорбции алканов в ПАМС-16.

В работе также обсуждается концентрационная зависимость изостерических теплот сорбции алканов в аморфном и частично кристаллическом состоянии полимера ПАМС-16.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Литература

1. Е.А. Грушевенко, И.Л. Борисов, А.В. Волков, Высокоселективные полисилоксановые мембраны для разделения газов и жидкостей (обзор), Нефтехимия (2021), **61**, 571.
2. I.L. Borisov, E.A. Grushevenko, T.S. Anokhina, D.S. Bakhtin, I.S. Levin, G.N. Bondarenko, V.V. Volkov, A.V. Volkov, Influence of side chains assembly on the structure and transport properties of comb-like polysiloxanes in hydrocarbon separation, Mater. Today Chem. (2021), **22**, 100598.
3. С. Соколов, Е. Грушевенко, В. Волков, И. Борисов, С. Маркова, М. Шалыгин, А. Волков, Композиционная мембрана из полидецилметилсилоксана для разделения смесей углеводородов при пониженных температурах, Мембраны и мембранные технологии (2022), **12**, 430.

PANDA-NN: УЛУЧШЕННЫЙ АЛГОРИТМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНТАКТНОГО УГЛА ПО ОДНОМЕРНОМУ ПРОФИЛЮ ПЛОТНОСТИ И КЛАССИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Семенчук А.А.¹, Копаничук И.В.¹, Кондратюк Н.Д.^{1,2,3}

¹ *Московский физико-технический институт,
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Россия*

² *Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, г. Москва, Россия*

³ *Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики",
109028, г. Москва, Россия
semenchuk.aa@phystech.edu*

Поверхностные явления определяют поведение жидкостей в пористых средах и на смачиваемых поверхностях. Правильный учет этих явлений лежит в основе точных континуальных моделей [1]. Угол смачивания является ключевой величиной, количественно характеризующей поверхностные явления. Ранее была предложена модель, которая классифицирует поверхности раздела в щелевых порах [2] и предлагает совершенно новый подход для определения контактного угла по одномерному профилю плотности, названный PANDA [3]. Данный алгоритм показывает очень высокую точность на синтетическом наборе данных, однако, при определении угла смачивания реальных системах, полученных в результате молекулярного моделирования, имеется существенная ошибка.

В данной работе предложена улучшенная версия алгоритма, названная PANDA-NN, которая учитывает наличие ненулевого смачивающего слоя между жидкостью и твердой фазой. Данный дополнительный параметр также оптимизируется во время работы алгоритма, что позволяет достичь очень высокой точности при определении угла смачивания в реальных системах. На рис. 1 приведено сравнение результатов аппроксимации профилей плотности для системы кальцит - н-декан - вода двумя алгоритмами.

PANDA-NN включает в себя классификатор на основе графовой нейронной сети архитектуры PointNet++ [3], определяющий тип поверхности раздела по положению атомов для правильного выбора уравнения профиля плотности, используемого для оптимизации. Нейросеть была обучена на датасет,

состоящем из систем, поверхность раздела которых описывается аналитическими уравнениями.

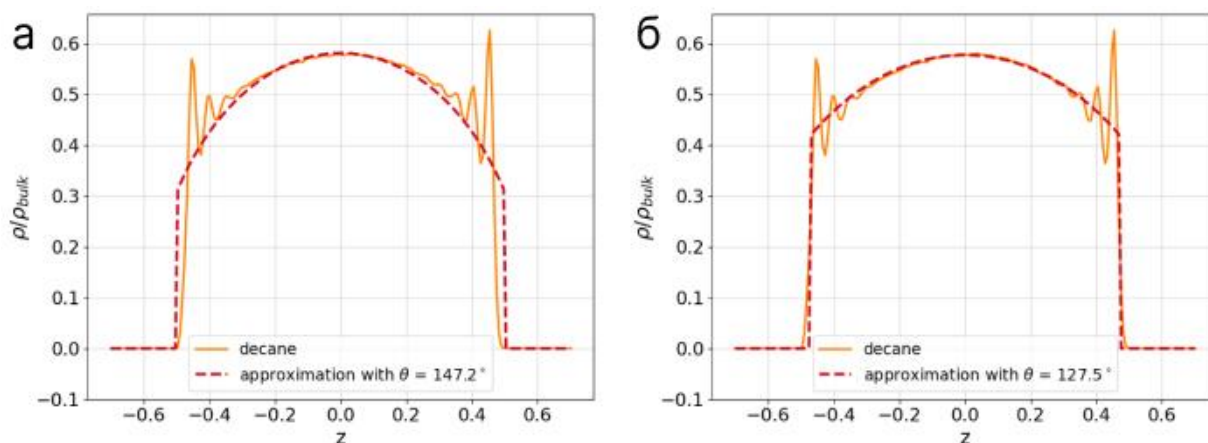


Рис.1. Профиль плотности, полученный в результате численных расчетов (оранжевая линия) и аналитическая зависимость (красная пунктирная линия) при угле смачивания, предсказанным алгоритмами а) PANDA; б) PANDA-NN.

В результат удалось создать полностью замкнутый алгоритм PANDA-NN, способный классифицировать поверхности раздела и на основе этого точно предсказывать угол смачивания по одномерному профилю плотности, используя минимальное количество гиперпараметров.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено при поддержке РФФ, проект № 24-73-00129.

Литература

1. Nichita, Dan Vladimir. "Volume-based phase stability analysis including capillary pressure." *Fluid Phase Equilibria* (2019) 492, 145-160.
 2. Kopanichuk, Iia V., et al. "The shape of the liquid-liquid interface for oil/water mixtures in slit pores." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2020) 601, 124884.
 3. Semenchuk, A. A., N. D. Kondratyuk, and I. V. Kopanichuk. "PANDA: Predicting angle from nanoscale density analysis." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2025) 708, 135994.
- Qi, Charles Ruizhongtai, et al. "Pointnet++: Deep hierarchical feature learning on point sets in a metric space." *Advances in neural information processing systems* (2017) 30.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ МАГНИТНЫМ КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА

Ибрагимова В.Р.^{1,2}, Иони Ю.В.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
лаборатория химии обменных кластеров, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*
vika.ibragimova.2002@bk.ru

Антропогенное загрязнение водных ресурсов остается одной из наиболее актуальных проблем современности в научном сообществе. Ключевыми источниками загрязняющих веществ являются предприятия легкой, фармацевтической и пищевой промышленности, которые ежегодно сбрасывают в водоемы десятки тысяч тонн органических синтетических соединений, включая катионные красители. Данные вещества обладают высокой устойчивостью к биodeградации, способны накапливаться в живых организмах, обладают мутагенными эффектами, а также способны вызывать аллергические реакции [1]. Несмотря на использование общеизвестных методов очистки, таких как мембранная фильтрация, электрохимическая коагуляция и флокуляция, эффективное удаление малоconцентрированных растворов остается сложным технологическим вопросом, требующим разработки нового типа сорбентов. Перспективным направлением в решении данной проблемы является создание функциональных сорбционных материалов на основе углеродных структур. Данные материалы обладают высокой сорбционной емкостью, химической стабильностью, а также имеют на своей поверхности активные функциональные центры, что открывает возможности для проведения поверхностной модификации. Однако «рецикл» данных материалов ограничен ввиду сложности их реактивации и отмывки.

Одним из наиболее перспективных направлений модификации сорбентов является использование магнитных наночастиц (МНЧ), что связано с проявлением квантово-размерных эффектов. В частности, большое количество исследований посвящено смешанным наночастицам железом, таким как магнетит (Fe_3O_4), ввиду простоты их синтеза, проявления суперпарамагнитных

свойств, а также возможности варьирования вклада размерного эффекта. Кроме того, данные наночастицы обладают высоким значением намагниченности насыщения ($M_s \sim 52.2\text{--}77.45$ э.м.е./г.), и, следовательно, высокой магнитной восприимчивостью, что облегчает процесс выделения с использованием магнитного поля [2]. Таким образом, исследования, посвященные изучению поверхностной модификации сорбционных материалов магнитными наночастицами, позволят решить обозначенную проблему и создать прототип будущего коммерческого продукта.

В данной работе были получены и проанализированы композиционные материалы на основе перекисленного оксида графена, полученного из синтетического графита, с различным массовым содержанием наночастиц магнетита (25–50%). Образцы были охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа, рассчитаны изотермы адсорбции и кинетическая модель поглощения катионного красителя метиленового голубого (МГ).

По результатам сорбционных испытаний, отмечено, что содержание магнитной фазы влияет на скорость извлечения красителя. Увеличение содержания магнетита способствовало увеличению эффективности удаления МГ из водного раствора. Также получены экспериментальные изотермы адсорбции, поведение которых можно описать с использованием уравнений Ленгмюра (нелинейная форма) и Сипса ($R^2 \sim \dots$). Для кинетических кривых поглощения выбрана модель псевдо-второго порядка, которая наилучшим образом описывает процесс насыщения. Таким образом, полученные результаты после проведения дополнительных испытаний могут послужить основой для создания прототипного материала для водоочистки.

Литература

1. Li P. et al. Sources and consequences of groundwater contamination. Archives of environmental contamination and toxicology (2021) **80**, 1-10.
2. Rashid H. et al. Synthesis and characterization of magnetite nano particles with high selectivity using in-situ precipitation method. Separation Science and Technology. (2020) **55**(6). 1207-1215.

РАСЧЕТ АДсорбЦИИ ФТОРАДАМАНТАНОВ НА ГРАФИТЕ В ОБЛАСТИ ГЕНРИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Кудряшов С.Ю.

*ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
443100, г. Самара, Россия
kstasu@mail.ru*

Изучение адсорбционных равновесий в системах «газ – твердое тело» возможно с использованием численных методов, в том числе метода Монте-Карло (МК) [1]. Целью работы являлся расчет термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) 1-фтор- и 2-фторадамантана на графите в области Генри методом Монте-Карло. Расчет констант Генри адсорбции проводится в т.н. «гиббсовском» ансамбле [2, 3]. Алгоритм подробно описан в работах [4, 5], рассчитанные с его помощью ТХА адамантана и его хлорпроизводных рассмотрены в [6]. Температурные зависимости $K_{1,c}$ 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 [7, 8]. Потенциальная энергия адсорбированных молекул вычислялась в атом-атомном приближении, ААП были взяты в форме Леннарда-Джонса (таблица). Учитывая слоистое строение кристалла графита, далее использовалось приближение Крауэлла [9, 10].

Таблица. Параметры ААП в форме Леннарда-Джонса (6,12):

$$\varphi = 4\varepsilon[(\sigma_0/r)^{12} - (\sigma_0/r)^6] = \varepsilon[(\sigma/r)^{12} - 2(\sigma/r)^6]$$

Атомы	ε/k , К	σ_0 , нм	$\sigma = \sigma_0 \cdot (2)^{1/6}$, нм	
C(gr) – C(gr)	28	0,34	0,3816	Графит [11, 12]
H – H	15,2	0,27	0,3031	Метан
C(sp ³) – C(sp ³)	33,2	0,34	0,3816	Метан
C(ar) – C(ar)	38,0	0,34	0,3816	Бензол
F – F	27,5	0,285	0,3199	F–C(ar), силовое поле TraPPE-EH [13]

Правила комбинирования: $\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB}}$, $\sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2$.

Молекулы адсорбатов рассматривались как квазижесткие, длины связей (в нм) были взяты из литературы [14]: $r_{CH} = 0,1090$, $r_{CC} = 0,1541$, $r_{CF} = 0,1370$. Было принято, что адамантовый фрагмент (как и молекула адамантана) относится к точечной группе T_d . Кроме того, при расчете ТХА адамантана и его производных следует принимать во внимание неэквивалентность узлового и мостикового атомов углерода (т.н. «эффект клетки» – перекрывание тыльных сторон орбиталей узловых атомов углерода), используя для узловых атомов углерода параметры ААП «C(ar) – C(ar)», а для мостиковых – «C(sp³) – C(sp³)» [6].

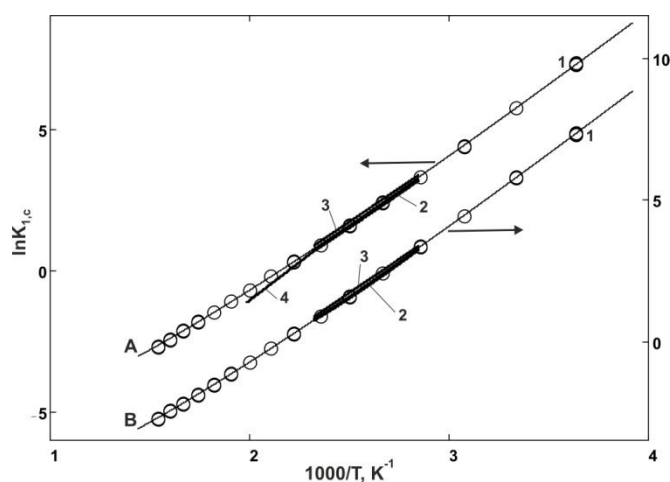


Рис. 1. Температурные зависимости константы Генри адсорбции: А – 1-фторадамантан, В – 2-фторадамантан; 1 – расчет методом МК, 2, 3, 4 – экспериментальные данные (работы [15], [16] и [17] соответственно).

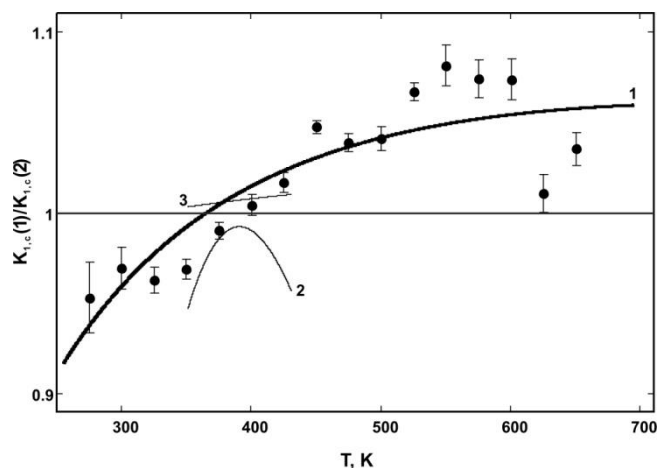


Рис. 2. Температурная зависимость отношения констант Генри адсорбции 1-фтор- и 2-фторадамантана: 1 (жирная линия и точки) – расчет методом МК, линия построена по температурным зависимостям (рис. 1), 2, 3 – линии, построенные по экспериментальным температурным зависимостям из работ [15, 16], вертикальными отрезками отмечены границы доверительного интервала.

Экспериментальные данные [15 – 17] хорошо согласуются с результатами расчетов методом МК (рис. 1), причем вычисленные значения $K_{1,c}$ фторадамантанов в экспериментальном температурном интервале действительно практически одинаковы (расчет методом МК показывает, что при низких температурах отношение констант Генри несколько меньше, а при высоких температурах – несколько больше 1).

Литература

1. Landau D.P., Binder K. A guide to Monte Carlo simulation in statistical physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
2. Panagiotopoulos A.Z. // Molec. Phys. 1987. V.61. P.813-826.
3. Panagiotopoulos A.Z. // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V.12. P.R25-R52.
4. Кудряшов С.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т.51. №1. С.24-32. (Kudryashov S.Y. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V.51. P.57-65.)
5. Кудряшов С.Ю. // Журн. физ. химии. 2024. Т.98. №10. С.14-23. (Kudryashov S.Yu. // Russ. J. Phys. Chem. 2024. V.98. P.1661-1670.)
6. Кудряшов С.Ю. // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов. Сб. тр. симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН, 2023. С. 227-229.
7. Лопаткин А.А. // Росс. хим. журн. 1996. Т.40. №2. С.5-18.
8. Рудницкая Т.А., Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т.71. №3. С.535-538.
9. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
10. Crowell A.D. // J. Chem. Phys. 1954. V.22. P.1397-1399.
11. Crowell A.D. // J. Chem. Phys. 1958. V.29. P.446-447.
12. Crowell A.D., Steele R.B. // J. Chem. Phys. 1961. V.34. P.1347-1349.
13. Rai N., Siepmann J.I. // J. Phys. Chem. B. 2013, V.117. P.273-288.
14. Chadwick D., Legon A.C., Millen D.J. // J. Chem. Soc. A. 1968, P.1116-1118.
15. Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Климочкин Ю.Н. // Журн. физ. химии. 2011. Т.85, №10. С.1912-1920. (Yashkin S.N., Svetlov D.A., Klimochkin Yu.N. // Russ. J. Phys. Chem. 2011. V.85. P.1783-1790.)
16. Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Мурашов Б.А. // Журн. прикл. химии. 2013. Т.86. Вып.3. С.463-478. (Yashkin S.N., Svetlov D.A., Murashov B.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V.86. P.432-446.)
17. Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Воронков, Буряк А.К., Моисеев И.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2000, Т.49. №12. С.2021-2025.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОГО ПРОДУКТА ГОРЕНИЯ КСЕРОГЕЛЯ ИЗ НИТРАТА АЛЮМИНИЯ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

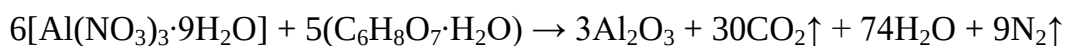
Артюшин А.С., Власенков А.С., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.

*Ивановский химико-технологический университет,
153000, Иваново, Шереметевский просп., 7, Россия
zyanata@mail.ru*

Оксид алюминия в различных формах (α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , бёмит и др.) широко используется в химической промышленности как носитель катализаторов, катализатор и сорбент [1,2]. Получение активного оксида алюминия необходимо для осушки различных жидкостей, в том числе нефти, газов, очистки технических масел и т. д.

Al_2O_3 в активной форме можно приготовить различным образом, в том числе методами так называемой "мягкой" химии: осаждением, гидротермальным, золь-гель-методом, термолизом и др. [3]. В последние годы много внимания уделяется сравнительно простому и удобному синтезу горением (в растворах или гелях/ксерогелях) [4]. Данный метод основан на сжигании компонента/смеси компонентов, взятых в легко восстановимой форме (для металлов чаще всего в виде нитратов), и органического вещества-топлива, сгорающего с выделением большого количества газов (азота, углекислого газа, паров воды), диспергирующие твердый продукт горения, увеличивая его пористость и удельную поверхность. Для получения Al_2O_3 чаще всего используют карбамид, глицин и лимонную кислоту [5].

Данная работа посвящена изучению свойств продукта горения ксерогеля, полученного из смеси нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (НА) и лимонной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}]$ (ЛК). Компоненты в стехиометрическом соотношении ($\gamma = M_{\text{ЛК}}/M_{\text{НА}} = 5/6 = 0,833$, где $M_{\text{ЛК}}$ и $M_{\text{НА}}$ – число молей соответствующих компонентов) растворяли, смешивали при нагревании до образования прозрачного геля, который высушивали до ксерогеля, а затем поджигали (300-400 °С). Наблюдалось беспламенное горение с выделением оксидов азота желтого цвета. Без учета кристаллогидратной воды уравнение окислительно-восстановительной реакции можно записать в виде:



Молярное соотношение между окислителем и восстановителем поддерживали равным стехиометрическому, а также с 25 % и 50 % избытком лимонной кислоты. Часть образцов подвергали отжигу при 500, 700 и 900 °С. Первые признаки кристаллического оксида алюминия, согласно рентгенофазовому анализу, обнаруживались при 500 °С.

В процессе отжига сильные полосы карбоксильных групп ($1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ для $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$, $1455\text{--}1385\text{ см}^{-1}$ для $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ и для $\delta(\text{CH}_3)$) значительно уменьшались, зато появлялась интенсивная острая полоса 2345 см^{-1} , характерная для колебаний группы HCO_3^- (рис. 1), в результате совместной адсорбции H_2O и CO_2 , образующихся в ходе окислительно-восстановительной реакции [6]. В области 537 см^{-1} намечалась полоса, соответствующая колебаниям Al-O .

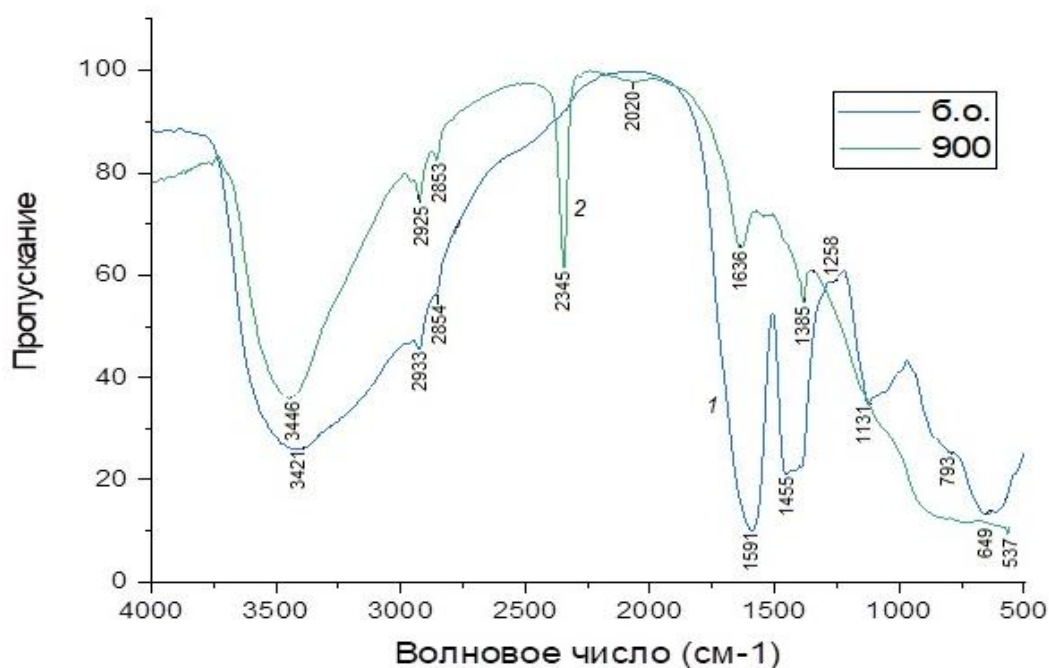


Рис.1. ИК-спектр продукта горения ксерогеля, полученного из стехиометрической смеси нитрата алюминия и лимонной кислоты без отжига (1) и после отжига при 500 °С (2).

Оценены размеры агломератов продукта горения ксерогеля после отжига при 500 °С (рис. 2), составившие преимущественно 20-30 мкм. Проанализированы изотермы адсорбции, распределение пор в полученном материале. Определена удельная поверхность порошка по БЭТ.

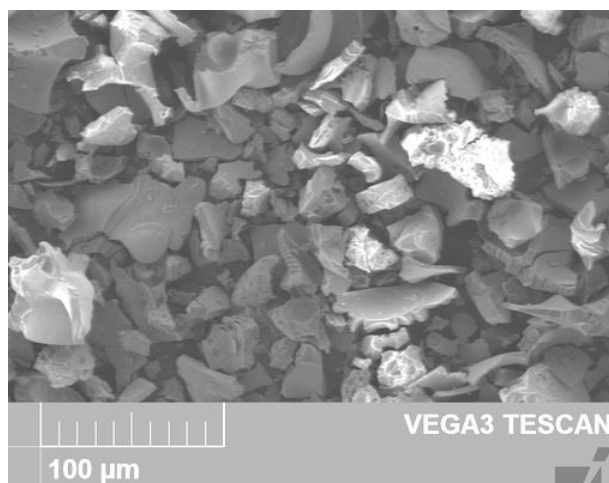


Рис.3. СЭМ-изображение продукта горения ксерогеля, полученного из смеси нитрата алюминия и лимонной кислоты после отжига при 500 °С.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Литература

1. А.С. Иванова. Оксид алюминия и системы на его основе; свойства, применение. Кинетика и катализ. (2012) **53**, 446.
2. А.Р. Газизянова, А.В. Тюкалов, Т.Н. Кропачева. Нанесенные палладиевые катализаторы окисления спиртов на основе химически модифицированного бемита. Изв. вузов. Химия и хим. технология (2022) **65**, 20.
3. S. Diotati, P. Dolcet, M. Casarin, S. Gross. Pursuing the Crystallization of Mono- and Polymetallic Nanosized Crystalline Inorganic Compounds by Low-Temperature Wet-Chemistry and Colloidal Routes. Chem. Rev. (2015) **115**, 11449.
4. A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, Kh.V. Manukyan. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. Chem. Rev. (2016) **116**, 14493.
5. K. Frikha, L. Limousy, J. Bouaziz, S. Bennici, K. Chaari, M. Jeguirim. Elaboration of alumina-based materials by solution combustion synthesis: A review. C.R. Chimie (2019) **22**, 206.
6. M.J.F. Maçêdo, C.C. Osava, C.A. Bertran. Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and gamma alumina by urea hydrolysis of aluminum nitrate. J. Sol-Gel Sci. Technol. (2004) **30**, 135.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ХРОМОВОГО КОМПОЗИТА

Осадчая Т.Ю., Меледин А.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Российская Федерация
osadchayatyu@gmail.com*

Впервые проведены физико-химические исследования (РФЭС, СЭМ) синтезированных никельхромовых катализаторов методами соосаждения, прокаливания, механохимической активации и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.

Схема получения катализатора методом соосаждения с последующим прокаливанием имеет определённые положительные стороны, но требует утилизации большого количества отработанных компонентов. В качестве исходных веществ используется шестиводная соль нитрата никеля, нитрат хрома, а в качестве осадителя взят карбамид. Для данного вида катализаторов использовалась подложка из оксида хрома (III), но полученного двумя способами: промышленным способом [1] и путем прокаливания бихромата аммония до полного разложения. Температурный режим 470°C был выбран на основании предварительных экспериментов и данных литературы для никелевых катализаторов [1],

Для каталитических систем, синтезированных механохимической активацией (МА) использовали подложки в виде Cr_2O_3 с целью повышения активности катализаторов на основе Ni [2]. Исходные компоненты смешивались и загружались в барабан для проведения механоактивации на планетарной мельнице. Физические параметры применяемых в работе реактивов соответствовали справочным данным [3,4].

Для каталитических систем, синтезированных по методу СВС диспергирование и гомогенизацию осуществляли в керамической ступке вручную до пастообразного состояния. Полученную пасту бурого цвета помещали в формирующую матрицу цилиндрической формы. Полученный

цилиндр помещался в тигель и поджигался с образованием прекурсора состава $\text{NiO/Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{C}$.

Данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были получены с помощью электронного спектрометра ЭС – 2403 СКБ АП РАН, оснащённого анализатором энергии PNOIBOS 100-5MCD и рентгеновским источником $\text{MgK}_\alpha/\text{AlK}_\alpha$ XR-5 [5].

Удельную поверхность определяли по методу БЭТ с помощью аппаратного комплекса «Sorbi MS» (низкотемпературная адсорбция азота).

Микрофотографии получали с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. По микрофотографиям с помощью режима SE определяли морфологию частиц катализатора, с помощью режима BSE – дисперсию агломератов никеля по размеру. Для определения среднего размера агломерата никеля делали 200 замеров диаметра частицы.

Таблица 3. Физико-химические свойства синтезированных катализаторов полученных по МА, СВС и соосаждением

Образец	Метод синтеза	Количество активного металла (Ni), масс. %	Суд, $\text{м}^2/\text{г}$	ОКР, нм
#1	Соосаждение		$76,3 \pm 5,6$	
#2	СВС	37,5	$23,5 \pm 0,7$	27,9
#3	СВС	19,1	$31,1 \pm 0,6$	25,4
#4	Механохимия	19,85	$35,2 \pm 0,7$	78,06
#5	Механохимия	12,55	$34,8 \pm 0,7$	44,43
#6	Механохимия	29,42	$35,4 \pm 0,7$	94,3
#7	Механохимия	27,81	$11,7 \pm 0,6$	39,96
#8	Механохимия	7,57	$9,8 \pm 0,8$	98,26
#9	Механохимия	37,43	$17,26 \pm 0,5$	41,93
#10	Ni- Ренея			1,6

Полученные в работе данные позволят, в дальнейшем, провести поиск корреляций структурных свойств поверхности катализатора с его эксплуатационными свойствами, в том числе активностью и селективностью.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда № 24-23-00362. План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025 год.

Литература

1. P. Benavente, F. Cárdenas-Lizana, M.A. Keane, Selective Production of Carvacrol from Carvone over Supported Pd. Catalysts Cat. Comm, 2017, **V. 96**, P. 37.
2. R.S. Malkar, G.D. Yadav, Development of Green and Clean Processes for Perfumes and Flavors Using Heterogeneous Chemical Catalysis. Curr. Catal, 2020, **V. 9**, P. 32.
3. I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, Pt, PtSn and PtGe catalysts supported on granular carbon for fine chemistry hydrogenation reactions. J. Mol. Cat. A: Chem, 2008, **V. 284**, P. 161.
4. L. Gilbert, C. Mercier, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1993, Solvent effects in heterogeneous catalysis: Application to the synthesis of fine chemicals, **V. 78**, P. 51.
5. П.А. Цветкова, К.Е. Сальникова, А.В. Быков, В.Г.Матвеева, М.Г. Сульман, Изучение методом РФЭС композитных систем на основе рутения. Бюлл. науки и практики, 2023, **Т. 9**, С. 32.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

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

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

² *ИФХЭ РАН, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
Москва, Российская Федерация, 119071
fomkinaa@mail.ru*

Высокопористые и дисперсные материалы – адсорбенты, катализаторы, пигменты, компоненты красок и смазок, наполнители резин и пластмасс находят всё 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 твёрдых 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, оказывает влияние на 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 различного назначения в неравновесных условиях.

В работе использовался 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, 2 и 3, 4, 5, 6 соответственно представлены изотерма адсорбции паров бензола и ацетона на адсорбенте ФАС-3 и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента ($\Delta l/l$) при адсорбции тетрахлорметана, бензола, гексана и октана из потока газа-носителя азота от времени t для различных количеств введенного адсорбтива в неравновесных условиях.

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

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

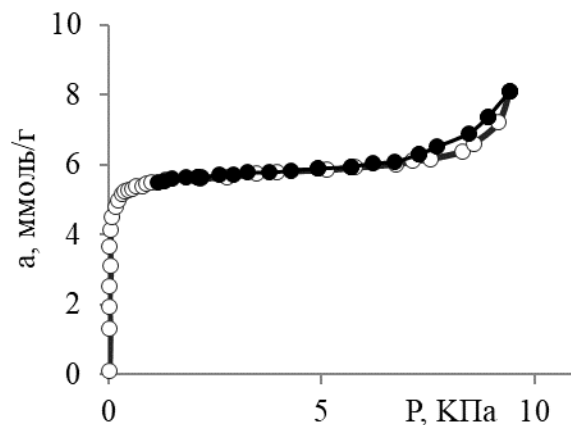


Рис. 1. Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К.

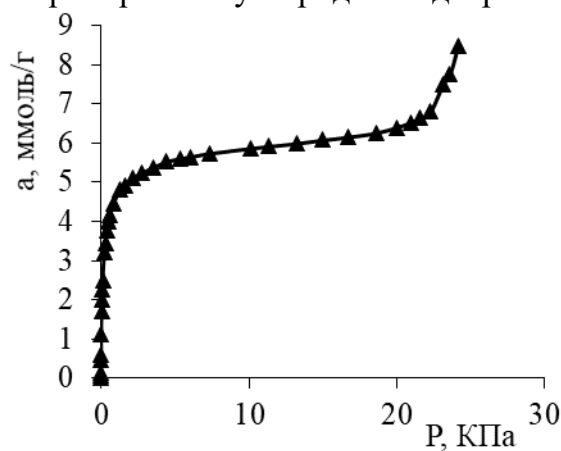


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров ацетона на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К.

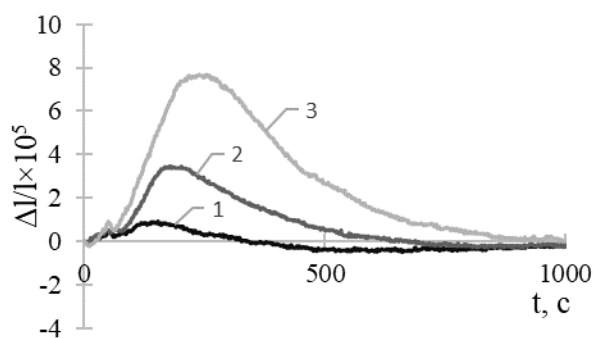


Рис. 3. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции четырёххлористого углерода из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель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

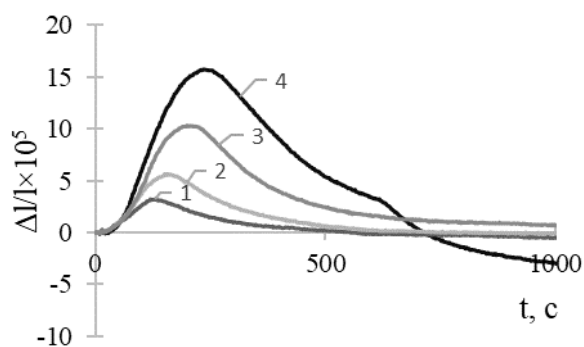


Рис. 4. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,075 мл, 2 – 0,125 мл, 3 – 0,25 мл, 4 – 0,5 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель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

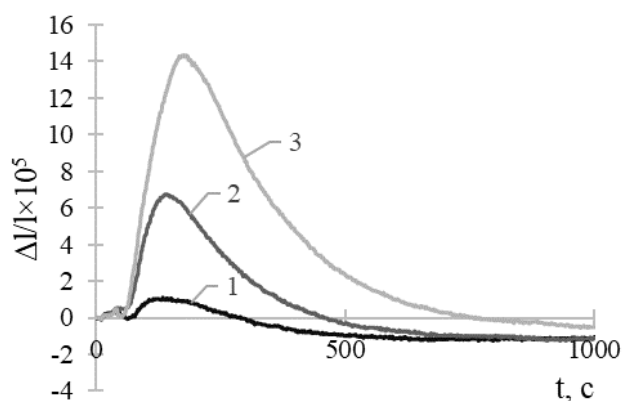


Рис. 5. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-гексана из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

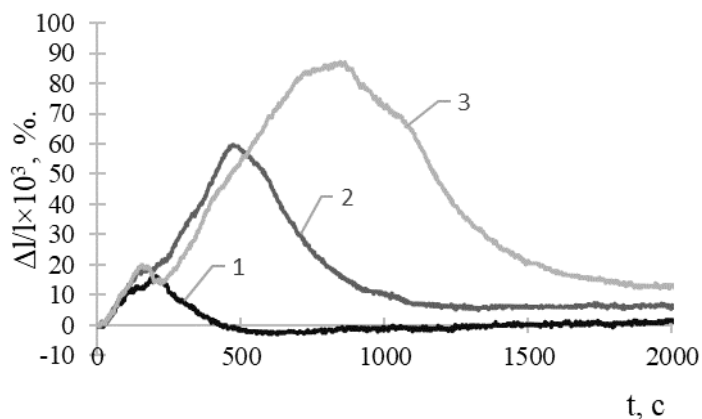


Рис. 6. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-октана из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,075 мл, 2 – 0,125 мл, 3 – 0,5 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. 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 для различных объемов исследуемых веществ, вводимых в газ-носитель.

На рисунках 3-6 видно, что в самой начальной области для всех четырех кривых наблюдается небольшой пик на графике 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 проанализирована адсорбционная деформация адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола, гексана и октана в неравновесных условиях.

Показано, что величины максимальных деформаций напрямую связаны с концентрациями компонентов смеси. Площадь под графиком сорбострикции зависит от количества вводимого вещества в поток газа-носителя. При этом время выхода кривых сорбострикции на максимум уникально для каждого из исследованных веществ, что позволяет использовать эффект сорбострикции для выявления 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. Школин А.В., Фомкин А.А. Волновая сорбострикция при адсорбции газов и паров. Доклады Академии наук, 423(1):80–85, 2008.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Рябченко Е.О., Знаменская Е.А., Бекетова А.М., Кривошапкина Е.Ф.

*Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия,
Лаборатория прикладных материалов для энергетики
ryabchenko@scamt-itmo.ru*

На сегодняшний день, особое внимание в рамках выполнения приоритетов научно-технического развития Российской Федерации уделяется развитию технологий водоочистки и водоподготовки. Несмотря на широкий ряд представленных на рынке мембранных, сорбционных, электрохимических и фотокаталитических технологий, существует ряд трудностей по их крупнотоннажной имплементации в действующие очистительные установки. Так, мембранные технологии, хотя и имеют исключительную эффективность, лимитируются по применению из-за высокой себестоимости производства. Электрохимические подходы находятся на начальной стадии развития, и вопрос их масштабирования на крупные участки водоподготовки пока не разрешен в полной мере. Фотокаталитические технологии, несмотря на эффективность в области очистки воды от органических загрязнителей, практически не проявляют того же в отношении ионов тяжелых металлов. В свою очередь, их высокое содержание в источниках воды является предпосылкой для возникновения ряда хронических заболеваний у человека, обезземеливания агропромышленного комплекса, а также нарушения экологии.

Сорбционные технологии имеют высокий уровень освоенности, и кроме того, способны синергично выступать конечной точкой утилизации твердых бытовых отходов путем их конверсии в сорбционный материал. Последнее обстоятельство стало одной из причин популярности методологии сорбционной очистки в последнее десятилетие. Одним из таких синергичных сорбентов является биоуголь и его производные. Биоуголь – это продукт пиролиза биомассы в инертной атмосфере, обладающий рядом развитых физико-химических свойств. В области сорбентов, к этим свойствам относятся развитая

площадь поверхности, дешевизна производства, контролируемый диаметр и объем пор, большой модификационный ресурс. Однако, без процессов активации, включающих в себя пост-пиролизную обработку различными реагентами, биоуголь почти не проявляет сорбционных свойств, поскольку одним из важных элементов сорбции является наличие функциональных групп, отсутствующих без проведения процесса активации на поверхности материала.

Одним из любопытных источников функциональных групп могут являться углеродные точки – наночастицы, имеющие ядро, состоящее из sp^2 -гибридизованных кластеров, и оболочку с избытком функциональных групп различной природы. Углеродные точки нашли своё применение во множестве работ как самостоятельные сорбенты. Однако, их недостаток в лице малого диаметра (1-3 нм) не позволяет их использовать в реальных системах из-за потенциального вторичного загрязнения воды. Последнее возникает из-за невозможности отделить наночастицы такого размера каким-либо способом, кроме ультрацентрифугирования. Их синтез на поверхности различных носителей, включая биоуголь, является отличным выходом для деэвакуирования описанных недостатков. Кроме того, данный подход позволяет по совокупности использовать преимущества носителя и углеродных точек.

В данной работе, нами был получен сорбент на основе биоугля из рисовой шелухи, модифицированный углеродными точками одностадийным сольвотермальным методом. Полученный материал обладает выдающимися свойствами по сравнению с исходным углем. Так, например, емкость сорбции на ионы Co^{2+} увеличилась с 12,6 мг/г до 198,7 мг/г. Были также проведены исследования проникающей и электронной микроскопии для образцов (рисунок 1), анализ поверхности методологией БЭТ, построена изотерма адсорбции в зависимости от условий среды.

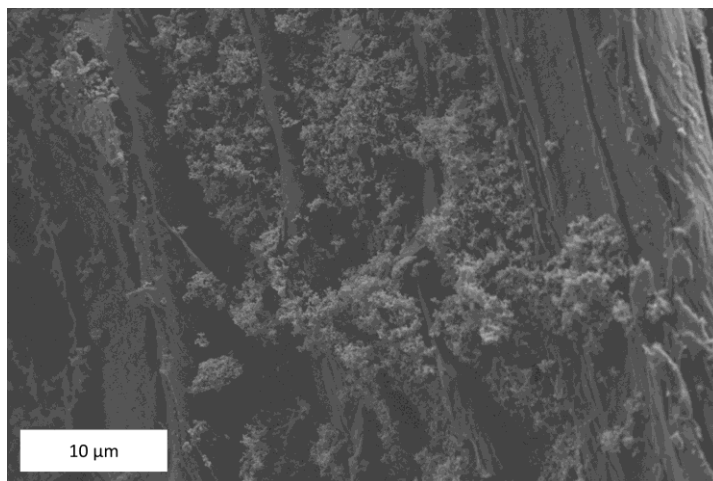


Рис.1. Изображение сорбента, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Согласно полученным данным, в составе сорбента присутствуют углеродные наночастицы. Площадь биоугля после модификации возросла с 34 м² до 120 м². Также данные о сорбции в различных условиях дополнительно подтверждают возможность использования модифицированного биоугля как сорбента.

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась при поддержке Государственного Задания в рамках проекта «Наука и университеты» № FSER-2022-0002.

О ГЛАВЕНСТВУЮЩЕЙ РОЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРИ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ И ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ИМ

Иванов А.В.¹, Джафарли Н.Т.², Ивахнюк Г.К.³

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы министерства российской федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева», 196105, Санкт-Петербург, Московский проспект 149;

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А;

³ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы министерства российской федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева», 196105, Санкт-Петербург, Московский проспект 149
refox@mail.ru

Электромагнитное взаимодействие [1] определяет большинство физических свойств макроскопических тел и, в частности, изменение этих свойств при переходе из одного агрегатного состояния в другое, лежит в основе химических превращений. Электрические, магнитные и оптические явления также сводятся к электромагнитному взаимодействию [1].

Нами, в течение последних десятилетий была предпринята попытка сформировать новую научную парадигму о химической возможности управления «архитектурой» надмолекулярных образований в веществе с помощью электрических «рычагов» безреагентно; или реагентно – введением в вещество нанообъектов с различной химической природой поверхности.

Таким образом, технический прорыв усматривается в нахождении некоего инструмента, позволяющего управлять коллигативными свойствами жидкости, т.е. свойствами, определяющимися поведением кинетических частиц (надмолекулярных образований, коллоидов и т. д.). Эти физико-химические послы позволили предположить существование некоего метода, обеспечивающего возможность управления перестройкой надмолекулярной структурой вещества.

Эксперименты последних лет убедили нас в повышенной «чувствительности» к электрофизическому воздействию полярных веществ (обладающих дипольным моментом – H_2O , спирты и т. д.), а также, позволили выдвинуть предположение о существовании нанообъектов не только в виде наночастиц (твердое вещество, коллоиды и т.д.), но и нанобъемов (вещества адсорбированные в микропористых средах – наноуглерод, нанокремнезем, наноалюмосиликат и т. д.).

С количественной стороны процесс адсорбции в поверхностном слое раствора описывается уравнением Гиббса, выведенным им термодинамическим путем. Если через c обозначить концентрацию растворенного вещества в растворе, через Γ – избыток его в поверхностном слое, то это уравнение может быть записано в виде $\Gamma = -c/RT \left[\left(\frac{d\sigma}{dc} \right) \right]_{\Gamma}$, где $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{\Gamma}$ представляет изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией * c .

В полном согласии с изложенным ранее это уравнение показывает, что если σ уменьшается с повышением концентрации, т.е. $d\sigma/dc < 0$, то $\Gamma > 0$, и концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в самом растворе (положительная адсорбция). В противном случае, т.е. если $d\sigma/dc > 0$, то $\Gamma < 0$, и концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в самом растворе (отрицательная адсорбция).

Вещества, сильно уменьшающие поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-активными веществами [2].

Изменение структурных и характеристических свойств вещества и сценариев реализации типовых физико-химических процессов на границе раздела фаз основано на процессе гетеродирования несущей частоты (50 Гц) вспомогательного генератора собственными колебаниями объекта, близкими либо к частотам колебаний его межмолекулярных связей, либо к резонансным частотам колебательного контура, образованного индуктивностью устройства и электроемкостью объекта воздействия и реализуемых в виде или открытого колебательного контура в режиме резонанса напряжений или закрытого – в режиме резонанса токов. Условие реализации режима резонанса напряжений $\omega L = 1/\omega \cdot C_{\text{собст}}$ (для частного случая – медицинского предназначения $C_{\text{собств}} = C_{\text{человека}} = 40 \text{ пФ}$) (рисунок 1).

Для управления процессами на границе раздела фаз используется закрытый колебательный контур, работающий в режиме резонанса тока, но при условии реализации режима резонанса напряжений $\omega L = 1/\omega \cdot C_{\text{собст}}$ (для частного случая – технологический процесс, сопровождающийся лектризацией $C_{\text{собст}} = C_{\text{земли}} = 740$ мкф) (рисунок 2).

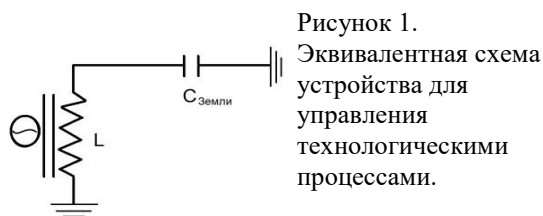


Рисунок 1.
Эквивалентная схема устройства для управления технологическими процессами.

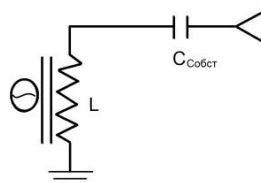


Рисунок 2.
Эквивалентная схема устройства, обеспечивающая управление физико-химическими свойствами вещества.

Вырабатываемый этими устройствами сигнал является, по сути, переменным частотно-модулируемым потенциалом (ПЧМП).

Наиболее впечатляющие результаты получены при электрофизическом изменении физико-химических свойств таких крупнотоннажных технологических и агрохимических агентов, как вода и углеводородные энергоносители [3].

Убедительной иллюстрацией действия ПЧМП служат экспериментальные данные о перестройке надмолекулярных образований (кластеров) воды (рисунок 4), полученных лазерными и Рамановскими спектрофотометрическими методами, а также изменения ряда физико-химических параметров воды, определенных по традиционным методикам [3].

Литература

1. Классен, В. И. Омагничивание водных систем / В. И. Классен. – М.: Химия, 1978. - 240 с.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. Учебник для студентов химических специальностей вузов. Издание 3-е переработанное и дополненное (Москва: Издательство «Химия», 1975)
3. Гемиш З., Бахманн П., Ивахнюк Г.К., Воронцов О.А. Физико-химические и биологические свойства электрофизически активированной воды. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 1. С. 162-168.

ИЗМЕНЕНИЯ КОЛЛИГАТИВНЫХ СВОЙСТВ ВОДЫ В ОБЕСПЕЧЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Ивахнюк С.Г.¹, Шешина Н.И.², Басова Е.А.³

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы министерства российской федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева», 196105, Санкт-Петербург, Московский проспект 149;

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А

³ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А

sgi78@mail.ru

В ходе экспериментов нами были получены наиболее впечатляющие результаты при электрофизическом изменении физико-химических свойств таких крупнотоннажных технологических и агрохимических агентов, как вода и углеводородные энергоносители [1, 2].

Убедительной иллюстрацией действия ПЧМП служат экспериментальные данные о перестройке надмолекулярных образований (кластеров) воды (рисунок 1), полученных лазерными и Рамановскими спектрофотометрическими методами, а также изменения ряда физико-химических параметров воды, определенных по традиционным методикам [1].

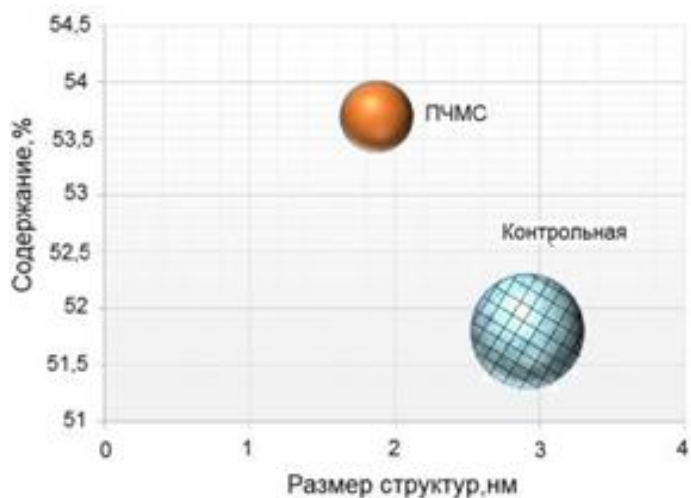


Рисунок 1.

Перераспределение концентраций и размеров характерных кластеров воды при воздействии ПЧМП (время воздействия — 20 мин)

Эти и другие эффекты нашли применение не только в теплоэнергетике, о чем свидетельствует существенное (более чем на 15 %) снижение потребления природного газа на ТЭЦ в г. Акмяне и г. Паневежис (Литва) по сравнению с соответствующим периодом до использования генераторов ПЧМС (2008- 2009 гг.) и после (2009-2010 гг.) [3] (рисунок 2).

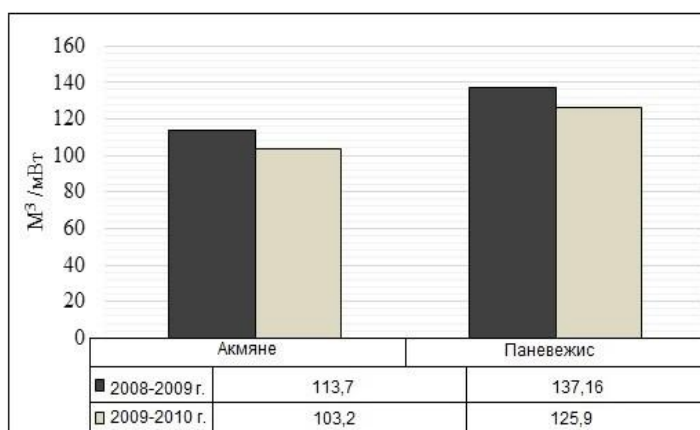


Рисунок 2. Снижение удельного потребления природного газа (в м³/мВт) на ТЭЦ г. Акмяне и г. Паневежис (Литва) за соответствующие периоды до использования генераторов ПЧМП (2008-2009гг.) и после (2009-2010гг.)

Существенное положительное влияние электрофизического воздействия проявилось и в биотехнологии, интенсифицируя, например, молочно-кислое брожение [1]

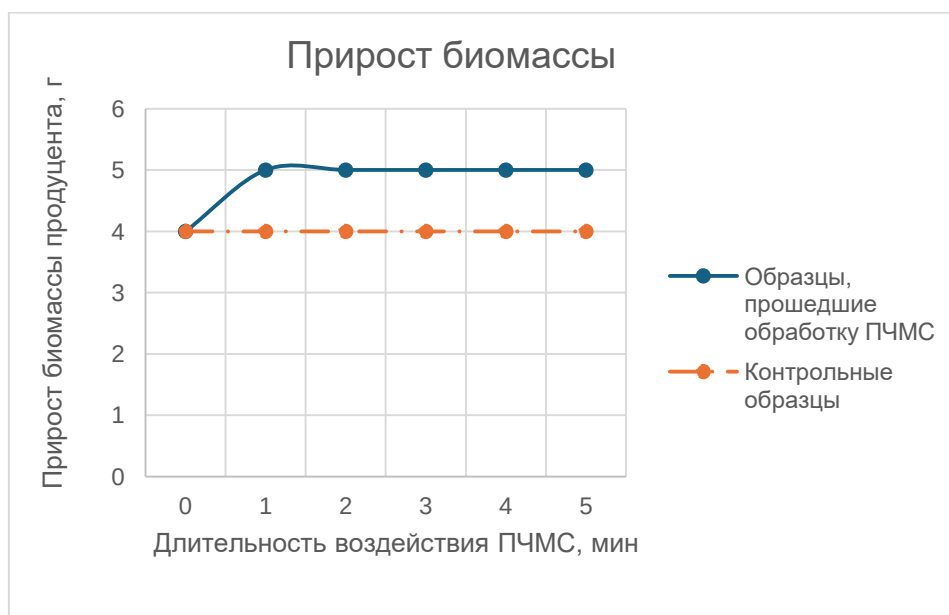


Рисунок 3. Прирост биомассы продуцента, подвергнутого воздействию переменного частотно-модулированного сигнала на вторые сутки посева.

В сельском хозяйстве, повышая урожайность ряда сельхозкультур (например, риса) [1]

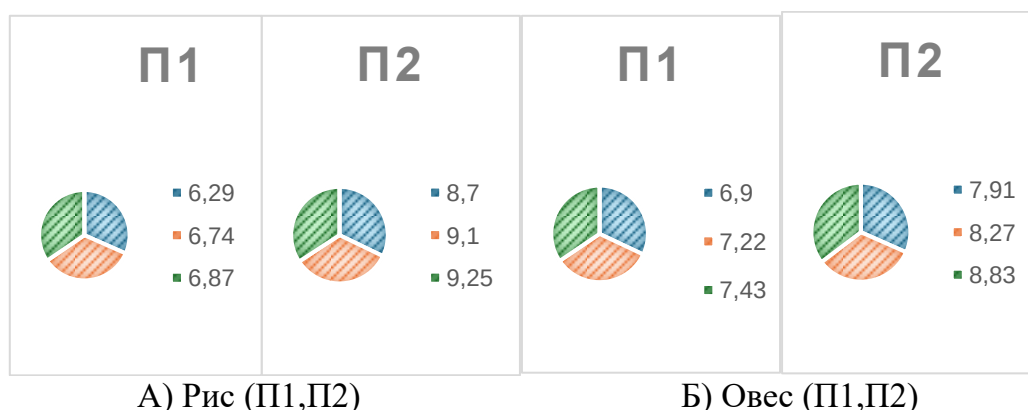


Рисунок 4. Чистая продуктивность фотосинтеза растений:

а – риса, б – овса (мг/см²/сутки)

- 1) Контрольный образец
- 2) Вода дистиллированная обработанная 30 мин
- 3) Вода дистиллированная обработанная 60 мин

Помимо положительного эффекта в теплоэнергетике и биотехнологиях возможно использование электро-физически обработанной воды для повышения урожайности сельхозкультур, снижения расхода поливной воды, интенсификации фотосинтеза для минимизации техногенного углеродного следа.

Литература

1. Гемии З., Бахманн П., Ивахнюк Г.К., Воронцов О.А. Физико-химические и биологические свойства электрофизически активированной воды. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 1. С. 162-168.
2. Май Чонг Ба Влияние переменного электрического поля на физико-химические свойства воды в реакции фотосинтеза [Текст] :дис...канд.хим.наук : 02.00.04 / Май Чонг Ба. – СПб, 2018. - 125
3. Ивахнюк Г.К., Матюхин В.Н., Клачков В.А. [и др.]. Способ и устройство управления физико- химическими процессами в веществе и на границе раз- дела фаз: пат. 2479005 Рос. Федерация. № 2011118347/08; заявл. 21.01.2010; опубл. 10.04.2013.Бюл. № 10

ПАРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Федоров Н.Ф.¹, Дуничев М.Д.², Ивахнюк Г.К.³

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А;

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А;

³ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы министерства российской федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева», 196105, Санкт-Петербург, Московский проспект 149;
fireside@inbox.ru

Нами впервые предложена и обоснована нанохимическая концепция, заключающаяся в использовании явления активированной диффузии и трактовке адсорбированного в микропорах вещества как нового вида наноструктур — НАНООБЪЕМА, что открыло возможность получения широкой гаммы материалов с депонированными огнетушащими веществами, флегматизаторами и ингибиторами горения, взрывчатыми веществами, а также фармакологических препаратов и с/х удобрений пролонгированного действия [1].

Научная гипотеза о возможности управления поверхностным натяжением вещества оказалась плодотворной при разработке нового способа получения нанопористого углерода – активного угля – парохимическая активация (аэрозольная)

Таблица 1 - Технические характеристики активного угля, полученного при 6 часовой парохимической активации ($T=825^{\circ}\text{C}$)

№ п/п	Образец	$\rho_{\text{нас}}$ г/см ³	ρ г/см ³	ρ г/см ³	V_{Σ} см ³ /г	W_s	Зольность
1	Исходный уголь/сырец	0,34	0,66	1,61	1,01	0,16	1,5
1	АУ, активирован водяным паром	0,36	0,59	1,88	1,16	0,27	1,8
2	АУ, активированный паром на основе растворов						
	х 1. ZnCl_2	0,34	0,53	2,17	1,43	0,52	5,70

	^x 2. K ₂ CO ₃	0,34	0,50	2,13	1,53	0,40	3,40
	^x 3. K ₂ HPO ₄	0,33	0,52	1,98	1,43	0,55	5,50

Таблица 2 - Параметры пористой структуры АУ, активированного в идентичных условиях водяным паром и паром на основе раствора КН₂РO₄

Параметры	Уголь активированный водяным паром	Уголь паросолевой активации	БАУ
V _{ми} см ³ /г	0,15	0,55	0,22
V _{ме} см ³ /г	0,31	0,39	0,14
V _{Ма} см ³ /г	0,84	0,69	1,36
V _Σ см ³ /г	1,30	1,63	1,72

Таким образом, экспериментально установлена возможность использования в качестве химических активаторов водных аэрозолей (туманов), содержащих различные соли.

Литература

1. Иванов А.В., Ивахнюк Г.К., Картель Н.Т. Адсорбционные и электрофизические методы синтеза наноматериалов // Известия СПбГТИ(ТУ). 2012. № 3. С. 58-59.
2. Иванов А.В., Сорокин А.Ю., Ивахнюк Г.К., Демехин Ф.В. Управление электростатическими свойствами жидких углеводородов, модифицированных углеродными наноструктурами // Пожаровзрывобезопасность. 2017. № 7. С. 16-27.
3. Май Чонг Ба Влияние переменного электрического поля на физико-химические свойства воды в реакции фотосинтеза [Текс] :дис...канд.хим.наук : 02.00.04 / Май Чонг Ба. – СПб, 2018. – 125
4. Пьянкова Е.Д. Оценка и минимизация воздействия на окружающую среду полигонов твердых коммунальных отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2007. 20с.

СИЛИКАГЕЛЬ КАК НАНОСОРБЕНТ: СТРУКТУРА И ОБЪЯСНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРОВ КСАНТОФИЛЛОВ

Дейнека В.И.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет»,
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
deineka@bsuedu.ru*

Силикагель в настоящее время является важнейшим сорбентом в нормально-фазовой хроматографии и матрицей, на которой синтезируются химически модифицированные сорбенты. Важнейшее свойство этого материала – высокая удельная поверхность (от 150 до 400 м²·г⁻¹), обеспечивающая высокую сорбционную способность колонок, заполненных такими материалами. При этом важнейшими характеристиками силикагелей являются средний размер и суммарный объем пор, вычисляемые на основании гистерезиса низкотемпературной сорбции азота или аргона. При этом поры в силикагеле классифицируются по форме и открытости на цилиндрические, конические, щелеобразные, конические или подобные чернильнице. И если в специальных мезопористых сорбентах (MCM-41 и SBA-15) форма и размер пор задается формой и размером мицелл, используемых при их синтезе, то причина образования, например, цилиндрических пор в обычном силикагеле, насколько нам известно, не обсуждается.

С другой стороны, экспериментально установлено, что при щелочной обработке силикагелей образуются золи, содержащие достаточно моноразмерные частицы диаметром от 10 до 60 нм в зависимости от различных условий проведения эксперимента. Это позволяет рассмотреть силикагель как продукт коагуляции маленьких непористых частиц в большие агрегаты в соответствие с золь-гель механизмом образования силикагеля.

Сопоставим удельную поверхность (как, вероятно, наиболее надежный из всех определяемых параметров силикагелей) частиц золя SiO₂ с их размерами, используя плотность аморфного SiO₂, равную 2.2 г·см⁻³, рис. 1.

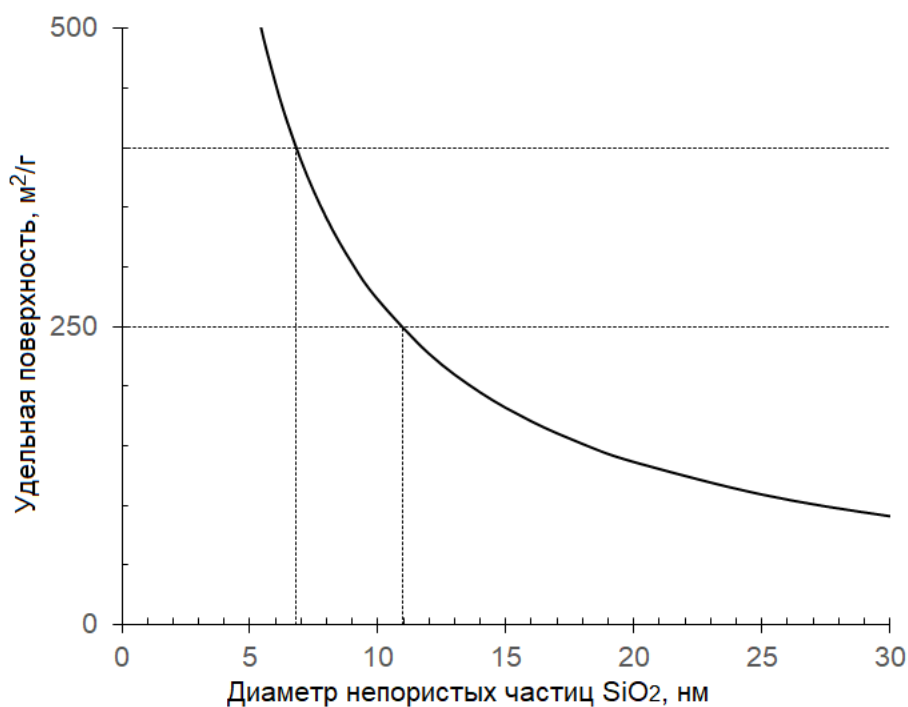


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности непористых частиц от их диаметра

Из представленного рисунка следует, что обычная удельная поверхность силикагеля для хроматографии в пределах $250 - 400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ может быть достигнута только при диаметре составляющих его непористых частиц менее 11 нм. А если учесть, что при коагуляции возможна дополнительная конденсация материала на месте стыков частиц, то диаметр должен быть еще уменьшен. Но принципиально это подтверждается размером частиц золя от 10 нм, как указывалось выше. Но в таком случае силикагель должен иметь структуру дендритного характера с широким разветвлением.

Идея о таком строении силикагеля, подпадающего под определение наноматериала, позволяет иначе рассмотреть поверхность силикагеля как сорбента: форма поверхности должна быть выпуклой на большей части структуры, что позволяет объяснить селективность разделения *цис-транс* изомеров зеаксантина в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ.

Исследование зависимости удерживания (как логарифма фактора удерживания, $\lg k$) изомеров зеаксантина от молярной концентрации, $c(i)$, ацетона или метил-*трет*-бутилового эфира на стационарной фазе ZorbaxSil

показало, что наклон уравнений $\lg k = a_0 + a_1 \lg c(i)$ близок к 2, что указывает на двухточечную адсорбцию (с образованием двух водородных связей двух гидроксильных групп зеаксантина с силанольными группами сорбента). Но вследствие жесткой стержневой структуры молекулы полностью *транс*-зеаксантина (all-E) ее двухточечная адсорбция на выпуклой поверхности (рис. 2, Ia) при радиусе наночастиц частиц 4-5 нм невозможна, но возможна адсорбция на двух соседних наночастицах (Ib).

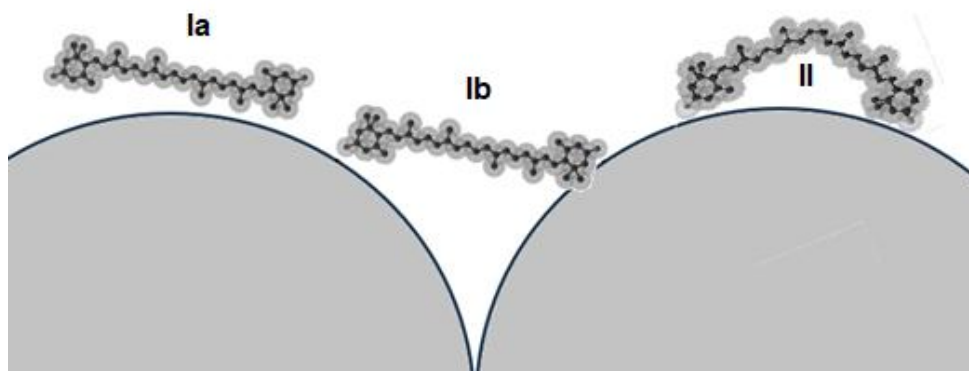


Рис. 2. Двухточечная адсорбция изомеров зеаксантина на выпуклой поверхности силикагеля

Для 15-*цис*-зеаксантина (15Z), форма молекулы подобна коромыслу (II, рис. 2) с уменьшением расстояния между атомами кислорода с 3.28 до 2.58 нм, что позволяет сорбироваться изомеру на выпуклой поверхности даже на одной частице. Поэтому удерживание этого изомера больше, чем полностью *транс*-изомера. Уменьшении кривизны молекулы при переходе от 15-*цис* к 13-*цис* и 11-*цис* изомерам снижает вероятность двухточечной адсорбции на одной частице, что полностью объясняет экспериментально наблюдаемый порядок элюирования изомеров:

$$t_R(\text{all-E}) < t_R(11Z) < t_R(13Z) < t_R(15Z).$$

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ ОБРАЩЕНИИ С ЖИДКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Шешина Н.И.¹, Рамзани С.², Емельянова А.Н.³

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А;

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А;

³ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы министерства российской федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева», 196105, Санкт-Петербург, Московский проспект 149.

rabota1207@list.ru

Особое значение приобретают возможности электрофизического снижения электризуемости и давления насыщенных паров жидких углеводородов при их хранении и трубопроводном транспорте [1].

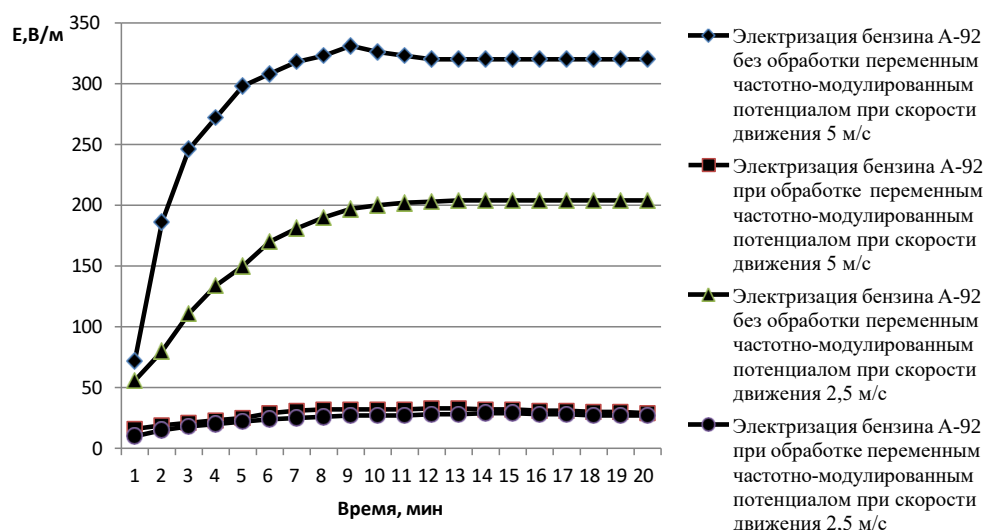


Рисунок 1. Кинетика электризации бензина А-92 при транспортировке по трубопроводам.

Обеспечение повышенного уровня электростатической безопасности, энергозатрат на трубопроводном транспорте.

Весьма перспективным следует считать электрофизическую интенсификацию процессов ректификации жидких углеводородов (нефти), выражающуюся в увеличении числа теоретических тарелок типовых технологических аппаратов нефтехимических заводов [1].

Таблица 1 - Технические характеристики процесса ректификации модельной смеси тетрахлорметана и бензола

Величина	Базовый опыт ПЧМП	ПЧМП 50 Гц	ПЧМП 150 Гц
n_d^{20} дистиллят	1,4832	1,4800	1,4771
X_E	0,59	0,67	0,73
n_d^{20} куб	1,4945	1,4952	1,4952
X_B	0,32	0,30	0,30
N_{th}	8	11	13

где, $X...$ – мольные доли рафинатов; $n....$ – показатели преломления; N – число теоретических тарелок.

Аналогичное воздействие на надмолекулярную структуру полярных жидкостей проявилось и при модификации их наночастицами углерода с различной химической природой поверхности.

Таблица 2 – Сроки заживления ожогов II-III степени

Исследуемая группа	Сутки закрытие ран	Сутки полное закрытие ран
Контрольная группа	4	9
1) Гидрогель – карбопол (акриловые полимеры) модифицированный частотно-модулированным потенциалом;	2	5
2) Гидрогель – карбопол (акриловые полимеры) необработанный	2	6
3) Противоожоговая мазь с Левомеколь	3	7
4) Антимикробный гель с серебром	3	7

Гипотеза о возможной фиксации структурных и физико-химических изменений, подвергнутой электрофизической обработке воды и депонированной в гелевой матрице редкосшитого акрилового полимера обеспечила использование этих рецептур как высокоэффективных противоожоговых и косметических средств [2].

Использование воды с измененными значениями осмотического давления, рН и вязкости благотворно сказалось на лечении ряда заболеваний и поддержании человеческого гомеостаза в обедненных кислородом атмосферах [3].

Таким образом, установлено эффективное влияние переменных электрических полей на возможность управления надмолекулярной структурой полярных жидкостей.

Литература

1. Иванов А.В., Сорокин А.Ю., Ивахнюк Г.К., Демехин Ф.В. Управление электростатическими свойствами жидких углеводов, модифицированных углеродными наноструктурами // Пожаровзрывобезопасность. 2017. № 7. С. 16-27.
2. Ивахнюк Г.К., Пань Ю Чан, Зиновьев Е.В. Электрофизиологические возможности саногенетического обезболивания. СПб.: Печатный цех, 2016. 217 с.
3. Ивахнюк Г.К., Пань Ю Чан, Зиновьев Е.В. Возможности электрофизической регуляции дыхания и кровообращения. Новосибирск: СибАК, 2017. 316 с.

АКТИВИРОВАННАЯ ДИФФУЗИЯ В МИКРОПОРАХ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО ВИДА НАНОСТРУКТУР – НАНООБЪЕМОМ.

Доильницын В.А.¹, Иванов А.В.², Ивахнюк Г.К.³

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А;

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы министерства российской федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева», 196105, Санкт-Петербург, Московский проспект 149;

³ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы министерства российской федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева», 196105, Санкт-Петербург, Московский проспект 149;

refox@mail.ru

Близко к пониманию и принятию новой научно-технической парадигмы оказалось обнаруженное явление активированной адсорбции, что позволило оценить возможность его использования в процессах очистки жидких радиоактивных отходов и хозяйственно-бытовых стоков микропористыми углеродными адсорбентами.

Таблица 3 – Сорбция цезия ¹³⁷Cs из 0,01 молярного раствора C_sNO₃ и из раствора без носителя

Сорбция цезия ¹³⁷ Cs из 0,01 молярного раствора C _s NO ₃ и из раствора без носителя				
Сорбент	T, °C	K _p	a _{ст} (мг*г ⁻¹)	pH _{кон}
0,01 молярного раствора C _s NO ₃ ; pH _{исх} =6,45 (сорбция при 20 ⁰ C), 6,55 (50 ⁰ C)				
БАУ	20	< 10	< 8	8,75
	50	4,5*10	4,4*10	9,05
Уголь №1	20	4,1*10	4,0*10	10,05
	50	2,9*10 ²	1,2*10 ²	8,70
Уголь №2	20	7,7*10	6,4*10	9,65
	50	8,1*10	1,2*10 ²	8,80
КУ-2-8: H+	20	8,4*10 ²	1,4*10 ²	3,10
	50	9,0*10 ²	1,5*10 ²	3,10
Na+	20	7,5*10 ²	1,4*10 ²	6,40
	50	1,2*10 ³	1,5*10 ²	6,90

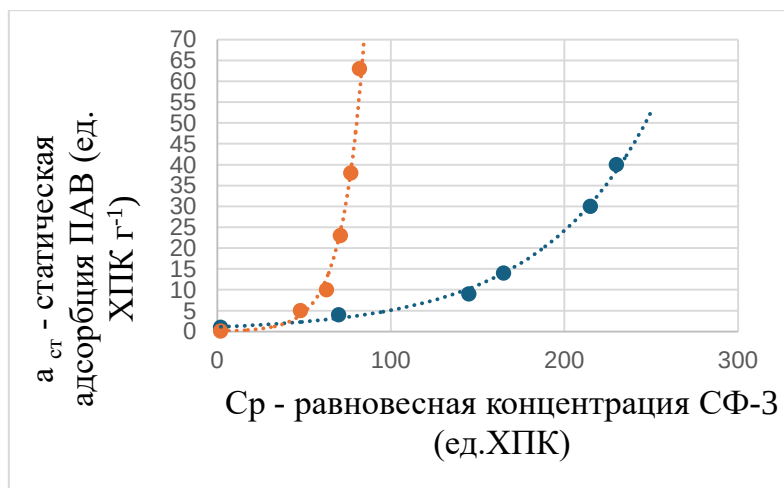


Рисунок 1. Изотермы адсорбции моющего средства СФ-3 на активном угле марки БАУ из исходного раствора, имеющего показатель ХПК, $\text{мгО}_2 \cdot \text{л}^{-1}$, 400 ед.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии температуры процесса на диффузионные потоки в микропорах и возможность капсулирования адсорбтивов в них.

Таким образом, имеются все основания рассматривать адсорбированное в микропорах вещество как его нанобъем, несомненно обладающий всеми свойствами нанобъектов.

Литература

1. Гемиш З., Бахманн П., Ивахнюк Г.К., Воронцов О.А. Физико-химические и биологические свойства электрофизически активированной воды. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 1. С. 162-168.
2. Иванов А.В., Ивахнюк Г.К., Картель Н.Т. Адсорбционные и электрофизические методы синтеза наноматериалов // Известия СПбГТИ(ТУ). 2012. № 3. С. 58-59.
3. Иванов А.В., Сорокин А.Ю., Ивахнюк Г.К., Демехин Ф.В. Управление электростатическими свойствами жидких углеводородов, модифицированных углеродными наноструктурами // Пожаровзрывобезопасность. 2017. № 7. С. 16-27.

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ХЕМОСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА

Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Грозеску Л.Ю., Подольская А.О.

*Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет),
190013, Московский пр., д. 24-26, Санкт-Петербург, Россия
spiridonova_elena@live.ru*

В последние годы исследования в области создания химических поглотителей аммиака активно развиваются в ответ на потребность в эффективных и устойчивых материалах для очистки воздуха и газов. Современные химические поглотители аммиака разрабатываются на основе активного угля, который обладает высокой сорбционной емкостью и развитой пористой структурой. Основной метод получения – импрегнирование солями металлов с последующей термообработкой материала.

Для повышения эффективности работы химического поглотителя аммиака в динамических условиях в исследованиях авторов используются различные приемы. Первое направление связано с гидрофобизацией углеродной поверхности для повышения эффективности работы химического поглотителя аммиака в условиях повышенной влажности. Для этой цели дополнительно наносят на углеродную поверхность фуллерены в количестве 0,005% (масс.д.), причем порядок нанесения модификатора – фуллерена и импрегнирующей добавки – соли меди является определяющим. При оптимальных условиях модифицированные фуллеренами химические поглотители показывают время защитного действия по аммиаку в газовоздушном потоке с влажностью 85% на 35 % выше, чем не модифицированный фуллеренами химический поглотитель.

Второе направление, разрабатываемое авторами – это повышение эффективности химических поглотителей аммиака методом нанесения наночастиц меди, полученных путем УЗ-диспергирования сульфата меди. Показано, что при обработке ультразвуком на этапе импрегнирования активного угля происходит повышение степени закрепления меди на 15% по сравнению с традиционной технологией, причем увеличение продолжительности

ультразвуковой обработки повышает устойчивость ионов меди к воде на 15% и 30% при продолжительности УЗ 15 и 25 минут, соответственно, по сравнению с химическим поглотителем, получаемым по традиционной технологии.

Также разработана методика нанесения наночастиц меди путем восстановления ионов меди под действием СВЧ-поля с использованием раствора аскорбиновой кислоты и желатозы.

Третье направление, разрабатываемое авторами, заключается в сохранении адсорбционной активности химического поглотителя аммиака при поглощении органических веществ в динамических условиях. В качестве адсорбтивов использовали циклогексан и бензол. Для химических поглотителей, получаемых по традиционной технологии, происходит снижение времени защитного действия по бензолу на 20-25% по сравнению с исходным активным углем, что обусловлено размещением импрегната в адсорбирующей пористости химического поглотителя. Показано, что приемы диспергирования меди или модифицирования фуллеренами позволяют сохранить высокую адсорбционную активность химического поглотителя аммиака при определении времени защитного действия по циклогексану и бензолу из газовоздушного потока с повышенной влажностью. Так введение фуллерена в состав химического поглотителя приводит к повышению времени защитного действия по циклогексану при влажности потока 85% на 18% по сравнению с химическим поглотителем аммиака, не модифицированным фуллереном.

Финансирование и благодарности

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 24-03-460-30.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БЛОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Хохлачев С.П., Самонин В.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Россия
sergei.hohla4eff@yandex.ru*

Появившиеся в середине 80-х годов XX века аддитивные технологии (АТ) сейчас находят применение во множестве областей промышленности: медицинской, аэрокосмической, литейной, химической, нефтегазовой.

Аддитивные технологии представляют собой послойное создание изделий. В связи с чем, аддитивные технологии также называют 3D печатью. В качестве исходных материалов возможно использование различных порошковых материалов (полимерных, металлических, оксидных), фотополимерных композиций, экструдированных полимеров, паст различного состава.

Применение АТ позволяет получать изделия с геометриями, которые невозможно создать при использовании традиционных технологий обработки. Также при мелкосерийном производстве АТ превосходят традиционные способы обработки в скорости изготовления и стоимости единицы продукции.

В технологии материалов и изделий сорбционной техники АТ представляют интерес как метод формообразования блочных изделий из сорбционно-активного или сорбционно-неактивного материала с дальнейшей его активацией. Применение АТ позволяет конструировать изделие с заданным перепадом давления, распределением скоростей потока по изделию, заданной порозностью, толщиной стенки, и в целом геометрии. Такая гибкость позволяет варьировать скорость массообмена, что в конечном счете сказывается на защитных характеристиках изделия.

Исследование динамики адсорбции паров бензола на блочных углеродных изделиях ($W_0 = 0,21 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{ВЕТ}} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$) с прямыми каналами круглого сечения диаметром 1,6 мм и толщиной стенки 0,8 мм показало, что процесс поглощения адсорбтива сравним с насыпной шихтой. Так, при исходной концентрации паров бензола $3 \text{ мг}/\text{дм}^3$ и относительной влажности 75 % время защитного действия

изделия высотой 6 см равняется 190 минутам. При этом перепад давления на блочных изделиях на порядок меньше в сравнении с насыпной шихтой. Прочность на сжатие изделий составляет 2,5 МПа. Способ изготовления блочных изделий состоит из следующих стадий: заливка термореактивной фенол-формальдегидной смолы в литьевую форму из термопластичного полимера с температурой плавления выше температуры поликонденсации смолы, поликонденсация смолы, карбонизация изделия, парогазовая активация водяным паром. Литьевая форма сложной геометрии изготавливалась с применением аддитивной технологии послойного наплавления полимерного материала (Fused Deposition Modeling).

Наиболее перспективными типами аддитивных технологий для создания сорбционно-активных изделий без вспомогательных стадий являются следующие: DIW (Direct Ink Written) — экструзионная печать вязкоупругими материалами (пастами); SLA (Stereolithography) (стереолитография) — выборочная фотополимеризация жидких смол; SLS (Selective Laser Sintering) (селективное лазерное спекание) — выборочное сплавление углекислотным лазером слоя термопластичного порошка; Binder Jetting (нанесение связующего) — выборочное нанесение связующего (цианоакрилаты и эпоксидные, фенолформальдегидные, фурановые смолы) на слой порошкового материала.

Среди представленных АТ наиболее перспективной является технология селективного лазерного спекания. Данная технология не использует растворители, имеет высокую производительность, а также использует традиционные для технологии адсорбционных материалов порошковые материалы.

В настоящее время проводятся работы по разработке порошкового состава для создания блочных углеродных изделий методом селективного лазерного спекания. На рисунке 1 представлены примеры изделий, полученных из порошка состава 62 % мас. антрацита и 38 % мас. пульвербакелита, который представляет собой фенолформальдегидную смолу новолачного типа с уротропином. Данная технология позволяет получать изделия с минимальной толщиной стенки 0,5-0,6 мм, а также возможно создание разнообразных геометрий.

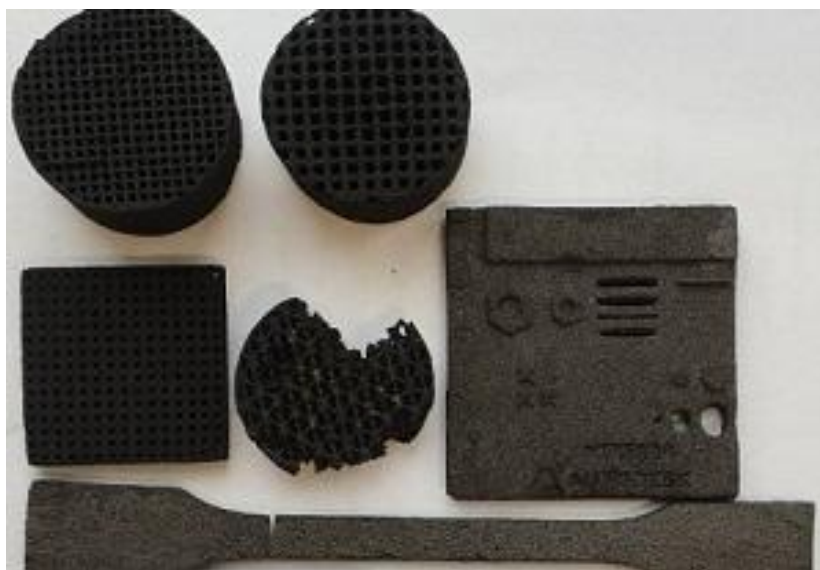


Рис. 1. Изделия, полученные методом селективного лазерного спекания

Финансирование и благодарности

Регистрационный номер темы в Плате Научного совета РАН по физической химии 2.15.2.У.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Монхороева Л.М., Филатова Е.Г., Зелинская Е.В.

*ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический
университет», 664074, г. Иркутск, РФ, ул. Лермонтова, 83
lubamon071299@gmail.com*

Недра Иркутской области являются источником гидроминеральных ресурсов, природных геотермальных рассолов, содержащих значительное количество брома (от 8200 мг/дм³ и выше), стронция (от 4300 мг/дм³ и выше), лития (от 490 мг/дм³ и выше), рубидия (от 11 мг/дм³ и выше) и других ценных компонентов. Для комплексной переработки геотермальных рассолов хорошо подходят сорбционные способы извлечения [1]. Целью данной работы явилось исследование оптимальных условий извлечения ионов лития из рассолов сорбентом на основе гидроксида алюминия. Кислотность среды природного рассола изменялась в интервале 4–4,5, величина сорбции при этом составила 2,1–2,4 мг/г соответственно. Установлено, что подщелачивание рассола до pH=6–6,6 приводит к повышению сорбции на 60 % и достигает 3,4 мг/г [2]. При увеличении температуры остаточная концентрация ионов лития при сорбции увеличивается, а обменная емкость уменьшается, что подтверждает экзотермичность процесса. При температуре 15 °С обменная емкость составляет 3,6 мг/г. Экспериментально подтверждено, что для того, чтобы циклы сорбция-десорбция лития можно было повторять многократно степень десорбции сорбента должна приближаться к 100 %. Снижение степени десорбции приводит к тому, что дефицит лития в сорбенте при каждом цикле использования сокращается и как следствие, такой сорбент не получается использовать на практике многократно.

Литература

1. Е.В. Зелинская, Е.Г. Филатова, Л.М. Монхороева, А.Р. Петрова. Извлечение ионов стронция из пластовых рассолов. Экология промышленного производства (2024) № 2 (126), С. 38–41.
2. Е.В. Зелинская, Е.Г. Филатова, А.Ю. Хамаганова, Е.И. Каненкин. Исследование процессов извлечения ионов лития из предельно насыщенных пластовых рассолов. Обогащение руд (2024) № 1, С. 10–15.

УЛАВЛИВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА КЕРАМИЧЕСКИМИ ВЫСОКОПОРИСТЫМИ БЛОЧНО- ЯЧЕИСТЫМИ КОНТАКТНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

*Гаспарян М.Д.¹, Грунский В.Н.¹, Мочалов Ю.С.²,
Суханов Л.П.², Сальникова О.Ю.¹, Дубко А.И.¹*

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Миусская пл. 9, г. Москва, Россия

² АО "Прорыв", 107140, ул. Малая Красносельская 2/8, г. Москва, Россия

Гаспарян М.Д.: e-mail: migas56@yandex.ru

Максимальная отгонка и локализация основных летучих продуктов деления (ЛПД) представляет собой неотъемлемую часть перспективной пирохимической технологии переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), разрабатываемой как в России, так и за рубежом [1,2].

Для решения этой задачи нами разработаны полифункциональные керамические блочно-ячеистые контактные элементы (КЭ) с нанесенными активными слоями различных составов, с высокой эффективностью улавливающими соединения цезия, иода, молибдена, теллура и рутения [3,4].

Последующие исследования эффективности улавливания паров имитаторов соединений ЛПД позволили оптимизировать составы как керамической основы контактных элементов, так и нанесенного сорбционно-активного слоя, что позволило достигнуть максимальных значений динамической сорбционной емкости, приведенных в таблице 1.

Таблица 1. Максимальные значения эффективности улавливания (Е) и сорбционной емкости (А) контактных элементов по отдельным соединениям имитаторов ЛПД при оптимальной температуре хемосорбции (t)

Элемент/ соединение	Прекурсор	t, °C	Е, %	А, г/г КЭ	Продукты хемосорбции
Cs (Cs ₂ O)	CsNO ₃ , CsI	900	> 99	0,50	CsAlSi ₂ O ₆ , CsAlSiO ₄
Mo (MoO ₃)	MoO ₃	800		0,40	<u>CaMoO₄</u>
Te (TeO ₂)	TeO ₂	800		0,42	CaTeO ₃ , Ca ₃ TeO ₆
Ru (RuO ₂)	RuO ₂	850		0,14	<u>CaRuO₃</u>
I (I ₂)	I ₂ крист, CsI	180	> 99,5	0,12	AgI

В процессе хемосорбции оксида цезия контактными элементами с алюмосиликатным активным слоем состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{SiO}_2$ по данным РФА, независимо от используемого прекурсора (нитрат или иодид цезия), в окислительной среде образуется преимущественно наиболее стабильное соединение цезия – поллуцит ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) и, в меньшей степени, цезиевый нефелин (CsAlSiO_4).

Основными продуктами хемосорбции паров оксидов молибдена, теллура и рутения контактными элементами с активным слоем оксида кальция являются соли кислородсодержащих кислот, соответственно: молибдат (CaMoO_4), теллурит (CaTeO_3) и ортотеллурат (Ca_3TeO_6) и рутенит (CaRuO_3) кальция.

Контактные элементы с активным слоем нитрата серебра улавливают молекулярный иод, выделяющийся либо при окислительном термолизе иодида цезия, либо при испарении кристаллического иода, с образованием иодида серебра (AgI).

Полученные результаты могут быть использованы при создании систем локальной газоочистки для высокотемпературных процессов переработки ОЯТ разного типа.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках и при поддержке Проектного направления "Прорыв" (Госкорпорация "Росатом").

Литература

1. Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н., Масленников А.Г., Кащеев В.А., Третьякова С.Г., Шмидт О.В., Виданов В.Л., Устинов О.А., Волк В.И., Веселов С.Н., Ишунин В.С. РН-процесс – технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 234–241.
2. Jin Myeong Shin, Jang Jin Park, Jae Won Lee, Sang Ho Na, Young Ja Kim, Geun IL Park. Design of Engineering Scale Off-Gas Trapping system at KAERI // Proceeding of GLOBAL 2011. Makuhari. Japan. Paper № 395956. P.1–6.
3. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Мочалов Ю.С., Суханов Л.П., Титов А.В., Тищенко С.В., Обухов Е.О. Локализация паров иодида цезия на керамических блочно-ячеистых контактных элементах в окислительной среде // Теоретические основы химической технологии. 2023. Т. 57. № 6. С. 720-730.
4. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Сальникова О.Ю., Мочалов Ю.С., Суханов Л.П., С.В. Тищенко. Локализация летучих продуктов деления на керамических блочно-ячеистых контактных элементах с нанесенным активным слоем оксида кальция // Химическая технология. 2024. Т.25. № 6. С. 232-240.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ КОНТАКТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Обухов Е.О., Соколова А.Н.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Миусская пл. 9, г. Москва, Россия

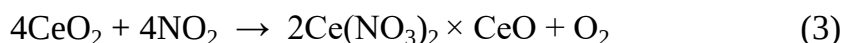
Гаспарян М.Д.: migas56@yandex.ru

Керамическая основа контактных элементов из высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) синтезируется методом дублирования структуры матрицы из открытоячеистого пенополиуретана с плотностью пор 30 ppi путем пропитки ее водным шликером, содержащим оксиды алюминия и кремния с модифицирующими добавками, и последующим высокотемпературным обжигом с образованием прочного каркаса [1]. Далее на него методом последовательной пропитки и термообработки наносятся каталитически- и сорбционно-активные слои для проведения процесса нейтрализации оксидов азота по двухступенчатой схеме:

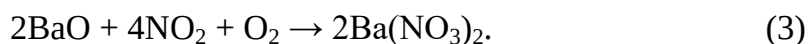
На первой ступени происходит каталитическое окисление NO до NO₂ на контактных элементах с активным слоем CeO₂ по реакции:



Одновременно возможно протекание процесса хемосорбции образующегося NO₂ по реакции [2]:



На второй ступени диоксид азота адсорбируется на контактном элементе с активным слоем оксида бария [3] по реакции:



Результаты исследований представлены в таблице 1, где С - концентрация NO_x.

Состав контактных элементов:

- для первой ступени – CeO₂ (18,8%)/γ-Al₂O₃ (11,0%)/ВПЯМ
- для второй ступени – BaO (12,0%)/γ-Al₂O₃ (12,0%)/ВПЯМ

Наибольшая эффективность наблюдается при проведении процесса при температуре 500°С. В данном случае достигается практически полная конверсия

по NO и хемосорбция образующегося NO₂ с образованием нитрата бария по реакциям (1-3).

Таблица 1 – Сорбционно-каталитическая очистка газовой смеси NO + NO₂ + N₂

t, °C	C _{нач} NO, мг/м ³	C _{кон} NO, мг/м ³	ΔC/C ₀ NO, %	C _{нач} NO ₂ , мг/м ³	C _{кон} NO ₂ , мг/м ³	ΔC/C ₀ NO ₂ , %
300	1570	870	44,6	4	0	100
400	1660	220	86,7	4	0	100
500	1630	10	99,4	4	0	100

Предлагаемая сорбционно-каталитическая система может использоваться для финишной очистки газовых потоков от NO_x при упаривании азотнокислых растворов на различных переделах переработки облученного ядерного топлива.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках и при поддержке Проектного направления "Прорыв" (Госкорпорация "Росатом").

Литература

1. Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Давидханова М.Г., Кабанов А.Н., Лукин Е.С., Попова Н.А., Харитонов Н.И. Синтез полифункциональных высокопористых блочно-ячеистых материалов на основе оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 6. С. 3-8.
- 2 Патент EP 0722 763A1. NO_x adsorbents. Sairyo Yuki, Kondo Kazuhiro, Fukuju, Atsushi. Оpubл. 24.07.1996.
3. Weiss B.M., Caldwell K.B., Iglesia E. NO_x interactions with dispersed BaO: adsorption kinetics, chemisorbed species, and effects of oxidation catalyst sites // Journ. Phys. Chem. 2011. V. 115. P. 6561–6570.

АДСОРБЦИЯ КАТИОННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА ЛУЗГИ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА, АКТИВИРОВАННЫМИ ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ

Раздобарин А.Е., Везенцев А.И., Труфанов Д.А.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308000, Белгород, Россия
vesentsev@bsuedu.ru*

Одной из актуальных экологических проблем современности является утилизация отходов сельского хозяйства, в частности, лузги семян подсолнечника, которая образуется в значительных объемах в процессе производства растительных масел [1]. Несмотря на то, что лузга семян подсолнечника является ценным сырьем, ее переработка и утилизация представляют собой серьезную задачу. Накопление таких отходов приводит к увеличению антропогенной нагрузки на окружающую среду, что требует разработки эффективных и экологически безопасных методов их использования [2].

Одним из перспективных способов утилизации органических отходов, в том числе и лузги семян подсолнечника, является пиролиз т.е. термическое разложение биомассы в отсутствие кислорода. Данный метод позволяет не только уменьшить объем отходов, но и получить ценные продукты, такие как твёрдые углеродные материалы, жидкие и газообразные вещества. Твёрдые продукты пиролиза обладают уникальными свойствами, что делает их востребованными в таких областях, как адсорбционная очистка воды и газов, производство топлив [3].

Для повышения адсорбционных характеристик углеродных материалов, полученных при пиролизе, используется метод химической активации. Одним из наиболее эффективных активаторов является гидроксид калия, который способствует образованию развитой пористой структуры и увеличению удельной поверхности материала [4].

В данной работе использованы продукты пиролиза лузги семян подсолнечника - КЛ-21, продукты пиролиза лузги семян подсолнечника и глины - КЛГ-21 и продукты пиролиза изношенных автомобильных покрышек - КР-21

получение и изучение вещественного состава которых описано в работе [5]. В представленном исследовании, полученные продукты пиролиза активировали гидроксидом калия. После обработки гидроксидом калия, полученным углеродным материалам были даны названия КЛ-21,А, КЛГ-21,А и КР-21,А. Активацию проводили следующим образом: 10 г продуктов пиролиза помещали в 100 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 2 М при температуре 20 °С. Обработка продолжалась от 60 минут до 4 часов. Исследование адсорбционных характеристик, особенно адсорбционной ёмкости, проводилось по модели Ленгмюра. В качестве адсорбата использовали метиленовый голубой (МГ). Выбор МГ обусловлен способностью углей эффективно поглощать катионные органические молекулы. МГ хорошо растворим в воде. Выявление адсорбционных характеристик проведено по ГОСТу [6]. Концентрацию МГ определяли спектрофотометрическим методом, при следующих условиях: температура 20°С, масса навески 1 г, начальная концентрация раствора – 1 ммоль/л, толщина кюветы 1 см, длина волны 665 нм. На рисунке представлена изотерма адсорбции МГ на продуктах КЛ-21,А, КЛГ-21,А и КР-21,А.

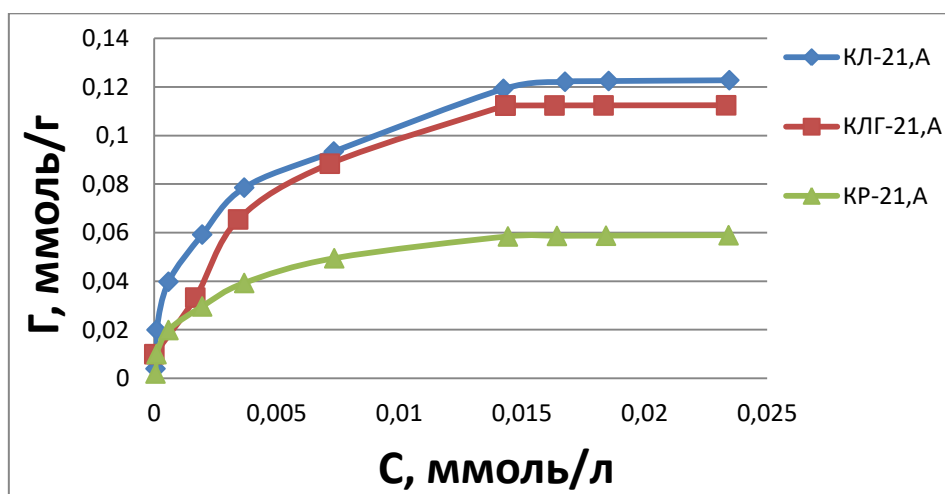


Рис. Изотермы адсорбции метиленового голубого на адсорбентах КЛ-21,А, КЛГ-21,А, КР-21,А.

Из данных приведённых изотерм следует, что адсорбционная ёмкость КЛ-21,А по МГ равняется 1,48 ммоль/г или 0,474 г/г, КЛГ-21,А – 0,411 ммоль/г или 0,131 г/г, а КР-21,А – 1,098 ммоль/г или 0,351 г/г. Сравнивая ёмкость указанных материалов, установлено, что продукт пиролиза обработанный щелочью КЛ-21,А показал наибольший результат, а величины адсорбционной ёмкости, КР-21,А и КЛГ-21,А оказались в 1,5 и 4 раза меньше соответственно.

Согласно ГОСТу [7] адсорбционная ёмкость адсорбентов по метиленовому голубому должна составлять не менее 200 мг/г или 0,2 г/г. Таким образом, продукты пиролиза КЛ-21,А и КР-21,А соответствуют стандартам адсорбентов по метиленовому голубому.

Обработка гидроксидом калия продуктов пиролиза лузги семян подсолнечника является эффективным и не дорогим методом увеличения адсорбционной ёмкости. Основываясь на данных литературных источников и результатах эксперимента, сделан вывод о возможности применения полученного продукта для адсорбции крупных катионных органических молекул, таких как метиленовый голубой, то есть использования, разработанных адсорбционно-активных материалов для очистки природной, технологической, сточной и питьевой воды от катионных органических веществ.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено в рамках НОЦ мирового уровня “Инновационные решения в АПК” Тема № 4-19-01/160 «Разработка технологии переработки органических отходов сельского хозяйства в адсорбенты и засыпные грунты для мусорных полигонов».

Литература

1. O. Ioannidou, A. Zabaniotou. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11. 2007. P.1967-2001,
2. A. Demirbas. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. Energy Conversion and Management 42. 2001. P.1357-1378,
3. A.V. Bridgwater. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chemical Engineering Journal 91. 2003. P.87-102.
4. Z. Zhang, H.Yang. Preparation of activated carbons from agricultural wastes by chemical activation using KOH. Biomass and Bioenergy. 2013. P.708-714.
5. A.I. Vezentsev, V.S. Sevastyanov, M.N. Yapryntsev, A.E. Razdobarin. Study of the material composition of carbon black obtained as a result of MSW thermolysis. Innovations in life sciences. Digital Technologies in Construction Engineering. Selected Papers. Сер. "Lecture Notes in Civil Engineering". 2022.C.375-376.
6. ГОСТ 30036.2-93. Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции. — М.: Изд-во стандартов, 1994. С.9.
7. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. 1976. С.18.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ Co-ZIF

Баранникова К.А.¹, Филиппов Д.В.¹, Вашурин А.С.²

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

² *ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
krivenko.ks.25@gmail.com*

Редкоземельные металлы (РЗМ) играют ключевую роль в современных технологиях, от электроники до возобновляемой энергетики. Однако их добыча и переработка сопряжены с экологическими проблемами, поэтому поиск эффективных и устойчивых методов извлечения РЗМ из различных источников является актуальной задачей. Металлорганические каркасы (MOF), и, в частности, цеолит-имидазолатные каркасы (ZIF), представляют собой перспективный класс адсорбционных материалов благодаря своей высокой пористости и настраиваемой структуре. Co-ZIF, как один из представителей этого класса, демонстрирует потенциал для адсорбции ионов металлов. В данной работе исследована кинетика сорбции ионов РЗМ (Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} и Sm^{3+}) на Co-ZIF с целью определения его адсорбционных характеристик и возможностей применения.

Образцы Co-ZIF были синтезированы методом прямого смешения водных растворов нитрата кобальта(II) и 2-этилимидазола (соотношение 1:10) при комнатной температуре. Полученный материал был охарактеризован методами РФЭС, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и элементного анализа. Были получены изотермы низкотемпературной адсорбции азота в порах Co-ZIF. В результате обработки полученных данных найдены параметры пористой структуры синтезированных имидазольных каркасов. Состав и строение поверхностных слоёв Co-ZIF были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучение кинетики сорбции проводилось в статических условиях при перемешивании на орбитальной мешалке при комнатной температуре. К навескам Co-ZIF (0,10 г) добавляли растворы солей

РЗМ (0,05 моль/л). Пробы отбирали через определенные промежутки времени для определения концентрации ионов РЗМ в растворе методом спектрофотометрии.

Полученные результаты показывают, что сорбция ионов РЗМ на Co-ZIF является кинетическим процессом, зависящим от времени контакта. Количество сорбированных ионов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} и Sm^{3+}) увеличивается со временем, что свидетельствует об эффективном связывании ионов РЗМ с Co-ZIF. Концентрация ионов металлов в растворе снижается со временем, что подтверждает их переход на поверхность адсорбента. Эти результаты подчеркивают потенциал Co-ZIF как эффективного адсорбента для извлечения редкоземельных металлов из водных растворов.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-73-10158.

Литература

1. Wu R. et al. ZIF-8 Used for the Selective Recovery of Heavy Rare Earth Elements from Mining Wastewater //Environmental Science & Technology. – 2024.
2. Lu J. et al. Adsorption toward Trivalent Rare Earth Element from Aqueous Solution by Zeolitic Imidazolate Frameworks. – 2016.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИДОННЫХ ОСАДКОВ В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НЕФТЕПРОДУКТАМИ (НА ПРИМЕРЕ ПРИБРЕЖНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ)

Яковлева А.А.¹, Филёва Т.С.², Штельмах С.И.²

¹ *Иркутский научно-исследовательский технический университет,
664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия,*

² *Институт земной коры Сибирского отделения РАН,
ЦКП «Геодинамика и геохронология»
664033 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия
ayakovistu@mail.ru*

Такие события, как разлив мазута вблизи Анапы, имеют масштабы экологической катастрофы, однако в средствах массовой информации уже появляются сообщения о том, как запускаются в районе бедствия природные процессы самосохранения и самовосстановления. Обзор литературы по теме показывает, что проблемами отклика природы на антропогенные воздействия в настоящее время занимаются пока еще недостаточно.

Одним из механизмов самовосстановления водных объектов является седиментационное расслаивание взвесей, утяжеленных маслянистыми пленками.

Цель исследования состояла в изучении механизмов формирования придонных осадков, как факторов самосохранения природной системы. Для достижения цели была поставлена задача проведения серии седиментационных экспериментов в модельной системе «дресвяно-щебенистые отложения – эмульсии моторного масла».

Моторное смазочное масло (МСМ) было выбрано в качестве модельной системы для имитации нефтепродуктов, таких как мазут, поскольку в лаборатории коллоидной химии и поверхностных явлений ИрННТУ имеется хорошо отработанная методика исследования [1]. Мазут, розлив которого зафиксирован вблизи Анапы, является сырьевым источником для производства различных смазочных масел, в том числе моторных.

Объектами исследования служили образцы дресвяно-щебенистых отложений, отобранные в прибрежной зоне Черного моря вблизи с. Широкая Балка (Краснодарский край). Эти отложения образованы в результате

разрушения песчаников (рис. 1, 2) под воздействием воды, ветров и колебаний температур [2]. Исследуемые образцы представляют собой сыпучий материал, содержащий более 50 % частиц (остроугольных пластинок) с размером 2-10 мм различной толщины.

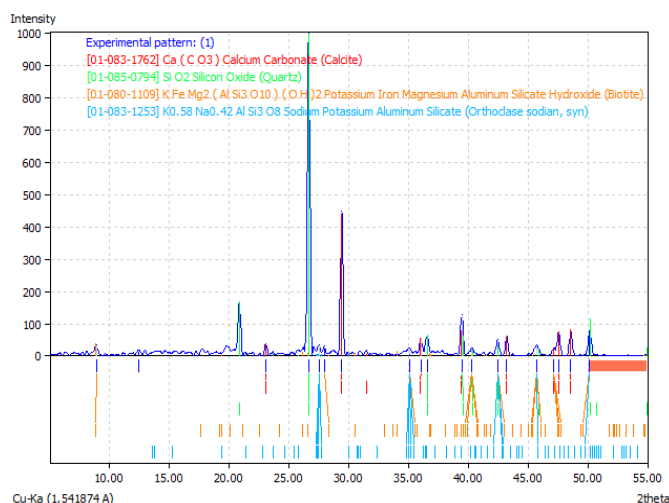


Рис. 1. Обнажения песчаников и рентгенограмма образца дресвяно-щебенистых отложений серого окраса

Определение минерального состава исследуемых дресвяно-щебенистых отложений проведено методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 3.0. Рентгенограммы идентифицированы с помощью программы поиска фаз. Результаты показывают присутствие в образцах кальцита до 27,5 % по массе, преобладающее количество кварца (64,5 %) и почти 6 % слюды.

Опыты проводили в цилиндрических пробирках с пробками и делениями, куда помещали суспензии двух видов. Первая представляла водную суспензию отложений, вторая – суспензию отложений в эмульсии МСМ, приготовленной смешиванием коммерческого продукта и воды. После интенсивного перемешивания суспензий наблюдали за осаждением твердых частиц и через определенные промежутки времени измеряли высоту осадка.

Уже первые опыты показали существенную разницу в скорости осаждения чистых отложений и отложений в маслянистой эмульсии. Естественная седиментация приводит к фракционному разделению и образованию равномерных придонных осадков. Осаждение частиц из эмульсии

моторного масла приводит к образованию осадков с неравномерным распределением частиц по размерам, пористых и рыхлых, однако осаждение в такой системе идет с большей скоростью. За три минуты высота осадка в водно-маслянистой среде была существенно (на 48 %) большей. По визуальным наблюдениям осветление надосадочного слоя шло активно, в том числе и за счет всплывания маслянистой фракции. Ранее было показано, что кристаллические решетки минералов, входящих в состав песчаных отложений, обладают высокой адсорбционной и адгезионной активностью [3].

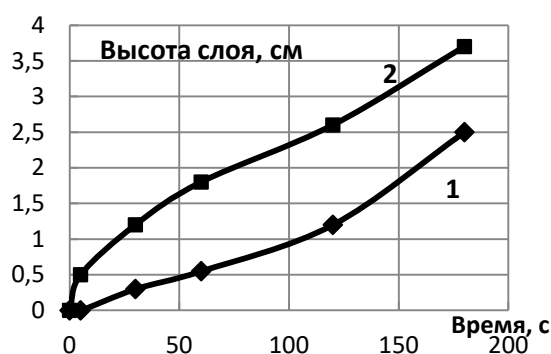


Рис. 2. Вид серых песчаников вблизи береговой линии и зависимость высоты придонного осадка от состава среды, в которой происходит седиментация: 1 – седиментация в воде, 2– седиментация в эмульсии MSM

Литература

1. Яковлева, А.А., Нгуен Ч.Т., До В.Т. Некоторые особенности барьерных качеств песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к типичным экологически агрессивным стокам // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2020. – Т. 10, № 1. – С. 159-168. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168.
2. Горшков Г.П., Якушова А.Ф. Общая геология. М.: Изд-во МГУ, 1973. – 592 с.
3. Яковлева А.А., Нгуен Ч. Т. Оценка сорбционных качеств прибрежных песков по отношению к эмульгированным нефтепродуктам. «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология», Саратов, 2022, №2, с. 161-169 DOI: 10.18500/1816-9775-2022-22-2-161-169.

СОРБЦИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОАГУЛЯНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Бабкин М.Ю., Захаров О.В., Филиппов Д.В.

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7
filippov@isuct.ru*

В современных условиях загрязнение сточных вод остается одной из наиболее важных проблем, привлекающей повышенное внимание ученых и экологов. Производство текстильной продукции требует огромных объемов воды, большая часть которой впоследствии загрязняется опасными веществами. Разработка современных методов и технологий очистки воды становится неотъемлемой частью производственных процессов.

В данном исследовании представлены результаты работы по подбору оптимальных методов очистки сточных вод текстильного предприятия от загрязнителей. На примере модельных растворов азокрасителей с применением полимерных коагулянтов, полученных на основе дициандиамида формальдегидной смолы, а также полиоксихлорида алюминия исследована кинетика их обесцвечивания и осаждения.

На основе анализа изотерм адсорбции красителей, линейаризованных с помощью моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича, получены значения термодинамических параметров процесса сорбции красителей на активированных углях.

Показано, что сорбционный метод очистки жидкофазных систем от красителей является эффективным и экологически выгодным, что обусловлено возможностью удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации, а также отсутствием вторичных загрязнений и легкой управляемостью процесса.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ ФЕНОЛОВ АДСОРБЕНТОМ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б.

*Дальневосточный Федеральный университет,
690922, Россия, г. Владивосток, п. Аякс, 10;
tsvetnov.ma@dvfu.ru*

Очистка водных сред от органических загрязнителей остается актуальной проблемой. Для решения которой, широко применяются углеродные материалы различной текстуры и пористой структуры. Для выяснения механизма взаимодействия извлекаемых компонентов с адсорбентом достаточно хорошо подходят углеродные сорбенты класса саж, обладающие необходимой удельной поверхностью с удовлетворительной доступностью.

Для настоящего исследования в качестве сорбента была выбрана сажа, полученная диффузионно – газовым методом и модифицированная бензольной пленкой с последующей карбонизацией, некоторые ее параметры приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры пористой структуры углеродных адсорбентов

Образец	Удельный объем пор, см ³ /г				г, нм	S _{уд} , м ² /г
	V _Σ	V _{ми}	V _{ме}	V _{ма}		
А-4	0,35	-	0,35	-	20,0	60

Электросорбция является перспективным методом интенсификации адсорбционно – десорбционных процессов, и кроме того оказывается весьма полезной для выяснения механизма сорбции. Однако, этот метод имеет и свои ограничения. При навязывании электрического потенциала сорбенту, особенно в анодной области, на его поверхности возможно электроокисление адсорбата. Для предотвращения подобных процессов сообщаемый потенциал не должен превышать потенциал окисления поглощаемого вещества на данном материале. Их величины были определены методом циклической вольт – амперометрии и приведены в табл. 2 в сравнении с потенциалами электроокисления на стеклоуглероде.

Таблица 2. Потенциалы пиков окисления, В (относительно НКЭ)

Вещество	pH ^(*)	Материал электрода	
		стеклоуглерод	А-4
Фенол	1,96	+0,89	+0,83
	6,61	+0,74	+0,85
	12,0	+0,42	+0,82
Резорцин	2,40	+0,77	+0,79
	6,33	+0,71	+0,71
	12,0	+0,45	+0,12
Гидрохинон	12,0	-	+0,17

Изотермы адсорбции ионов фенола, гидрохинона и резорцина, полученные на адсорбенте А-4 при pH=12, представлены на рис. 1.

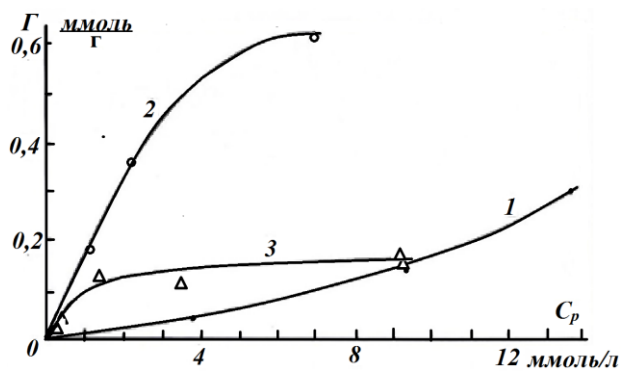


Рисунок 1. Адсорбция фенолов на А-4 при pH=12: 1-фенол, 2-гидрохинон, 3-резорцин.

Как видно, для ионов фенола изотерма имеет вогнутую форму, а адсорбция очень мала. Изотермы для гидрохинона и резорцина несколько отличаются от полученных для фенола. Они выпуклы на всем интервале изученных концентраций. Величина максимальной адсорбируемости гидрохинона указывает на вертикальную ориентацию его ионов в поверхностном слое. Адсорбционное поведение резорцина характеризуется “реберной” ориентацией на углеродной поверхности.

Изотермы электросорбции для ионов фенолов приведены на рис. 2-4.

Известно, что в случае фенола происходит переориентация его ионов в поверхностном слое из планарного в вертикальное положение. Эффективная посадочная площадка фенола в плоской ориентации равна $0,41 \text{ нм}^2$.

Наши расчеты дают для абсолютной адсорбции величину $4,15 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/м}^2$, что соответствует максимальной избыточной адсорбции на А-4 равной $0,25 \text{ ммоль/г}$. По достижении этого значения, как видно из рис. 2 для потенциала $+0,114 \text{ В}$, избыточная адсорбция резко возрастает до значения, соответствующего вертикальной ориентации, и с дальнейшим ростом концентрации остается практически постоянной (кривая 3).

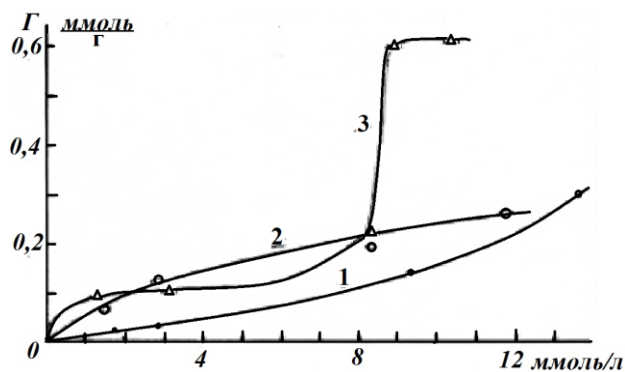


Рисунок 2. Начальные участки изотерм адсорбции фенола в статических условиях (1) и при потенциалах поляризации: -0,04 В (2) и 0,114 В (3) отн. НКЭ.

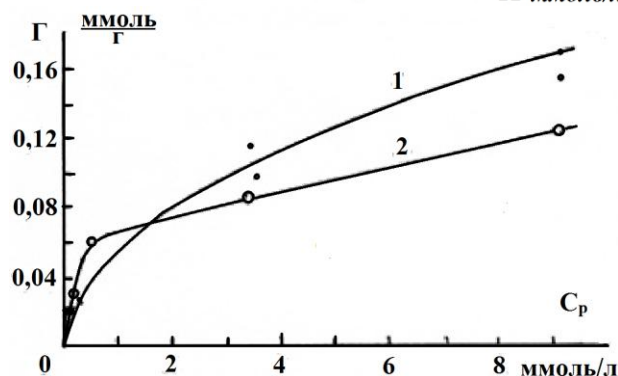


Рисунок 3. Начальные участки изотерм адсорбции резорцина в статических условиях (1) и при потенциале поляризации: 0,057 В (2) отн. НКЭ.

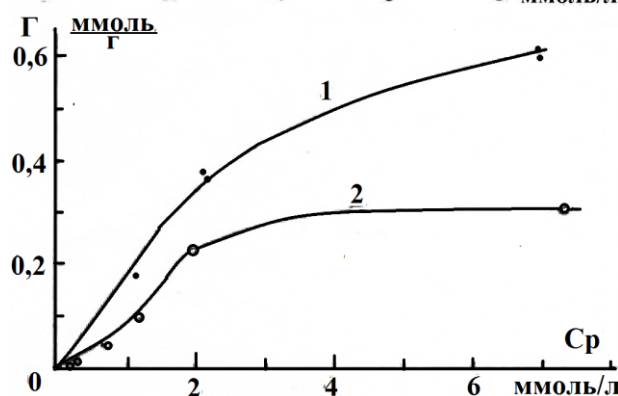


Рисунок 4. Начальные участки изотерм адсорбции гидрохинона в статических условиях (1) и при потенциале поляризации: 0,1 В (2) отн. НКЭ.

Электрохимическая поляризация адсорбента оказывает воздействие на адсорбцию и других моnofункциональных органических электролитов. При положительных поляризациях отталкивание в адсорбционном слое резорцина уменьшается (рис. 3). Это обусловлено жесткой ориентированностью отрицательно заряженного резорцинат – иона на противоположно заряженной поверхности, вызываемой строением иона, в частности расположением зарядов. По этой же причине адсорбируемость полностью ионизированного гидрохинона на положительно поляризованной поверхности меньше, чем на неполяризованной, где возможна относительно свободная его переориентация при адсорбции. При этом значение в молях предельной адсорбции гидрохинона в точности равно ее величине для вертикально ориентированного фенола (рис. 2, 4).

СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА НА ПРИРОДНЫХ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИНАХ В УСЛОВИЯХ СВЧ-ОБРАБОТКИ

Кушнарева О.П., Каныгина О.Н.

*Оренбургский государственный университет
460018, г. Оренбург, проспект Победы, 13
olga8-11@yandex.ru*

Адсорбционные процессы обусловлены стремлением свободной энергии межфазной поверхности к самопроизвольному уменьшению при оседании молекул адсорбата на поверхности адсорбента. Одним из возможных инструментов регулирования состояния поверхности адсорбата, и как следствие, улучшение адсорбционно-структурных характеристик, является обработка СВЧ-излучением. В отличие от обычного поверхностного нагрева энергия электромагнитного поля проникает внутрь образца, распространяется по всему его объему и имеет более высокую эффективность действия [1].

Сорбционная способность природных глин, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, по отношению к ионам тяжелых металлов изучена в ряде работ [2-4].

Целью нашего исследования явилось изучение влияния СВЧ-поля на сорбцию ионов свинца природными полиминеральными глинами Оренбургской области. В качестве объектов исследования были взяты полиминеральная глина Оренбургского месторождения, природный полиминеральный комплекс Халиловского месторождения и диоксид титана (как эталон). Химический и фазовый составы образцов авторами были определены ранее и представлены в работе [2].

Исследуемые образцы были обработаны СВЧ-излучением с использованием СВЧ – печи марки Samsung MS 1770OMP (выходная мощность излучения 800 Вт, рабочая частота 2,55 ГГц, время воздействия 10 минут).

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) [5].

В результате эксперимента установлено, что степень извлечения ионов свинца после СВЧ-воздействия для полиминеральной глины увеличилась на 2,6%, для природного полиминерального комплекса рост составил 3,1%. Наибольшее увеличение степени извлечения обнаружено для диоксида титана – 11,6%.

Кинетика сорбции свинца для всех исследуемых образцов в исходном состоянии описывается уравнением псевдо-первого порядка, а после СВЧ-обработки уравнением второго псевдо-второго порядка; что свидетельствует об изменении диффузионного механизма адсорбции на реакцию обмена.

Литература

1. Ходосова, Н. А., Бельчинская, Л. И., Новикова, Л. А. Влияние различных механизмов нагрева слоистого алюмосиликата на сорбционные процессы. Сообщение 1. Сорбция воды при тепловом и электромагнитном (СВЧ) нагреве монтмориллонита. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 17(5), 781-791.
2. Адсорбционная активность природных глин Оренбургской области [Электронный ресурс] / О. Н. Каныгина, О. П. Кушнарева, В. А. Бабичева, Т. О. Лялюкова, В. А. Салавьева // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2024. - Т. 24, № 4. – С. 530-541.
3. Влияние кислотной и щелочной активации бентонитоподобных глин на сорбционные свойства по отношению к ионам Fe^{3+} в статических условиях / А. И. Везенцев, Н. А. Воловичева, С. В. Королькова, П. В. Соколовский // *Журнал физической химии*. – 2022. – Т. 96, № 2. – С. 259-265.
4. Шумилова, М. А. Кинетика сорбции ионов никеля на почвах Удмуртии/ М.А. Шумилова, В. Г. Петров, // *Сорбционные и хроматографические процессы*. -2022. - № 2. -С. 173-182.
5. Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг; пер. с нем. О. М. Петрухина. – Москва: МИР, 1975. – 833 с.

РЕШЕНИЯ BSD INSTRUMENT ДЛЯ АНАЛИЗА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ПОРИСТОСТИ, СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ, ХЕМОСОРБЦИИ, АДСОРБЦИИ ПАРОВ И ГАЗОВ, ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ, АНАЛИЗА СКВОЗНЫХ ПОР

Федосов С.А.

ООО «Проксилаб», 119071, Москва, Россия
fedosov@avrora-lab.com

Компания Beishide Instrument Inc. предлагает широкий спектр приборов для анализа пористых и порошковых материалов. Ниже представлены основные продукты компании:

1. Анализаторы удельной поверхности и размера пор (мезо-, микро- и ультрамикропоры) BSD-660

Позволяют определять удельную поверхность и распределение по размерам пор с высокой точностью методом статической объемной адсорбции

Минимальный предел удельной поверхности: от 0,0005 м²/г

Диапазон размеров пор: 0,35–500 нм (с использованием N₂, Ar)

Минимальный объем пор: ≥0,001 см³/г

Работа с некоррозионными газами: N₂, Ar, CO₂, CH₄ и др.

Поддержка до 12 образцов одновременно

Встроенные станции дегазации: до 400°C, вакуум до 10⁻⁸ Па

Погрешность по BET: <0.5%

2. Анализаторы сорбции под высоким давлением (BSD-PH)

Приборы предназначены для изучения сорбции газов при экстремальных условиях:

Диапазон давления: 0–69 МПа

Диапазон температуры: 77–1373 К

Метод: статическая объемная адсорбция

Возможность подключения 1/2/4 портов

3. Анализаторы статической и динамической сорбции паров (BSD-VVS/DVS)

Предназначены для анализа паров при различных условиях:

Изотермы адсорбции и десорбции

Кинетика сорбции при постоянном давлении

Автоматическая оценка циклов службы адсорбентов

4. Анализаторы адсорбции коррозионных газов (BSD-PMC)

Приборы позволяют изучать взаимодействие материалов с агрессивными газами:

Статические изотермы адсорбции/десорбции

Газы: NH_3 , SO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , N_2 , CO_2 , Ar

Одновременное определение площади поверхности и пористой структуры

5. Автоматические анализаторы хемосорбции (BSD-Chem C200)

Комплексное решение для анализа каталитических свойств материалов:

Режимы: TPD, TPR, TPO, TPSR, TPS, импульсное титрование

Автоматическое переключение реакторных печей

Поддержка масс-спектрометрии в реальном времени

Вакуумная очистка и программируемый контроль

6. Анализаторы прорыва многокомпонентных смесей (BSD-MAB)

Приборы предназначены для динамического анализа сложных газовых смесей:

Анализ кривой прорыва

Конкурентная адсорбция

Разделение компонентов и очистка газовых потоков

7. Анализаторы размера сквозных пор (BSD-PB)

Приборы используют метод пузырькового давления для определения размеров пор в мембранах:

Газ–жидкость: 0.2–500 мкм

Жидкость–жидкость: 5–50 нм

Контроль давления: до 500 psi

Расход газа: до 200 л/мин, жидкости — до 1000 г/мин

PROXILAB

КОМПЛЕКСНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ



- **АНАЛИЗАТОРЫ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И РАЗМЕРА ПОР (МЕЗО-, МИКРО- И УЛЬТРАМИКРОПОРЫ) BSD-660**
- **АНАЛИЗАТОРЫ СОРБЦИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ (BSD-PH)**
- **АНАЛИЗАТОРЫ СТАТИЧЕСКОЙ И ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ ПАРОВ (BSD- VVS/DVS)**
- **АНАЛИЗАТОРЫ АДСОРБЦИИ КОРРОЗИОННЫХ ГАЗОВ (BSD-PMС)**
- **АНАЛИЗАТОРЫ ХЕМОСОРБЦИИ (BSD-CHEM C200)**
- **АНАЛИЗАТОРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ (BSD-MAV)**
- **АНАЛИЗАТОРЫ СКВОЗНЫХ ПОР (BSD-PB)**

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Абарбанель Н.В.</i>	177
<i>Абубикеров В.А.</i>	18
<i>Аверин А.А.</i>	15, 102
<i>Акименко С.С.</i>	42
<i>Акунец А.А.</i>	172
<i>Алехина М.Б.</i>	21
<i>Алмашин Л.</i>	52
<i>Арсентьев С.С.</i>	72
<i>Артюшин А.С.</i>	192
<i>Афинецкий А.В.</i>	62, 64, 195
<i>Аюпов А.Б.</i>	36
<i>Бабкин М.Ю.</i>	241
<i>Баранникова К.А.</i>	236
<i>Бардакова А.В.</i>	162
<i>Барышев М.Г.</i>	18
<i>Басова Е.А.</i>	210
<i>Безукладнов А.Е.</i>	18
<i>Бекетова А.М.</i>	204
<i>Белов Д.В.</i>	72
<i>Беляев С.Н.</i>	72
<i>Бервено А.В.</i>	28
<i>Бервено В.П.</i>	28
<i>Бичева Е.С.</i>	55
<i>Бобков М.Е.</i>	118
<i>Богданович Н.И.</i>	69, 155
<i>Бойкова Т.Е.</i>	155
<i>Борисенко Н.Г.</i>	172
<i>Бородин С.А.</i>	21
<i>Бузмакова М.М.</i>	128
<i>Буханов В.Д.</i>	140
<i>Вакуленко С.П.</i>	143
<i>Василенко Т.А.</i>	12
<i>Васильева Е.К.</i>	32
<i>Вашурин А.С.</i>	236
<i>Везенцев А.И.</i>	134, 137, 140, 233
<i>Власенков А.С.</i>	192
<i>Волков В.В.</i>	182
<i>Волков В.Л.</i>	21
<i>Воробьева М.Ю.</i>	75

<i>Гажеев С.Т.</i>	172
<i>Гайдамавичюте В.В.</i>	108
<i>Гаспарян М.Д.</i>	229, 231
<i>Горбунов В.А.</i>	42
<i>Гременок В.Ф.</i>	12
<i>Гренев И.В.</i>	34, 36, 118
<i>Гринченко А.Е.</i>	95, 98, 102, 126, 158, 162
<i>Грозеску Л.Ю.</i>	223
<i>Громова Т.Е.</i>	172
<i>Грунский В.Н.</i>	229, 231
<i>Грушевенко Е.А.</i>	182
<i>Дейнека В.И.</i>	215
<i>Деягина М.С.</i>	24
<i>Джафарли Н.Т.</i>	207
<i>Диденко Е.А.</i>	12
<i>Дикая А.С.</i>	59
<i>Дмитриенкова А.Г.</i>	165, 168
<i>Доильницын В.А.</i>	221
<i>Долотов Г.О.</i>	180
<i>Дорошкевич А.С.,</i>	12
<i>Дубко А.И.</i>	229
<i>Дударев В.И.</i>	32
<i>Дуничев М.Д.</i>	213
<i>Емельянова А.Н.</i>	218
<i>Завалюева А.С.</i>	45
<i>Зайцев Д.С.</i>	198
<i>Зайцева Е.С.</i>	123
<i>Зарубин Д.М.</i>	177
<i>Захаров О.В.</i>	241
<i>Зелинская Е.В.</i>	228
<i>Знаменская Е.А.</i>	204
<i>Зубов И.Н.</i>	69
<i>Зуев Б.К.</i>	76
<i>Ибрагимова В.Р.</i>	187
<i>Иванец А.И.</i>	49, 52, 55, 59
<i>Иванов А.В.</i>	207, 221
<i>Иванов А.Г.</i>	21
<i>Иванов А.Д.</i>	34, 118
<i>Ивахнюк Г.К.</i>	207, 213, 221
<i>Ивахнюк С.Г.</i>	210

<i>Индейкина В.А.</i>	112, 115
<i>Иони Ю.В.</i>	187
<i>Каныгина О.Н.</i>	245
<i>Каменер О.Е.</i>	18
<i>Карпов С.И.</i>	45
<i>Кириллов А.К.</i>	12
<i>Киселев В.Г.</i>	26
<i>Китикова Н.В.</i>	59
<i>Клавсюк А.Л.</i>	67
<i>Князева М.К.</i>	126
<i>Козлов И.А.</i>	143
<i>Кондратюк Н.Д.</i>	174, 185
<i>Кондриков Н.Б.</i>	242
<i>Копаничук И.В.</i>	185
<i>Копыш Е.А.</i>	49, 52
<i>Косенко Н.Ф.</i>	192
<i>Красильников В.Н.</i>	38
<i>Кривошапкина Е.Ф.</i>	204
<i>Круть У.А.</i>	137
<i>Кудряшов С.Ю.</i>	189
<i>Кузнецова Е.С.</i>	26
<i>Кузнецова Т.Ф.</i>	49, 52, 55
<i>Кулькова Т.А.</i>	165
<i>Куприянов М.Ю.</i>	10
<i>Кушнарева О.П.</i>	245
<i>Лавренков А.В.</i>	24
<i>Ларин А.В.</i>	165, 168
<i>Леонова А.А.</i>	36
<i>Леонова М.К.</i>	26
<i>Логинова (Кокина) Е.С.</i>	155
<i>Макаревич Н.А.</i>	69
<i>Малахов А.О.</i>	182
<i>Мальгин И.В.</i>	18
<i>Марков А.Н.</i>	177
<i>Маслов К.В.</i>	152
<i>Мацкевич А.И.</i>	152
<i>Мезенцева Ж.В.</i>	12
<i>Меледин А.Ю.</i>	195
<i>Меньщиков И.Е.</i>	95, 98, 102, 105, 112, 115, 158, 162
<i>Мирошкин А.С.</i>	10

<i>Монхороева Л.М.</i>	228
<i>Моргун Н.П.</i>	242
<i>Морохова Е.С.</i>	46
<i>Мухин В.М.</i>	18
<i>Мочалов Ю.С.</i>	229
<i>Мышлявцев А.В.</i>	42
<i>Надтока Т.Е.</i>	46
<i>Нго Тхе Тхань</i>	89
<i>Нгуен Динь Тьен</i>	89
<i>Нгуен Хоай Тьяу</i>	89
<i>Нестерова И.С.</i>	149, 170
<i>Николета Корнеи</i>	12
<i>Новиков А.К.</i>	15
<i>Обухов Е.О.</i>	229, 231
<i>Овчинников Н.А.</i>	180
<i>Оксенгендлер Б.Л.</i>	12
<i>Осадчая Т.Ю.</i>	195
<i>Павлова Н.С.</i>	46
<i>Папулова Э.Л.</i>	46
<i>Парадник А.С.</i>	126
<i>Пастухов А.В.</i>	172
<i>Пашинин В.А.</i>	143
<i>Першин Е.А.</i>	87
<i>Петухов А.Н.</i>	177
<i>Петухова Г.А.</i>	15, 26
<i>Подольская А.О.</i>	223
<i>Покровская Е.А.</i>	78
<i>Пономарев И.В.</i>	158
<i>Потапова М.С.</i>	174
<i>Прибылов А.А.</i>	49, 52, 98
<i>Прозоров Д.А.</i>	62, 64, 78, 195
<i>Прозорович В.Г.</i>	52
<i>Прокудина В.А.</i>	152
<i>Пьянова Л.Г.</i>	24
<i>Раздобарин А.Е.</i>	233
<i>Рамзани С.</i>	218
<i>Рудакова А.В.</i>	162
<i>Румянцев Р.Н.</i>	46, 180
<i>Рябина А. В.</i>	38
<i>Рябченко Е.О.</i>	204

<i>Салецкий А.М.</i>	67
<i>Сальникова Н.В.</i>	64
<i>Сальникова О.Ю.</i>	229
<i>Самонин В.В.</i>	223, 225
<i>Седанова А.В.</i>	24
<i>Селеменев В.Ф.</i>	45
<i>Семенчук А.А.</i>	185
<i>Сенчихин И.Н.</i>	102
<i>Серафимова С.Р.</i>	112, 115
<i>Серебров Е.И.</i>	72
<i>Сидорова Д.Н.</i>	146
<i>Скиба К.Д.</i>	32
<i>Скрипчук А.Д.</i>	146
<i>Слепцов Н.А.</i>	146
<i>Смирнов Д.В.</i>	62
<i>Смирнов Е.П.</i>	64, 78
<i>Смирнова А.А.</i>	180
<i>Соколов С.Е.</i>	182
<i>Соколова А.Н.</i>	229, 231
<i>Соловцова О.В.</i>	102, 158
<i>Сороколетова Н.А.</i>	72
<i>Спиридонов А.М.</i>	146
<i>Спиридонова Е.А.</i>	223
<i>Старкова Г.А.</i>	81
<i>Старцев В.И.</i>	18
<i>Степанова Е.А.</i>	177
<i>Суханов Л.П.</i>	229
<i>Сухов Ф.И.</i>	143
<i>Сыромятников А.Г.</i>	67
<i>Твардовский А.В.</i>	198
<i>Тилинин М.С.</i>	140
<i>Тиньгаева Е.А.</i>	81, 84
<i>Титова В.Н.</i>	15
<i>Токарь Э.А.</i>	152
<i>Третьяков С.И.</i>	69
<i>Труфанов Д.А.</i>	134, 233
<i>Ульянкина А.И.</i>	42, 118
<i>Фарберова Е.А.</i>	81, 84, 87
<i>Федоров Н.Ф.</i>	213
<i>Федосов С.А.</i>	245
<i>Филатова Е.Г.</i>	228

<i>Филатова Н.В.</i>	192
<i>Филёва Т.С.</i>	238
<i>Филиппов Д.В.</i>	236, 241
<i>Философов Д.В.</i>	76
<i>Фомкин А.А.</i>	5, 7, 49, 52, 89, 95, 102, 158, 162, 198
<i>Фридман А.Я.</i>	15
<i>Фролов Г.А.</i>	26
<i>Хлюпин А.Н.</i>	93
<i>Хлюпин А.Н.</i>	149
<i>Хлюпин А.Н.</i>	170
<i>Ходяшев Н.Б.</i>	84, 87
<i>Хозина Е.В.</i>	102
<i>Хохлачев С.П.</i>	225
<i>Цветнов М.А.</i>	242
<i>Цивадзе А. Ю.</i>	15
<i>Цуканова А.Н.</i>	87
<i>Чан Мань Хай</i>	89
<i>Чащина Е.В.</i>	84
<i>Черкасова П.В.</i>	172
<i>Чернобровенко О.Д.</i>	134
<i>Чугаев С.С.</i>	95, 98, 105
<i>Чурюкина С.В.</i>	143
<i>Шайдорова Г.М.</i>	137
<i>Шахов Д.С.</i>	78
<i>Шашкова И.Л.</i>	59
<i>Шевченко В.Г.</i>	38
<i>Шелякин И.Д.</i>	95, 98, 105, 112, 115
<i>Шешина Н.И.</i>	210, 218
<i>Школин А.В.</i>	95, 98, 102, 105, 108, 112, 115, 158, 162, 198
<i>Штельмах С.И.</i>	238
<i>Эберт К.А.</i>	128
<i>Явич А.А.</i>	15
<i>Яковлева А.А.</i>	238
<i>Ян Л.</i>	10
<i>Яшина Н.И.</i>	18

<i>Boris Oksengendler</i>	40
<i>Doroshkevich A.S.</i>	40, 131
<i>Fomkin A.A.</i>	89
<i>Mahmoud Ibrahim</i>	131
<i>Mardare Diana</i>	12
<i>Mezentseva Zh.V.</i>	40, 131
<i>Mirzayev M.N.</i>	12
<i>Mita Carmen</i>	12
<i>Ngo The Thanh</i>	89
<i>Nguyen Dinh Chien</i>	89
<i>Nguyen Hoai Chau</i>	89
<i>Nurbol Appazov</i>	12
<i>Perez M.A.C.</i>	40
<i>Popov I.V.</i>	120
<i>Raenko D.D.</i>	120
<i>Sultan Suleymanov</i>	40
<i>Tchougréeff A.L.</i>	120
<i>Tran Manh Hai</i>	89

СОДЕРЖАНИЕ

1	<u>Фомкин А.А.</u> К 125 – ЛЕТИЮ РОССИЙСКОГО ФИЗИКО-ХИМИКА ЛЕОНИДА ВИКТОРОВИЧА РАДУШКЕВИЧА	5
2	<u>Фомкин А.А.</u> АДСОРБЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ	7
3	<u>Куприянов М.Ю., Мирошкин А.С., Ян Л.</u> ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ Д-Р ДЛЯ ОПИСАНИЯ КРИОГЕННОЙ АДСОРБЦИИ	10
4	<u>Дорошкевич А.С., Мезенцева Ж.В., Оксенгендлер Б.Л., Диденко Е.А., Гременок В.Ф., Кириллов А.К., Василенко Т.А., Nurbol Appazov, Николета Корнеи, Mardare Diana, Mita Carmen, Mirzayev M.N.</u> РАЗРАБОТКА ПРИБОРОВ АДСОРБЦИОННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 - НАНОПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ В ОИЯИ: КРАТКИЙ ОБЗОР	12
5	<u>Цивадзе А. Ю., Фридман А.Я., Петухова Г.А., Новиков А.К. Аверин А.А., Титова В.Н., Явич А.А.</u> МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТРИЧНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ - ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ С ПОРИСТЫМ СЛОЕМ ЭТАНОЛАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВХ, ПРИВИТЫХ К АКТИВНОМУ УГЛЮ	15
6	<u>Мухин В.М., Каменер О.Е., Яшина Н.И., Барышев М.Г., Старцев В.И., Абубикеров В.А., Мальгин И.В., Безукладнов А.Е.</u> ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ АГРОСОРБ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УРОЖАЯ КОРНЕПЛОДОВ В УСЛОВИЯХ ПОДМОСКОВЬЯ	18
7	<u>Алехина М.Б., Иванов А.Г., Волков В.Л., Бородин С.А.</u> ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ МАКРОКОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА НА КРЕМНЕЗЕМАХ С ОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ	21
8	<u>Пьянова Л.Г., Седанова А.В., Делягина М.С., Лавренев А.В.</u> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СУЛЬФАНИЛАМИДОМ	24
9	<u>Леонова М.К., Фролов Г.А., Петухова Г.А., Киселев В.Г., Кузнецова Е.С.</u> ВЛИЯНИЕ МНОГОСТАДИЙНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ФУРФУРОЛОВОГО УГЛЯ НА РОСТ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ	26

10	<u>Бервено А.В., Бервено В.П.</u> КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ ГАЗИФИКАЦИИ В УПРАВЛЯЕМОМ СИНТЕЗЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ	28
11	<u>Дударев В.И., Скиба К.Д., Васильева Е.К.</u> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ИОНАМИ ХРОМА(VI)	32
12	<u>Иванов А.Д., Гренев И.В.</u> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПОР ПО РАЗМЕРАМ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ	34
13	<u>Гренев И.В., Леонова А.А., Аюнов А.Б.</u> ОПТИМИЗАЦИЯ ЦЕОЛИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВСГ МЕТОДОМ КЦА	36
14	<u>Рябина А. В., Шевченко В. Г., Красильников В.Н.</u> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БОРА МОДИФИЦИРОВАННОГО V ₂ O ₅	38
15	<u>Perez M.A.C., Mezentseva Zh.V., Doroshkevich A.S., Boris Oksengendler, Sultan Suleymanov</u> ELECTRICAL IMPEDANCE ANALYSIS OF A ZrO ₂ -BASED NANOPOWDER SYSTEM FOR E-NOSE TECHNOLOGY	40
16	<u>Горбунов В.А., Ульянкина А.И., Акименко С.С., Мышлявцев А.В.</u> РАВНОВЕСНАЯ СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ: МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА	42
17	<u>Завалюева А.С., Карнов С.И., Селеменев В.Ф.</u> ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ В ПРОЦЕССАХ ДИНАМИЧЕСКОГО СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ	45
18	<u>Папулова Э.Л., Морохова Е.С., Надтока Т.Е., Павлова Н.С., Румянцев Р.Н.</u> СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	46
19	<u>Фомкин А.А., Иванец А.И., Кузнецова Т.Ф., Прибылов А.А., Копыш Е.А.</u> АДСОРБЦИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА НА ВЫСОКОАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕ В ОБЛАСТИ СРЕДНИХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ	49

20	<i>Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И., Фомкин А.А., Копыш Е.А., Алмаши Л., Прозорович В.Г., Прибылов А.А.</i> ГАЗОАДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, СОДЕРЖАЩЕГО ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ В КАРКАСЕ	52
21	<i>Иванец А.И., Бичева Е.С., Кузнецова Т.Ф.</i> МОДИФИКАЦИЯ ОКСИДОВ ЛИТИЯ-ТИТАНА ИОНАМИ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ МНОГОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ	55
22	<i>Иванец А.И., Дикая А.С., Шашкова И.Л., Китикова Н.В.</i> ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} Zr-СОДЕРЖАЩИМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СРЕДНИХ ФОСФАТОВ Ca-Mg	59
23	<i>Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.</i> СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	62
24	<i>Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Смирнов Е.П., Афинеевский А.В.</i> СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА С ЗАДАННЫМ ФОРМ-ФАКТОРОМ	64
25	<i>Сыромятников А.Г., Клавсюк А.Л., Салецкий А.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА НАНОПРОВОДОВ ИРИДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ	67
26	<i>Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Zubov И.Н., Третьяков С.И</i> ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ АЗОТА НА НАНО-УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ ВЕРХОВОГО ТОРФА ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ	69
27	<i>Серебров Е.И., Белов Д.В., Беляев С.Н., Сороколетова Н.А., Арсентьев С.С.</i> КР-СПЕКТРОСКОПИЯ И DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ	72
28	<i>Воробьёва М.Ю., Зуев Б.К., Философов Д.В.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ ИЗ ВОЗДУХА ПОМЕЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ, МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ	75
29	<i>Покровская Е.А., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Е.П., Шахов Д.С.</i> ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ Al_2O_3 НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ	78

30	<i>Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Старкова Г.А.</i> ВОЛОКНИСТЫЕ БАКТЕРИЦИДНЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ	81
31	<i>Фарберова Е.А., Чащина Е.В., Тиньгаева Е.А., Ходяшев Н.Б.</i> ВЛИЯНИЕ АНИОНА В СОСТАВЕ СОЛИ МЕДИ (II) НА СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО ХЕМОСОРБЕНТА АММИАКА	84
32	<i>Першин Е.А., Фарберова Е.А., Цуканова А.Н., Ходяшев Н.Б.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ КАК СВЯЗУЮЩЕГО В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ	87
33	<i>Нго Тхе Тхань (Ngo The Thanh), Нгуен Динь Тьен (Nguyen Dinh Chien), Фомкин А.А. (Fomkin A.A.), Чан Мань Хай (Tran Manh Hai), Нгуен Хоай Тьяу (Nguyen Hoai Chau)</i> ПРИМЕНЕНИЕ АДсорбЦИОННОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ	89
34	<u><i>Хлюпин А.Н.</i></u> ВЛИЯНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ: ОТ АДсорбЦИИ ГАЗОВ ДО СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ	93
35	<u><i>Меньщиков И.Е., Шелякин И.Д., Чугаев С.С., Гринченко А.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.</i></u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ В СИСТЕМАХ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА ИЗ ТОРФА	95
36	<u><i>Чугаев С.С., Прибылов А.А., Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Шелякин И.Д., Школин А.В.</i></u> КИНЕТИКА АДсорбЦИИ-ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА НА НАНОПОРИСТОМ АКТИВНОМ УГЛЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	98
37	<u><i>Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Сенчихин И.Н., Аверин А.А., Соловцова О.В., Хозина Е.В., Гринченко А.Е.</i></u> ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА UIO-66 СТИМУЛИРОВАННАЯ ТЕМПЕРАТУРОЙ	102
38	<u><i>Шелякин И.Д., Меньщиков И.Е., Чугаев С.С., Школин А.В.</i></u> МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАБОТЫ БОРТОВОЙ ПОЛНОРАЗМЕРНОЙ АПГ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО АКТИВНОГО УГЛЯ ПРИ ЗАПРАВКЕ ОХЛАЖДЕННЫМ ГАЗОМ	105

39	<u>Гайдамавичюте В.В., Школин А.В.</u> ЧИСЛЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции МЕТАНА И СЕРОВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ	108
40	<u>Индейкина В.А., Серафимова С.Р., Шелякин И.Д., Меньщиков И.Е., Школин А.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ АПГ- СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОНОБЛОЧНОГО УГЛЕРОДНОГО НАНОПОРИСТОГО АДсорбЕНТА ПРИ РЕЗЕРВИРОВАНИИ ГАЗА В МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДАХ	112
41	<u>Серафимова С.Р., Индейкина В.А., Шелякин И.Д., Меньщиков И.Е., Школин А.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ АПГ- СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РАССЫПНОГО УГЛЕРОДНОГО НАНОПОРИСТОГО АДсорбЕНТА ПРИ РЕЗЕРВИРОВАНИИ ГАЗА В МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДАХ	115
42	<u>Бобков М.Е., Иванов А.Д., Ульянкина А.И., Гренев И.В.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗМЕЩЕНИЯ КАТИОНОВ В СТРУКТУРЕ ЦЕОЛИТОВ FAU	118
43	<u>Raenko D.D., Popov I.V., Tchougréeff A.L.</u> MODELING MOFs WITH OPEN D-SHELLS USING METHODS BASED UPON NEW SEMIEMPIRISM CONCEPT	120
44	<u>Зайцева Е.С.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДсорбции ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ	123
45	<u>Парадник А.С., Князева М.К., Гринченко А.Е.</u> ПОГЛОЩЕНИЕ НЕФТИ ПОРИСТЫМ сорбЕНТОМ MIL-101(Cr)	126
46	<u>Эберт К.А., Бузмакова М.М.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БИДИСПЕРСНОГО КВАРЦЕВОГО ПЕСКА	128
47	<u>Mahmoud Ibrahim, Mezentseva Zh.V., Doroshkevich A.S.</u> ELECTRICAL PROPERTIES OF THE CONTACT BETWEEN NANOPARTICLES OF DIFFERENT SIZES IN YSZ UNDER HYDRATION AND DEUTERATION CONDITIONS	131
48	<u>Труфанов Д.А., Везенцев А.И., Чернобровенко О.Д.</u> КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН	134

49	<u>Шайдорова Г.М., Везенцев А.И., Круть У.А.</u> НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ МИКОТОКСИНОВ АДСОРБЦИОННОЙ КОРМОВОЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРОЙ <i>BACILLUS</i> <i>SUBTILLIS</i> ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ	137
50	<u>Тилинин М.С., Везенцев А.И., Буханов В.Д.</u> МОДИФИЦИРОВАНИЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ОТРАБОТАННЫМ ФИКСАЖНЫМ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ РАСТВОРОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ «СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА» КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО АДСОРБЕНТА	140
51	<u>Вакуленко С.П., Пашинин В.А., Козлов И.А., Сухов Ф.И., Чурюкина С.В.</u> АДСОРБЦИОННОЕ ПОНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ХЛОРИДНЫХ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ (ПГР)	143
52	<u>Слепцов Н.А., Скрипчук А.Д., Сидорова Д.Н., Спиридонов А.М.</u> АДСОРБЦИЯ α -ТОКОФЕРОЛА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	146
53	<u>Нестерова И.С., Хлюпин А.Н.</u> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В АСИММЕТРИЧНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ: ЭФФЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ ЭЛЕКТРОДА	149
54	<u>Мацкевич А.И., Токарь Э.А., Маслов К.В., Прокудина В.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИИ УРАНА ИЗ ЖИДКИХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ОТ УСЛОВИЙ ПРИВИВКИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИДОКСИМОВ	152
55	<u>Логина (Кокина) Е.С., Бойкова Т.Е., Богданович Н.И.</u> СИНТЕЗ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ШЛАМ-ЛИГНИНА МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ С ЦЕЛЬЮ УДАЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ЖИДКИХ ФАЗ	155
56	<u>Соловцова О.В., Пономарев И.В., Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.</u> ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМИНИРОВАННЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ CO ₂	158
57	<u>Гринченко А.Е., Бардакова А.В., Рудакова А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В.</u> ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ	162

58	<u>Дмитриенкова А.Г., Кулькова Т.А., Ларин А.В.</u> УВЕЛИЧЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ВХОДНОГО СИГНАЛА В ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ВВОДЕ АДсорбТИВА ШПРИЦЕМ	165
59	<u>Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.</u> МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ЦЕНТРА ТЯЖЕСТИ НА КОЛОНКАХ МАЛОЙ И СРЕДНЕЙ ДЛИНЫ МЕТОДОМ МОМЕНТОВ	168
60	<u>Нестерова И.С., Хлюпин А.Н.</u> РАЗРУШЕНИЕ ПЕРЕЭКРАНИРОВАНИЯ ЗА СЧЕТ НЕОДНОРОДНОЙ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА НА МОЛЕКУЛЯРНОМ МАСШТАБЕ	170
61	<u>Громова Т.Е., Пастухов А.В., Гажеев С.Т., Акунец А.А., Борисенко Н.Г., Черкасова П.В.</u> НАНОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА СВЕРХСШИТЫХ ВИНИЛАРЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ	172
62	<u>Потапова М.С., Кондратюк Н.Д.</u> УПРУГИЕ СВОЙСТВА, ПИРОЛИЗ И ДИФФУЗИЯ ГАЗА В КЕРОГЕНАХ ПО ДАННЫМ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	174
63	<u>Зарубин Д.М., Абарбанель Н.В., Марков А.Н., Петухов А.Н., Степанова Е.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДсорбЦИИ МЕТАНА, ЭТАНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ПОРИСТОМ СОПОЛИМЕРЕ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И 4-ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА	177
64	<u>Овчинников Н.А., Долотов Г.О., Смирнова А.А., Румянцев Р.Н.</u> ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ	180
65	<u>Соколов С.Е., Малахов А.О., Грушевенко Е.А., Волков В.В.</u> СОРБЦИЯ АЛКАНОВ В ПОЛИГЕКСАДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНЕ	182
66	<u>Семенчук А.А., Копаничук И.В., Кондратюк Н.Д.</u> PANDA-NN: УЛУЧШЕННЫЙ АЛГОРИТМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНТАКТНОГО УГЛА ПО ОДНОМЕРНОМУ ПРОФИЛЮ ПЛОТНОСТИ И КЛАССИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ	185
67	<u>Ибрагимова В.Р., Иони Ю.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ МАГНИТНЫМ КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА	187

68	Кудряшов С.Ю. РАСЧЕТ АДсорбции фторадамантанов на графите в области Генри методом Монте-Карло	189
69	Артюшин А.С., Власенков А.С., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОГО ПРОДУКТА ГОРЕНИЯ КСЕРОГЕЛЯ ИЗ НИТРАТА АЛЮМИНИЯ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ	192
70	Осадчая Т.Ю., Меледин А.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ХРОМОВОГО КОМПОЗИТА	195
71	Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А., Школин А.В. АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ	198
72	Рябченко Е.О., Знаменская Е.А., Бекетова А.М., Кривошапкина Е.Ф. РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ	204
73	Иванов А.В., Джафарли Н.Т., Ивахнюк Г.К. О ГЛАВЕНСТВУЮЩЕЙ РОЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРИ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ И ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ИМ	207
74	Ивахнюк С.Г., Шешина Н.И., Басова Е.А. ИЗМЕНЕНИЯ КОЛЛИГАТИВНЫХ СВОЙСТВ ВОДЫ В ОБЕСПЕЧЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ	210
75	Федоров Н.Ф., Дуничев М.Д., Ивахнюк Г.К. ПАРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	213
76	Дейнека В.И. СИЛИКАГЕЛЬ КАК НАНОСОРБЕНТ: СТРУКТУРА И ОБЪЯСНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРОВ КСАНТОФИЛЛОВ	215
77	Шешина Н.И., Рамзани С., Емельянова А.Н. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ ОБРАЩЕНИИ С ЖИДКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ	218
78	Дошлыницын В.А., Иванов А.В., Ивахнюк Г.К. АКТИВИРОВАННАЯ ДИФфуЗИЯ В МИКРОПОРАХ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО ВИДА НАНОСТРУКТУР – НАНООБЪЕМОВ	221

79	<i>Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Грозеску Л.Ю., Подольская А.О.</i> МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ХЕМОСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА	223
80	<i>Хохлачев С.П., Самонин В.В.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БЛОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ	225
81	<i>Монхороева Л.М., Филатова Е.Г., Зелинская Е.В.</i> АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ	228
82	<i>Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Мочалов Ю.С., Суханов Л.П., Сальникова О.Ю., Дубко А.И.</i> УЛАВЛИВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА КЕРАМИЧЕСКИМИ ВЫСОКОПОРИСТЫМИ БЛОЧНО- ЯЧЕИСТЫМИ КОНТАКТНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	229
83	<i>Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Обухов Е.О., Соколова А.Н.</i> КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ КОНТАКТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННО- КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА	231
84	<i>Раздобарин А.Е., Везенцев А.И., Труфанов Д.А.</i> АДСОРБЦИЯ КАТИОННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА ЛУЗГИ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА, АКТИВИРОВАННЫМИ ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ	233
85	<i>Баранникова К.А., Филиппов Д.В., Ващурин А.С.</i> КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ Co-ZIF	236
86	<i>Яковлева А.А., Филёва Т.С., Штельмах С.И.</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИДОННЫХ ОСАДКОВ В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НЕФТЕПРОДУКТАМИ (НА ПРИМЕРЕ ПРИБРЕЖНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ)	238
87	<i>Бабкин М.Ю., Захаров О.В., Филиппов Д.В.</i> СОРБЦИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОАГУЛЯНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	241
88	<i>Цветнов М.А., Моргун Н.П., Кондриков Н.Б.</i> ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ ФЕНОЛОВ АДСОРБЕНТОМ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА	242

89	<u>Кушнарева О.П., Каныгина О.Н.</u> СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА НА ПРИРОДНЫХ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИНАХ В УСЛОВИЯХ СВЧ-ОБРАБОТКИ	245
90	<u>Федосов С.А.</u> РЕШЕНИЯ BSD INSTRUMENT ДЛЯ АНАЛИЗА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ПОРИСТОСТИ, СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ, ХЕМОСОРБЦИИ, АДСОРБЦИИ ПАРОВ И ГАЗОВ, ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ, АНАЛИЗА СКВОЗНЫХ ПОР	247
	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	250
	СОДЕРЖАНИЕ	257

Научное издание

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

**К 125-ЛЕТИЮ РОССИЙСКОГО
ФИЗИКО-ХИМИКА Л.В. РАДУШКЕВИА**

СБОРНИК ТРУДОВ СИМПОЗИУМА

*Издано в авторской редакции и корректуре.
Подготовка материалов: Т.А. Кулькова*

Формат 60x90/16. Бумага офсетная.
Тираж 80 экз. Заказ № 1757.
Подписано в печать 15.04.2025 г.

Отпечатано в ИФХЭ РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
<https://adsorption.phyche.ac.ru>